炭化タンタルに関する研究

1989

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第59号

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

目　　次

1．研究概要及び構成 …… 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 …… 2

2．単結晶育成に関する研究 …… 4

2.1　はじめに …… 4
2.2　単結晶育成装置 …… 4
2.3　均一組成をもつ単結晶の育成原理 …… 5
2.4　単結晶の育成と評価 …… 6
2.5　単結晶育成時の蒸発現象の解析 …… 8
2.6　自己燃焼法の単結晶育成への利用 …… 10
2.7　不純物添加効果 …… 12
2.8　固相分解化合物へのFZ法の適用 …… 13

3．輸送現象と電子構造に関する研究 …… 18

3.1　はじめに …… 18
3.2　電気抵抗と炭素原子空孔散乱 …… 18
3.3　炭化物の超電導 …… 23
3.4　ドハース・ファンアルフェン効果 …… 24

4．表面フォノンに関する研究 …… 30

4.1　はじめに …… 30
4.2　EELS装置とエネルギー分散関係の測定 …… 31
4.3　遷移金属炭化物（100）面の表面フォノン …… 33
4.4　エネルギー分散関係と各モードの同定 …… 34

4.5　関連物質の表面フォノン ……39
4.6　気体の吸着 ……45

5．イオンと表面との相互作用に関する研究 ……49

5.1　はじめに ……49
5.2　He^+と固体表面との相互作用 ……50
5.3　ISSによる表面構造解析 ……55
5.4　イオンの非弾性散乱 ……62

6．表面処理炭化物フィールドエミッターに関する研究……67

6.1　はじめに ……67
6.2　電界電子放射特性の評価 ……67
6.3　表面処理効果 ……68
6.4　表面処理NbC〈110〉チップの電流安定性 ……73

7．残された問題と将来の展望 ……76

8．研究成果……77

8.1　研究発表 ……77
8.2　試料提供 ……80
8.3　特許出願 ……81
8.4　受賞 ……82

1．研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は，第12研究グループが昭和59年4月から平成元年3月までに行った炭化タンタル（TaC）に関する研究の成果をまとめたものである。遷移金属炭化物は3,000°C以上の融点をもつ高融点化合物であるが，本研究は，従来殆ど研究されてこなかった“単結晶”に焦点を合わせて基礎研究を行ったものである。すなわち，TaCをはじめとするVa族炭化物を主要対象として，一部IVa，VIa族炭化物も含めて，単結晶育成，バルクの電子構造，輸送現象などの物性，表面の原子構造，表面フォノン，イオンと表面との相互作用，さらには炭化物の新しい応用をめざして電界電子放射特性等を調べたものである。本報告書が進展途上の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TMC（TMはIVa，Va，VIa族遷移金属元素）は，3,000°C以上の融点をもつ高融点化合物である。しかもTaCxは$x \fallingdotseq 0.85$近傍で物質中最も融点が高く，4,000°C近い値をとる。炭化物は硬度が大きく，しかも電気や熱の良導体であり，仕事関数が3～4 eVと比較的低い割にはイオン衝撃に強く安定な化合物である。このような性質は，応用的には，電界電子放射材料として有望であることを示す。Va族炭化物は，TiCなどのようなNaCl型構造をとるIVa族炭化物に比べると複雑である。TaCxは$0.71 < x < 0.99$の組成領域でNaCl型構造が安定であるが，VCx（$0.71 < x < 0.875$）については，炭素原子空孔が秩序化してV_8C_7，V_6C_5の各相が出現する。NbCxはTaCxとVCxの中間の性質をもち，高温側ではNaCl型構造であるが，900°C以下で長時間アニールすることにより炭素原子空孔が秩序化したNb_6C_5相が出現することが報告されている。

本研究グループは，Va族炭化物および関連高融点化合物について，単結晶育成，バルクの物性と電子構造，表面物性，イオンと表面との相互作用，電界電子放射特性に関する研究を行った。単結晶育成の研究では，ゾーンレベリング・フローティングゾーン法を採用して，TaC等炭化物の組成制御および良質単結晶の育成を可能にした。単結晶育成時の蒸発現象を解析することにより，蒸発の抑制および組成制御に関して有益な情報が得られた。また，自己燃焼法で合成した焼結棒を用いることにより，単結晶の高純度化を達成するとともに結晶育成条件の最適化を行った。さらには，フローティングゾーン法を固相分解化合物へも適用できることを実証した。

炭化物の輸送現象・電子構造の研究では，炭素原子空孔による電子散乱に着目して，電気抵抗と超電導転移温度（Tc）の測定を行った。炭素原子空孔がふえると，電気抵抗は主としてノルドハイム則にしたがい大きくなり，その温度変化はNbCxの場合，$d\rho/dT = -35\,[n\Omega cm/K] \times x$にしたがって小さくなることを詳細な実験結果から明らかにした。NbCx，TaCx各単結晶のTcは炭素原子空孔が増えると急激に低下した。この変化は主として電子―フォノン相互作用の減少で説明できる。原子空孔の導入はフェルミエネルギーを変化（増加）させるだけでなく，電子状態，電子―フォノン相互作用等の変化等をもひきおこすことが分った。

高分解能電子エネルギー損失分光装置を新たに開発した。この装置を用いて，TaC（100）面について微視的光学表面フォノンをはじめて検出することに成功した。本手法は，2次元ブリルアン帯の全域にわたって表面フォノンの分散関係を測定できる有力な手法であることをVa，IVa族炭化物について実証し，また分散関係を解析することにより，固体表面の格子はソフト化するだけでなく，場合によっては格子緩和などによりハード化することも明らかになった。

10eVから10keVの低速イオンと固体表面との相互作用の研究を行った。低速イオンは表面電子に比べて充分遅いため，イオン散乱の過程で起こ

る電子遷移（表面価電子励起や電子交換）が極めて重要である。本研究の結果，He^+イオンの固体表面で中性化は主にAuger過程によりおこることと，散乱イオンの中には中性化された後に再びイオン化される過程の存在することを見出し，そのメカニズムを解明した。一方，この再イオン化現象は，イオン散乱分光法による表面構造解析の定量化において極めて重要であることを見出した。

炭化物フイールドエミッターの研究では，NbC〈110〉フィールドエミッターが，チップの表面処理により再現性良く放射電流の安定化をおこすことを見いだした。NbC〈110〉チップの表面処理は導入ガス中でのチップ加熱（950～1,000°C）と全放射電流20μA，1時間の電子放射の2段階操作からなる。エチレンと酸素の2種類のガスを用いた2段表面処理を施すことにより通常の超高真空（10^{-8}Pa）下で約10μAを安定に放射させることができる。電流安定性は，短時間電流変動が±0.1%以下，電流減衰率は0.1%/hr以下と極めて優れた特性を示す。

本研究の推進に際し，客員研究官の河合七雄，柴田幸男，土井良彦，青野正和の各先生方をはじめ所内外の多くの方々から御指導，御協力をいただいた。ここにあらためて厚く御礼申し上げる。

1.3　研究グループ構成員

炭化タンタル（TaC）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　　昭和59年4月発足

総合研究官　石　沢　芳　夫
（昭和59年4月～平成元年3月）

主任研究官　田　中　高　穂
（昭和59年4月～平成元年3月）

青　野　正　和
（昭和59年4月～昭和61年3月）

大　島　忠　平
（昭和59年4月～平成元年3月）

大　谷　茂　樹
（昭和59年4月～平成元年3月）

研　究　員　左右田　龍太郎
（昭和59年4月～平成元年3月）

相　沢　　俊
（昭和61年4月～平成元年3月）

客員研究官　河　合　七　雄
（昭和59年4月～平成元年3月）

柴　田　幸　男
（昭和59年4月～昭和61年3月）

土　井　良　彦
（昭和59年4月～昭和61年3月）

青　野　正　和
（昭和61年5月～平成元年3月）

1.4　高融点化合物研究会

所内外の研究者の参加を得て，研究討論会及び講演会を開催した。議題及び出席者は次の通りである。

1.5　執筆分担

1	石沢，	4.5～4.6	相沢，
2.1～2.7	大谷，	5	左右田，
2.8	田中，	6	石沢，
3.1～3.3	石沢，	7	石沢，
3.4	田中，	8	石沢，
4.1～4.4	大島		

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	昭和59年5月24日	プラズマと表面との相互作用	E. Taglauer (マックスプランクプラズマ物理研，西独)
2	59年9月14日	Si (111) 表面上の超薄金属膜の諸性質の高分解能電子エネルギー損失分光法による研究	J. E. Demuth(IBMワトソン研究所，米国)
3	59年12月14日	Ti（C，N）固容体の合成と物性	土井良彦（住友電工） 土居　陽（住友電工）
4	60年5月31日	低速イオン散乱とその表面解析への適用	R. J. McDonald（ニューキャッスル大，オーストラリア）
5	60年6月5日	イオン散乱分光法による無機化合物の表面研究	河合七雄（阪大産研） 中松博英（阪大産研）
6	60年9月27日	走査型トンネル顕微鏡の現況と第32回フィールドエミッションシンポジウム報告	安　達　　洋 (室蘭工大)
7	60年10月7日	電界放射顕微鏡による触媒作用と炭化チタンフィールドエミッターの電子放射特性	石　塚　和　彦 (北大触媒研)
8	60年10月30日	Ion Bombardment Induced Surface Modifications in Plasma Etching Processes	T. M. Mayer (ノースカロライナ大，米国)
9	61年2月24日	Crystal Chenistry and Some Properlies of Boron-rich Borides and Carbides	T. Lundstrom (ウプサラ大，スエーデン)
10	61年6月11日	伝導性ポイマーの電子状態 —電子エネルギー損失分光研究—	J. Fink (カールスルーエ原子核センター，西独)
11	61年10月8日	走査型トンネル顕微鏡国際会議と第33回国際フィールドエミッションシンポジウム報告	西　川　　治 (東工大)
12	61年11月7日	光CVD法による無機材料の合成	河合七雄（阪大産研）
13	62年5月18日	イオン散乱分光法による表面構造解析	R. S. Williams (カリフォルニア大，米国)
14	62年6月13日	グラファイトの表面フォノン分散関係の実験的研究	田沼静一（群馬大工） 住吉義博（群馬大工） 岡部勝也（群馬大工）
15	62年7月23日	固体表面への超微粒子及びクラスターの生成と成長	呉　　全　徳 (北京大学，中国)
16	63年7月21日	真空マイクロエレクトロニクスの現状	横　尾　邦　義 (東北大通研)
17	平成元年1月27日	低エネルギーイオン散乱による表面解析	B. King (ニューキャッスル大，オーストラリア)
18	元年3月20日	Surface Reconstrunction induced by the Singular-Scattering of an incident bulk phonon	J. Szeftel (サックレー原子力研究所，フランス)

2．単結晶育成に関する研究

2.1　はじめに

高周波誘導加熱フローティング・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大型単結晶育成に適している。特に，高圧雰囲気下での育成が可能なため蒸発を抑えることができ，化合物の場合に最適である。我々は，この方法により，物質中最高の融点（3,983°C）[1]をもつTaC単結晶[2]と，高温での育成における蒸発等の現象解析のためTiC[3-9]，VC[5]，各単結晶を育成した。

これら炭化物は，NaC*l*型の結晶構造をもち，炭素欠陥よりなる広い不安比組成領域をもっている。たとえば，TaC_xには，x＝0.75～0.99の不定比領域がある。この組成領域内で各性質が大きく変化するため，炭化物単結晶を材料として考える場合，均一な目的組成をもつ単結晶の育成が不可欠となる。そのため，我々が数年前開発したm-ZL法[10]を用いて，炭化物単結晶を育成した。この方法の原理は簡単に（2.3）に記述した。以下に，本章で述べる研究成果を箇条書きにする。

1)　FZ法において問題となっていた高周波発振機の出力変動を安定化装置の開発により解決した。[11]（2.2）
2)　物質中最高融点をもつTaCの単結晶育成を通じて，4,000°C近くまで安定に加熱できるように育成技術を向上させた。（2.4）[2]
3)　育成温度が高い場合問題となる蒸発や熱の流れの解析を行ない，それらを制御することにより，全組成領域にわたりTiC単結晶を育成した。（2.5，2.6）[3-5]
4)　出発物質の不純物の問題を自己燃焼法を利用することにより解決した。（2.6）[6-8]
5)　又，逆に，積極的に不純物を添加することにより，結晶性が向上することを見い出し，最適育成条件を調べた。（2.7）[9]

2.8節では，TiCやTaCのようなVaの族炭化物とは異なり，昇温してゆくと固相の状態で分解してしまい，従来FZ法では不可能であったVIa族炭化物WCの単結晶を，*B*を添加することにより成功したので報告する。[12]

2.2　単結晶育成装置

図2.1に，単結晶育成装置の概略図を示す。被線内は，雰囲気を100気圧まで加圧可能な育成炉と200KHz，40KWの高周波発振機である。これらについては，前回の報告書（無機材研研究報告書40号）に詳しく述べているので参照されたい。ここでは，新しく開発した出力安定化装置について述べる。

FZ法による単結晶育成では，高周波発振機を手動の状態で使用してきた。手動状態では，育成中の融帯形状変化による加熱電力の変化を小さくする作用があるからである。たとえば，融帯が細くなった場合，融帯とワークコイル間のインピーダンスが小さくなり高周波電流が増加する。この増加することで，悪くなった加熱効率を補償するように働くからである。しかしながら，手動状態では発振機の出力安定性が悪く，育成中融帯が不安定になり，時には，融帯が突然固化したり落下する事態となり単結晶育成が不可能になることもあった。このような融帯が不安定になった部分からサブグレインが発生するなど結晶性の低下を招くことが多く，この障害を除くため，FZ用の出力安定化装置を考案した。

本装置は陽極電圧を設定値に保つ方式の出力安定化装置である。既存の高周波発振機（最大出力40kW，200kHz）に設置した時の概略を図2.1に示す。陽極電圧を安定化さすために，陽極電圧をデジタルボルトメーターにより測定し，その測定結果をコンピューターが判断し高周波発振機の電力制御部へフィードバックさせている。又，発振機自体の出力安定性を高めるため，発振管のフィラメント電圧（8V）を，交流定電圧電源（容量2kVA）を用い，0.1%以下の変動に抑えた。

高周波発振機の出力安定性は，Mo棒を融点以下（約2,300°C）で加熱し，電源電圧の変動に対す

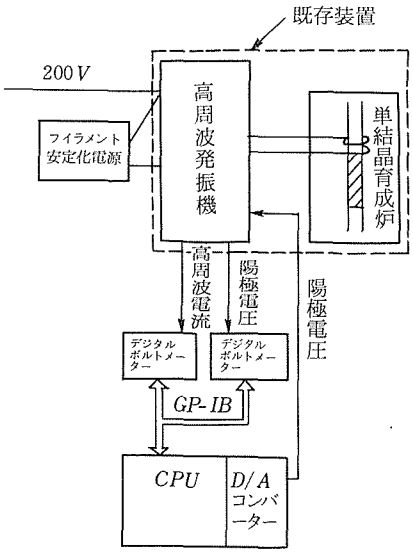


図2.1　単結晶育成装置

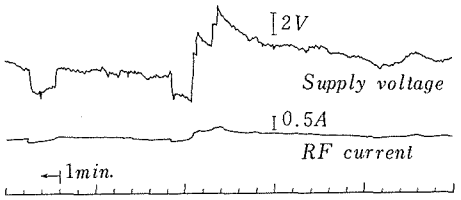


図2.2　電源電圧の変動と出力安定性（設置前）

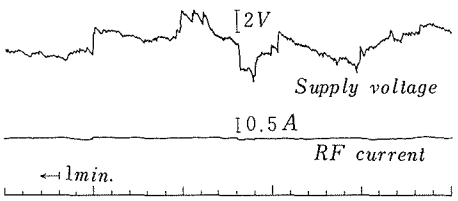


図2.3　電源電圧の変動と出力安定性（設置後）

る高周波電流の安定性を調べた。加熱条件は，陽極電圧5kV，高周波電流180Aであった。この加熱条件は炭化物の中では最も融点の低いVC単結晶（2,648℃）の育成条件に近いものである。

図2.2に，本装置を設置する前の，高周波発振機の安定性を示している。電源電圧の変動8V（4%）に対して，高周波電流が0.5A変動した。安定性は，0.3%（=0.5A/180A）である。このような数Vの電源電圧の変動は，無機材研において昼間数回以上不定期に入っている。一方，開発した安定化装置設置後の高周波電流の変動は，図2.3に示すように，±0.05A以下に抑えることができた。もとの発振機の状態（図2.2）に比べ，安定性を一桁高くすることができた。この0.05A程度の高周波電流の変動は，実際の単結晶育成時の変動に比べ，1/3程度で全く問題とならないレベルである。又，この安定化装置の安定性は高周波電流そのものを制御する従来の安定化装置の安定性（0.1%）と比較しても，遜色のないものである。

実際に，本装置を用いて，炭化物単結晶を育成したが，電源電圧の変動による加熱電力の調整が必要なく，育成された単結晶の品質も良く，当初の目的は達成された。

2.3　均一組成をもつ単結晶の育成原理

—Modified-Zone Leveling法（m-ZL法）—

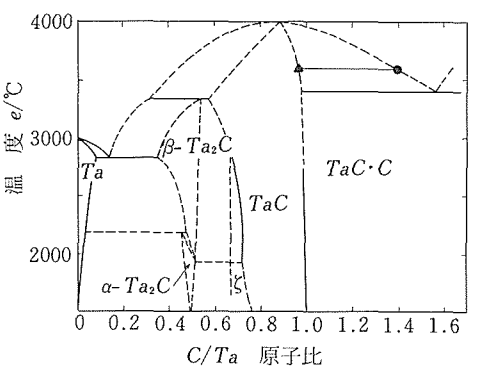


図2.4　*TaC*の相図と育成原理（▲—目的結晶組成，●—共存液相組成）

m-ZL法は，前回の報告に述べたように，IVa族Va族炭化物単結晶育成のため開発した方法である。この方法により，組成均一な大型のTaC単結晶の育成がはじめて可能となった。この原理を，後述する$TaC_{0.95}$単結晶の育成を例として，説明する。$TaC_{0.95}$単結晶を育成するには，図2.4の相図よりわかるように，育成中の融帯組成を$TaC_{0.95}$（▲）と共存する液相組成（C/Ta=1.4）（●）に保つ必要がある。初期融帯形成時からその液相組成とするため，上下の焼結棒の間に必要量の黒鉛円盤を挟み，その部分を溶解することにより，初

表2.1　結晶棒各部組成（T.C., F.C., C.C.＝全炭素，遊離炭素，結合炭素，Cry-I,-M,-F＝結晶棒始端部，中央部，終端部，M＝融帯，S′＝融帯直上の供給棒　S＝供給焼結棒

	T.C. wt%	F.C. wt%	C.C. wt%	Nb/Ta	COMPOSITION FROM T.C.
Cry-I	5.94	0.00	5.94	0.012	$Ta_{0.988}Nb_{0.012}C_{0.946}$
Cry-M	5.97	0.00	5.97	0.013	$Ta_{0.987}Nb_{0.013}C_{0.951}$
Cry-F	6.00	0.00	6.00	0.014	$Ta_{0.986}Nb_{0.014}C_{0.955}$
M	8.38			0.017	$Ta_{0.983}Nb_{0.017}C_{1.37}$
S'	7.70			0.014	$Ta_{0.986}Nb_{0.014}C_{1.25}$
S	8.53			0.014	$Ta_{0.986}Nb_{0.014}C_{1.40}$

期融帯を形成する。さらに，TaCのような高融点物質では蒸発による融帯の組成変化がおこるため，その変化を打ち消すように供給焼結棒の組成を制御する必要がある。この場合，蒸発による組成変化は育成条件に依存するため，予備実験の結果より決めている(C/Ta＝1.4)。この育成方法は、育成原理からもわかるように，安定な融帯移動が可能になってはじめて適用できる方法である。さもなくば，育成中融帯幅（＝体積）の変化により融帯組成が変化し，組成均一な結晶が得られないからである。この方法の大きな特長は，初期融帯が形成時から液相組成となるため，通常のFZ法に比べ低い温度において形成することである。図2.4では，400度低い3,600°Cにおいて初期融帯が形成している。そのため初期融帯形成に要する加熱電力が融帯温度の約3乗に比例するため約40%下がり，その分形成が容易であった。初期融帯の形成は，m-ZL法を用いなければ，焼結棒の密度が低い場合特に困難で，高融点物質の単結晶育成では最初に必ずぶつかる問題であった。m-ZL法のこの利点のため，TaC単結晶がはじめて常に育成できるようになった。第2の利点として，育成中融帯組成が一定なため育成温度が変化せず，加熱電力の制御がほとんど必要なく安定に単結晶が育成されることである。

これらの特長のため，m-ZL法は，高融点物質の単結晶育成に欠かせないものである。外にも，物質中最高の融点をもつ*HfC*（3,928°C）[13]の組成均一な大型単結晶が，この方法を適用することにより，はじめて育成されている。さらに，この方法は，後述するように，融帯組成が一定に保たれるため2千数百度以上の融液からの蒸発組成や蒸発速度の測定にも，[4,5]利用されている。

2.4　単結晶の育成と評価

2.4.1　育　成　法

市販のTaC粉末（粒度＜2μ，Nb：0.8wt%）に，数wt%の分光分析用黒鉛粉末を加え原料粉末とした。それに，結合剤として樟脳を少量加え，よく混合後，冷間型押しにより1×1×20cm³の角柱に成形した。その後静水圧加圧を行なった。それを円柱形に成形し，真空中，約2,300°Cで焼結した。焼結体でのTaCの占める体積は，多量の炭素添加のため，40～60%であった。結晶育成は，10気圧ヘリウム雰囲気下，3巻2段のコイル（内径16mm）を使用し，行なった。融帯移動は焼結棒を下方に移動する事により，供給棒側のみ毎分10回転させながら，1.5cm/hの速度で行なった。育成時の消費電力は，融帯の組成に依存して，29～33kWであった。

2.4.2　単結晶評価

育成した$TaC_{0.95}$単結晶棒各部の分析結果を表2.1に示す。結晶には全く遊離炭素は存在せず，組成は，始端部から終端部にかけC/Ta＝0.946，0.951，0.955と，一定であった。供給棒組成（C/Ta＝1.40）との比較から，融帯移動により，多量の炭素が失われている事，さらに，融帯に溶け込む直前の供給棒（S′）の組成（C/Ta＝1.25）から，添加された炭素が融帯に溶け込むまでに，半分程，昇華している事がわかる。これらの事は，この温度領域において，炭素が一気圧近い蒸気圧を持つためである。

TaC単結晶中の酸素・窒素不純物量は，表2.2に示すように，それぞれ160ppmと260ppmであった。これら不純物は，焼結棒との比較から，融帯移動により変化していないことがわかる。IVa族炭化物の場合，融帯移動により減少するのと対照

的である。この差は，育成時蒸発したTaCがIVa族炭化物程，雰囲気ガスを純化する作用が小さいことから生じると思われる。

表2．3に，単結晶，出発物，焼結棒，蒸発物中の金属不純物量を示している。融帯移動時，0.3%のTaCが蒸発することから，不[illegible]に蒸発で除去された場合蒸発物中の[illegible]棒中の不純物量の比が，～350の値[illegible]ある。表2．3の蒸発物と焼結棒の不純物強度比から，Nbを除いた不純物は蒸発により精製されている。それ故，高純度なTaC単結晶を得るには，Nb不純物を含まない原料を選ぶ必要がある。

表2．4に，TaC単結晶のNb含有量，密度，格子定数を示す。これらより，炭素サイトのみに欠陥を仮定して，得られる組成と，分析結果が誤差の範囲で一致している。このことより，TaCの不定比性は炭素欠陥より生じることが確認できた。又，既に報告されている格子定数の組成関係式（C/Ta＝－25.641＋5.9757a）を用いて格子定数から得られる組成が，分析結果と一致した。このことより，上記関係式を用いて組成が決められるこ[illegible]を確認した。

図2．5(a)に$TaC_{0.95}$単結晶の外観を示す。大きさは直径1cm長さ3.5cmである。色は黄金色である。この色は組成に依存していて，炭素欠陥が多い程色が薄く，表2．4に示した最高融点（3,980°C）の$TaC_{0.867}$単結晶ではほとんど銀白色であった。単結晶棒表面は滑らかではないが，これは，融帯からの激しい蒸発と，融帯直上の焼結棒表面からの炭素蒸発のためである。前者は，ワークコイルに付着した蒸発物と融帯との接触という問題をひきおこした。又，後者は，焼結棒表面が溶けずに融帯に入ってゆく問題をおこした。そのため，スムーズな融帯移動が行なえなかったためである。しか

表2．2　酸素・窒素不純物

	酸素 (wt%)	窒素 (wt%)
焼結棒	0.023	0.022
単結晶	0.016	0.026

表2．3　$TaC_{0.95}$結晶，出発物質，焼結棒，蒸発物中の不純物（螢光X線によるピーク値）

	結晶	出発物質	焼結棒	蒸発物	強度比（蒸発物/焼結棒）
Ti Kα	—	—	—	48	＞ 96
Cr Kβ	—	—	—	120	＞240
Mn Kα	—	—	—	124	＞248
Fe Kβ	—	2.5	—	250	＞500
Co Kβ	—	1	—	58	＞116
Ni Kα	—	1	—	36	＞ 72
Nb Kα	27	27	27	108	4

A dash means less than 0.5.

表2．4　分析，密度，格子定数から得られる組成（dは密度，aは格子定数を示す。）

Analytical composition	Composition from d and a	d (kg/m³)	a (nm)	Composition from a
Cry-I 0.946 (Nb/Ta(Nb)＝0.012)	0.937	14421	0.44485	0.940
Cry-M 0.951 (Nb/Ta(Nb)＝0.013)	0.939	14414	0.4449	0.945
Cry-F 0.955 (Nb/Ta(Nb)＝0.014)	0.951	14408	0.4450	0.950
Cry 0.867 (Nb/Ta(Nb)＝0.003)	0.879	14529	0.4437	0.870

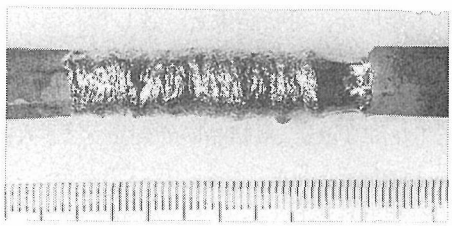
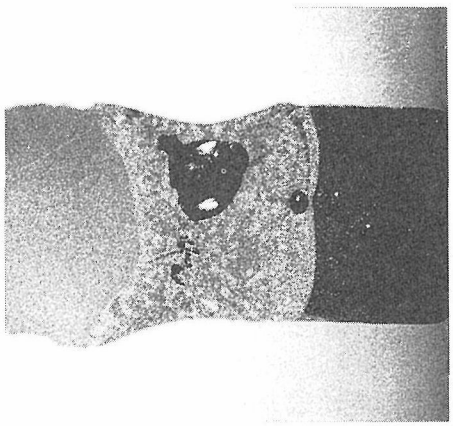


図2.5　(a)　$TaC_{0.95}$単結晶，



(b)　断面

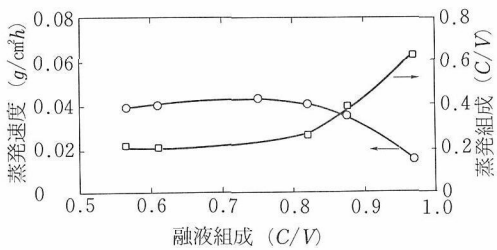


図2.6　VC融液からの蒸発速度（○）と蒸発組成（□）。雰囲気は9気圧ヘリウム

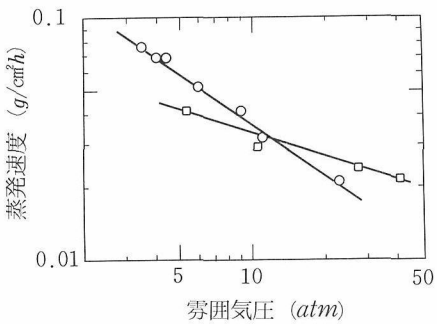


図2.7　$VC_{0.72}$融液からの蒸発速度の雰囲気圧依存性（○—ヘリウム，□—アルゴン）

しながら，図2.5(b)に示す単結晶断面からわかるように，良質の単結晶となっていた。

2.5　単結晶育成時の蒸発現象の解析

FZ法による高融点化合物の単結晶は，融帯からの蒸発を抑えるため，高圧の不活性雰囲気ガス中で育成されている。その蒸発抑制効果についてはHaggertyらのみが報告していた。[14]それによれば，強制対抗モデルを用い蒸発速度は雰囲気圧の0.5乗に反比例すると結論づけているが，それを実証する実験データがないのが実情であった。

我々は，試料として比較的高い蒸気圧をもち融帯移動の容易なVCとTiCを選び，測定中融帯の組成を一定に保つm-ZL法を用いて，蒸発速度の測定を行なった。そして，実際の系に近い自然対流モデルを用い，雰囲気圧の蒸発抑制効果の説明を行った。

—実験及び測定結果—

測定は，3.5から40気圧のヘリウムとアルゴン雰囲気中で，*VC*と*TiC*の単結晶を育成する手順で行なった。唯，蒸発速度を測定するのが目的のため，内径の大きいワークコイル（20mmϕ）を使用し，付着する蒸発物を少なくした。融帯の移動速度は，移動容易な0.5～1.0cm/hとした。試料の付法は，長さ20cm，直径1cmであった。融帯移動後，固化した融帯と炉内壁に付着した蒸発物の分析並びに結晶棒の重量減少から，融液組成に対する蒸発組成並びに蒸発速度の関係を求めた。

図2.6は，ヘリウム雰囲気9気圧におけるVC融液からの蒸発速度と蒸発組成を示す。蒸発物中の*V*成分は常に88wt%以上（C/V＜0.61）であり，*V*の蒸発が蒸発速度を決めている。蒸発速度が融液組成0.7～0.75でなだらかな極大を示すため，この組成を用いて蒸発速度を測定した。結果を図2.7に示す。蒸発速度はヘリウム雰囲気圧（*P*）の0.70乗に、アルゴン雰囲気圧の0.33乗に反比例した。又，13気圧以上の雰囲気で，大きな拡散係数

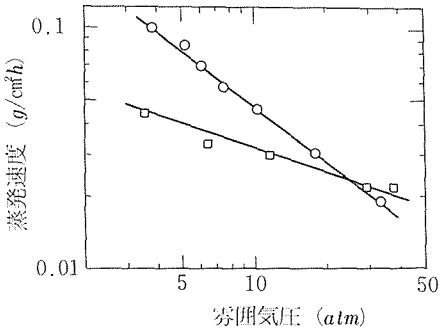


図2.8　$TiC_{1.30}$融液からの蒸発速度の雰囲気圧依存性（○—ヘリウム，□—アルゴン）

表2.5

K	物質伝達率
C	蒸発種濃度
h	熱伝達率
T	雰囲気ガス温度
Gr(=	$L^3g\rho(\rho a-\rho s)/\mu^2$)
	グラスホフ数
L	試料の長さ
g	重力加速度
μ	平均粘土
Pr	プラントル数
Sc	シュミット数
k	熱伝導率
d	試料の直径

添字 s は試料表面，a は雰囲気ガスにおける値を示す。

をもつヘリウムがアルゴンより大きな蒸発抑制効果を示した。

TiCについて同様の実験を行なった。結果を図2.8に示す。蒸発速度は，ヘリウム中で$P^{-0.75}$に，アルゴン中で$P^{-0.33}$に比例した。さらに，24気圧以上の雰囲気でヘリウムがより大きな蒸発抑制効果を示した。このように，*VC*の結果に一致した。

—議論—

蒸発速度の雰囲気圧依存性を均一温度をもつ垂直平板の場合に基づいて考えた。蒸発種は金属のみとした。炉内では強制的な流れはなく，物質伝達は試料加熱による自然対流に依っている。ヘリウムとアルゴン10気圧におけるRa数（=Gr・Pr）（表2.5参照）がそれぞれ10^7と10^9となり，前者での対流が層流域に，後者では乱流域にあるものと思われる。

蒸発種が融液表面近くに境界層を形成すると考えれば，蒸発速度（J）は$J=K$（Cs−Ca）と表わせる。同様に，熱の伝達（q）は$q=h$（Ts−Ta）と表わせる。乱流（アルゴン）の場合，熱と物質の伝達に関し，次の関係式が得られる。[15]

$$\frac{hL}{k}=0.1(Gr\cdot Pr)^{0.33},\quad \frac{KL}{D}=0.1(Gr\cdot Sc)^{0.33}$$

ここで，雰囲気圧（P）に依存する変数として，拡散係数（D）と密度（ρ，ρa，ρs）がある。前者はPに反比例し，後者は比例する。よって，上式は，蒸発速度（即ちK）が$P^{-0.33}$に反比例することを示し，実験結果に一致する。一方，対流が層流（ヘリウム）の場合，この系では円柱試料のため誤差が大きくなることが知られている。よって，試料形状を円柱とすれば，次の関係式が得られる。[15]

$$\frac{hd}{k}=1.37(Gr_d\cdot Pr\cdot d/L)^{0.16},$$

$$\frac{Kd}{D}=1.37(Gr_d\cdot Sc\cdot d/L)^{0.16}$$

ここで，Gr_dはGrのLにdを代入したことを示す。上式は，蒸発速度が$P^{-0.68}$に比例することを示し，実験結果と一致する。

図2.7，図2.8において，低い雰囲気圧（10気圧以下）では，アルゴン中での蒸発速度が低くなっている。これはアルゴン中での蒸発種の拡散係数が低いためである。よってこの圧力域で蒸発を抑えるためには分子量の大きい雰囲気ガスを選ぶ必要がある。一方，高い雰囲気圧領域（20気圧以上）では，ヘリウムの方が蒸発抑制効果が大きくなる。これは，乱流域にあるアルゴン雰囲気での対流が激しく，境界層の厚さが薄くなったため蒸発抑制効果が小さくなったためである。又，試料表面に形成される境界層が薄くなるため試料を平面とみなすことができ，乱流域では平板モデルを用いることができた。

以上の議論は，雰囲気ガスによる蒸発そのものを抑制する指針を示すものであるが，実際に単結晶を育成する場合，支障の生じない範囲で，育成速度を高くするなり，融帯幅を短かくするなりして，相対的に蒸発を抑えることも大切である。これらを考慮することにより，かなり蒸発の激しい結晶でも育成が可能となる。Ti蒸発の激しい，炭

素含量の少ないTiC単結晶の育成も，上記の事を考慮することにより，はじめて可能となった一例である。[3)]

2.6　自己燃焼法の単結晶育成への利用

高融点物質の単結晶を育成する場合，不純物は蒸発により精製されるため，蒸気圧の低い不純物が問題となる。IVa族Va族炭化物では，市販原料を出発物質として用いた場合，W不純物などが問題となる。ここではTiCを例にとり，そのW不純物を除くため，Ti金属と炭素の直接反応（自己燃焼反応）によるTiCの合成と，その時発生する多量の反応熱を利用して原料焼結棒の作製を同時に行なった。その焼結棒から，先に述べた同じ方法により高純度TiC単結晶の育成を試みた。さらに，従来の結晶育成との比較を行なった。

—実験—

Ti金属粉（350メッシ）と脱ガスしたカーボンブラックを所定比（C/Ti＝0.99）に混合後ラバー袋に充め円柱に成形した。それを室温において静水圧加圧（900気圧）を行なった。得られた圧粉体を黒鉛サセプターに納め，その一端を真空中で1,300°Cのヒーター内へ入れ自己燃焼反応を行せ，TiCの合成と供給焼結棒の作製を行なった。

得られた焼結棒は，直径9㎜，長さ17㎝，密度43%であった。それをADL社製単結晶育成炉（200kHz，40kW）にセットし，8気圧のヘリウム雰囲気下，3巻2段のワークコイルを使用し，融帯移動を行なった。

—結果及び考察—

供給焼結棒の作製において重要な，組成制御，高純度化，形状制御等が，自己燃焼法において可能であることを確認した後，$TiC_{0.96}$単結晶をm-ZL法により育成した。C/Ti＝0.98組成の供給焼結棒を炉の上部軸に，下部軸に〈100〉種結晶をセットし，両者の間に初期融帯形成用炭素円板を挟んだ。初期融帯は，焼結棒の密度が低く過ぎるため（43%），種結晶と炭素円板を溶かすことにより形成した。育成速度は1.5㎝/hで，供給焼結棒はその低密度を補うため3.5㎝/hで融帯へ送り込んだ。

育成した単結晶を図2.9に示す。直径15㎜，長さ6㎝である。組成（C/Ti）は成長方向に，0.946，0.956，0.958で，1%以内で均一な目的組成をもっていた。結晶終端部の断面（100）を図2.10に示す。良質の単結晶が育成されていることがわかる。

単結晶中の不純物として，酸素は検出されず（＜20ppm），窒素は30ppmであった。金属不純物は螢光X線で検出されなかった。一方，市販のTiC粉末より育成した単結晶では，最も純度の良いものでも，300ppmの窒素，500ppmのタングステンが含まれていた。よって，自己燃焼法により単結晶の純度を一桁以上，上げることができた。

従来，タングステン不純物を含む焼結棒からの育成では，自発核が大きく成長せず，単結晶化しないという問題や，たとえ単結晶となっても，突然の核発生による多結晶化の問題があった。今回，自己燃焼法により，これら問題を完全に解決することができた。図2.11に，自発核発生により育成した結晶棒の始端部の縦断面を示す。タングステンを含まない場合，発生核数が少なく，各々が大きい．融帯移動により中央のグレインが成長し，周辺部のは外へ押し出されている単結晶化が容易であることを示している。

次に，自己燃焼焼結棒の特徴である低密度と加熱電力（陽極ロス）の関係を調べた。結果を図2.12に示す。実験はTiC単結晶（9ϕ，6㎝）2本を育

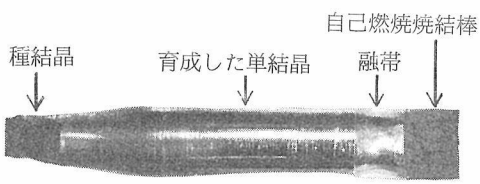


図2.9　TiC単結晶

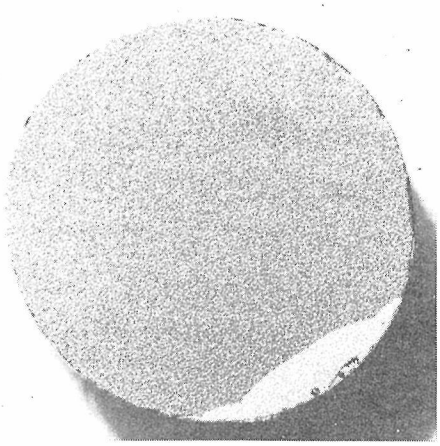


図2.10　$TiC_{1.96}$単結晶の断面

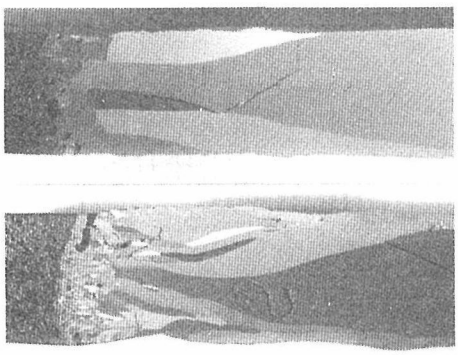


図2.11　単結晶始端部の縦断面。(上)w-free，(下)0.5wt% of W

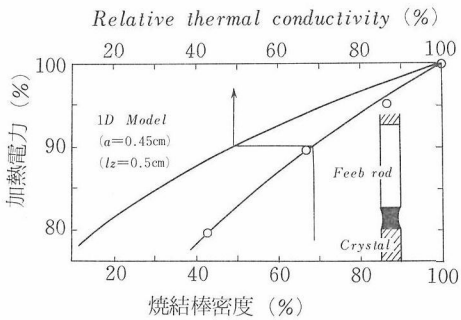


図2.12　焼結棒密度と加熱電力

成炉の上下軸に取り付け，それらの間に長さ数cmの焼結棒を挟み，m-ZL法により融帯移動を行なった。融帯が焼結棒部分を移動している時と，通過し終った時の加熱電力を比較した。供給焼結棒の密度が低い程，加熱電力がほぼ直線的に減少し，自己燃焼法により作製した低密度焼結棒は加熱電力の節約に有効であることがわかった。

さらに，図2.12の結果から，加えられた熱はすべて幅射により失われるとした一次元モデル[4]を用い，焼結棒と単結晶の放射率が同じと仮定し，焼結棒の熱伝導率を単結晶のと比較した。結果を図2.12に細い実線で示している。密度43%の自己燃焼焼結棒では，単結晶の1/6程度（18%）であることがわかった。

—育成条件の検討—

自己燃焼法を利用して，W不純物を除けば育成上の問題も解決し，広い条件での育成が可能となることがわかった。そのため，育成条件の結晶性への影響について調べた。

育成条件として，成長方位，ワークコイルの形状，回転等々あるが，育成速度と径晶径が結晶性に強い影響を与えたのでそれらについて詳しく調べた。

育成速度の影響を明確に示すため，比較的直径の大きい(12mmϕ)結晶の場合を図2.13に示す。育成速度を途中で2cm/hから0.5cm/hに変化させた時の縦断面を示す。速度依存性が顕著な太い結晶を用いた。2cm/hで育成した結晶の方が良質で，育成速度が0.5cm/hに変化する数mm手前より質の低下が見られる。これは，育成後大きな温度勾配(max 150°/mm）下を通過する結晶が大きな熱応力を受け，育成速度が遅い程，長時間熱応力を受け

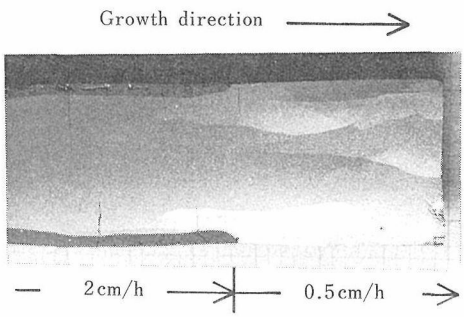


図2.13　結晶断面

るためと思われる。それ故今までW不純物による育成時の多結晶化をさけるため低速度（5mm/h）で育成していたが，最適育成速度はそれよりも速く，2cm/h付近にあることがわかった。この結果にもとづき，直径1cmの単結晶を育成し，(100)面エッチングパターンにおけるサブグレイン・バウンドリー密度を測定した結果850cm/cm²と，従来の結晶に比較して半減さすことができた。

結晶径の影響は，直径0.8，1.2，1.6cmの単結晶棒を〈100〉方位に育成して調べた。図2.14に，(100)横断面における中心部分のエッチングパターンを示す。半径が小さくなる程，急速にサブグレインバウンダリーが減少している。これは，直径が小さい程，育成後かかる熱応力が小さく短時間であるためと思われる。この結果より，ある大きさの単結晶が欲しい場合，大きい単結晶を育成して，良質の部分を切り出すのではなく，その大きさの単結晶を育成した方が良いことがわかった。

自己燃焼法を原料焼結棒の作製に利用することにより，単結晶の純度を一桁高く（>99.99%）することができた。又そのことにより，広い条件で

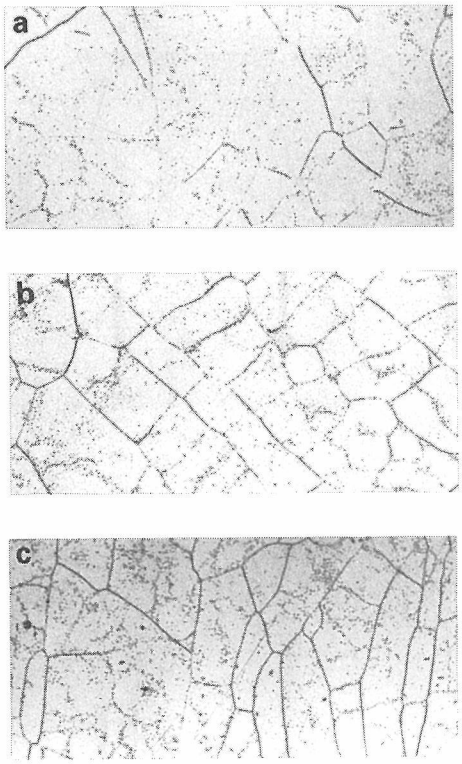


図2.14　(100) 面エッチングパターン。(a)直径0.8cm，(b)直径1.2cm，(c)直径1.6cm，写真のサイズは2×1㎟

の育成が可能となり，最適条件において，サブグレインバウンダリー密度を半減さすことができた。

2.7　不純物添加効果

タングステン（W）不純物は，TiC単結晶の育成を困難にすることを述べたが，その研究過程において，Wは，図2.15に示すように，結晶中のサブグレインバウンダリーを少なくすることを見い出した。ここでは，バウンダリー密度を最小にするため，育成条件との関係を調べた。

—実験—

結晶育成は，8気圧のヘリウム雰囲気下，下軸(単結晶側)のみ毎分6回転加え行なった。融帯移動開始時に多結晶化するのを防ぐため，種結晶としてWを含まない単結晶を用い，〈100〉方位に単結晶を成長させた。育成する単結晶組成は，m-ZL法を用い，C/Ti＝0.96に制御した。

エッチングパターンの観察は，放電加工機を用い単結晶から（100）面を切り出し，鏡面研磨の後，沸騰硫酸で10分間処理し，行なった。

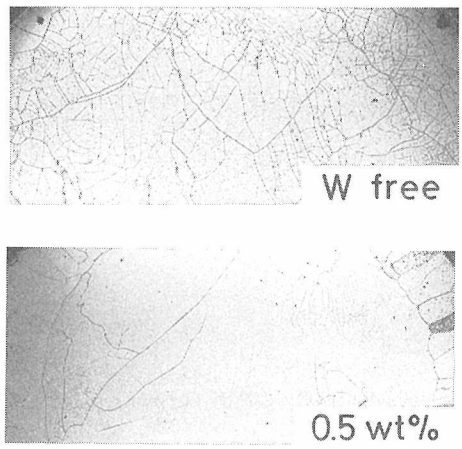


図2.15　TiC単結晶断面のエッチングパターン（⊢⊣ 0.6㎜

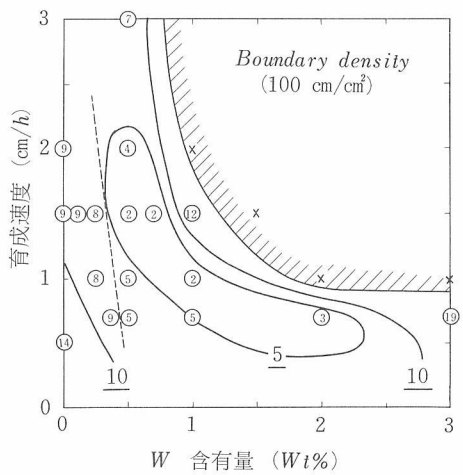


図2.16　サブグレイン・バウンダリー密度のW含有量と育成速度依存性

—結果及び考察—

図2.16に，バウンダリー密度のW含有量と育成速度依存性を示す。バウンダリー密度は，直径9㎜単結晶の横断面中心部分（4.5㎜ϕ）より求めた。×印は単結晶が育成できなかった場合を示す。○印は単結晶が育成できた場合を示し，その中の数字は，バウンダリー密度を100/cm単位で示している。W添加効果（図2.16，横軸）は，0.5wt%より少ないと小さいが，0.5wt%を越えると急激にバウンダリーが減少した。さらにWを添加すると増加する傾向にある。それ故，W添加量として，0.5～2wt%が最良であった。一方，育成速度(図

2.16，縦軸）の影響は，W添加効果程大きくないが，1～1.5cm/hが最良であった。結局，0.5～0.7wt%のWを含む焼結棒から，1～1.5cm/hの速度で単結晶を育成することが，最適であることがわかった。

図2.17に，最適条件（0.5wt%W，1.5cm/h，9 mmφ）で育成した単結晶の写真を示す。表面がスムースでゾーンパスが安定に行なわれたことを示している。単結晶の分析結果を表2.6に示す。始端部から終端部にかけて組成がC/Ti＝0.950，0.949，0.956と，成長方向に一定な目的組成となっている。又，Wも，結晶中に均一に分布していた。

このW不純物の分布を微視的に，EPMAを用いて調べた。結果を図18に示す。エッチピットがバウンダリーを形成することなく成長縞を形成して，固液界面形状を反映するように分布していた。その成長じまの間隔は，結晶が一回転する間に成長する長さ（42μm）に一致している。このピットが多く存在する部分でW含量が多くなっていた。このことは，成長速度の変動によりW不純物が不均一に分布し，その多い部分が，ピットをトラップしたため，バウンダリーが形成されなかったことを示している。

図2.16で示した最適条件（0.5wt%w，1.5cm/h）で単結晶を育成し，結晶径のバウンダリー密度への影響を調べた。結果を図2.19に示す。直径が9 mm以上では，急激にバウンダリー密度が増加した。

表2.6　分析値

Carbon (wt%)	(C/Ti)	W (wt%)
20.40	(1.02)	0.50
24.65	(1.31)	0.08
19.34	(0.956)	0.56
19.22	(0.949)	0.57
19.24	(0.950)	0.56

図2.17　TiC単結晶の外観

一方9 mm以下では，ほぼ一定の値であった。これは，半径が小さくなると，バウンダーが表面からの距離が近く，中心部分まで入ってくるためである。結局，9 mm以下の結晶において，バウンダリー密度が最小の200/cm^{-1}となった。この値は，前節で述べたW-freeの結晶に比較して1/4ある。又，従来，市販原料より育成していた結晶に比較して一桁近く小さい値である。

このように，W不純物を添加するバウンダリー密度が減少することを見い出したが，他にも，分配係数が1より大きい*Ta*，*Nb*，*Hf*などの添加により，同様の現象が見い出されている。

2.8　固相分解化合物へのFZ法の適用

2.8.1　WC単結晶の育成

炭化タングステン（WC）は高い硬度，耐摩耗性と他の遷移金属炭化物にはない靱性のゆえに超硬工具材料として最も広く使用されている。しかしそれ以上の機能性に関する研究は極めて乏しく，これはおもに単結晶育成の困難さに起因しており，大型良質単結晶の育成が期待されていた。WCは

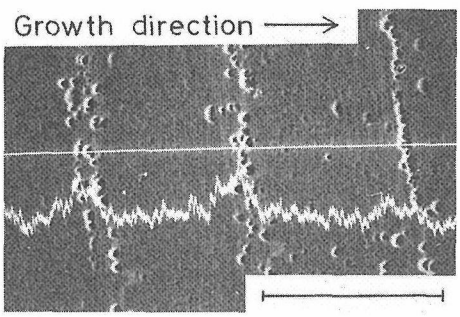


図2.18　縦断面のエッチングパターンとW分布（⟷は10μm）

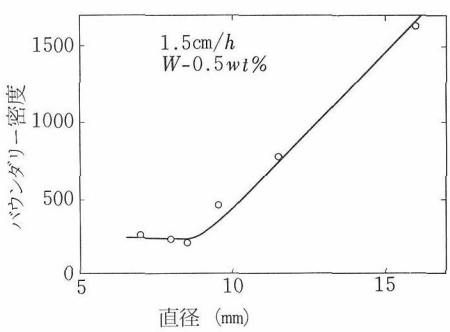


図2.19　結晶径のバウンダリー密度への影響

昇温した時，固相のまま，立法晶WC_{1-x}とCとに分解し，引き続いてWC_{1-x}が溶融することをすでに我々は明らかにしており[16]，融液から結晶を育成することはできないという結論を得ていた。そのゆえに単結晶育成はCoをフラックスとした溶媒析出法に頼らざるを得なかった。しかし，結晶構造，相図などを用いた材料設計的考察に基づいて，W-C系にホウ素を加え，W-C-B系にすればWC相が直接融液と平衡共存する可能性のある事を予測し，実験的にこれを証明した。これによりWCのフローティング・ゾーン法を用いた大型単結晶育成への道を拓くことができた。

2.8.2　ボロン添加にいたる材料設計的考察

WCが分解してWC_{1-x}とCになる温度とWC_{1-x}が分解溶融する温度との差は小さくSaraの相図[17]にしたがえば，僅かに30°Cである。したがって第3元素を添加し，三元系に領域を広げればWC_{1-x}と入れ替って，直接WCが融液と共存することが期待できる。このような働きをする第3元素を探す目安としては，

1．その第3元素はWと化合物を作り，
2．その化合物の結晶構造はWCに類似し，
3．十分高温まで安定な化合物で，
4．その化合物の溶融状態は一致溶融が望ましい。

の4条件となろう。Wと高融点化合物を作るものとしては，B，N，Siなどが考えられるが，上記4条件を最も良く満すものとしてBを選んだ。すなわち，4，5族遷移金属ホウ化物にはMB_2という化合物群があり，この構造は図2.20に示すようにWC構造に酷似する。六族ホウ化物ではM_2B_5構造となるが，これはMB_2構造の積層が若干変化したにすぎない。W_2B_5は比較的固溶範囲が広く，$WB_{\sim 2.3}$の付近で一致溶融し，融点は2,365°Cと報告されている[18]。以上のようにB添加は上記4条件を良く満している。

2.8.3　FZ法単結晶育成

B添加が予測した効果を生むかを調べるため，WCに3モル%の$WB_{2.3}$を加え原料棒を作成し，FZ法による融帯移動を行った。融帯移動開始後，間もなく成長界面は単一相析出の様相を示した。顕微鏡観察，粉末X線回析によりこの部分がWCの単一相であることを確認し，前記の予測が実現できた事を証明した。

単結晶育成にはまず融帯および原料棒の最適組成を決める必要がある。上記実験の融帯部のB濃度をEPMAを用いて分析し，オーダーとして0.1wt%（数at%）という結果を得た。また相図から融帯のC濃度をおおよそ40at%と見積り，その近傍のいくつかの組成条件で融帯移動を行った。その結果を表2.7に示す。WCの定比組成におけるC濃度は6.13wt%であるから，表の中段に示された実験が最適条件を達成している。この条件での原料棒と融帯のC濃度はそれぞれ6.5wt%，4.05wt%（39at%）である。また融帯中のB濃度は約0.3wt%（3.5at%）である。これらの組成関係を図2.21に示した。原料棒と結晶中のC及びB濃度の差は融帯からの蒸発による損失分に対応する。結晶成長界面におけるホウ素の分配係数は0.07～0.08と小さく，融帯中のB濃度に比べ結晶中のB濃度は低く，この

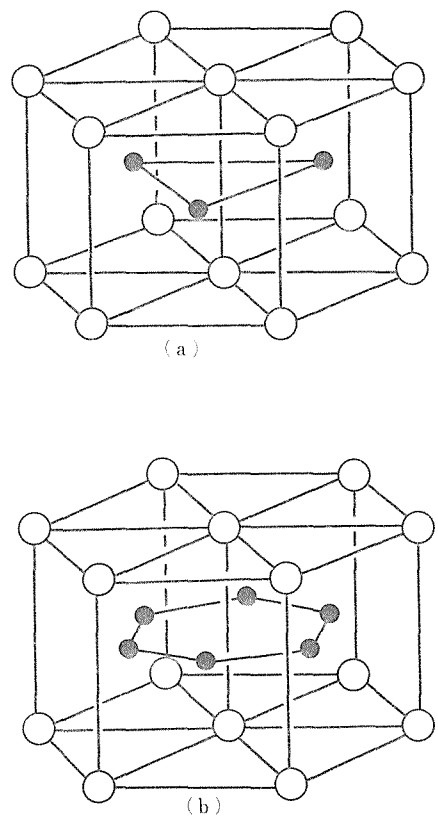


図2.20　WC(a)およびMB_2(b)の結晶構造，大白丸が金属原子，小黒丸がそれぞれ炭素およびホウ素を示す。

表2.7　異なる化学組成を持つ原料棒に対し，融帯移動を行った後の各部の組成

試　料	炭　素 (wt%)	ホウ素 (wt%)	W：C：B (原子比)	分配係数
S	6.04	0.052	1：0.985：0.0094	
Cry-F	5.80	0.031	0.944：0.0056	
M	3.85	0.42	0.616：0.075	0.074
S	6.52	0.050	1：1.08：0.0091	
Cry-F	6.14	0.027	1.00：0.0049	
M	4.06	0.33	0.650：0.060	0.082
S	6.70	0.050	1：1.10：0.0091	
Cry-F	6.24	0.030	1.02：0.0055	
M	4.08	0.41	0.655：0.073	0.073

S，原料棒；Cry-F，結晶終端部；M，融帯

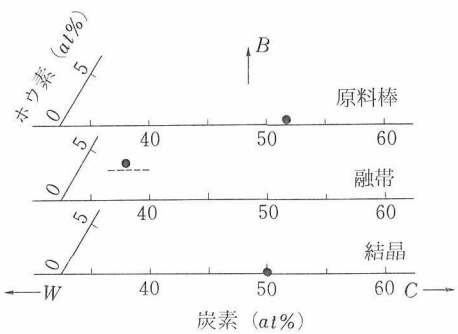


図2.21　FZ法によるWC単結晶育成における原料棒，融帯，結晶の組成

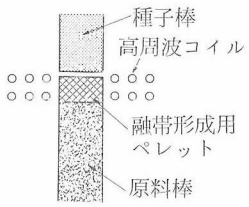


図2.22　FZ法によるWC単結晶育成における初期配置。融帯形成用ペレットを溶かして融帯とし，種子棒および原料棒を上方に移動する。

段階でも250ppm程度にすぎない。

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，高周波誘導加熱方式によった。雰囲気はHe 1MPa，育成速度3㎜/h，結晶と原料棒をそれぞれ15rpmで逆回転させた。融帯の移動方向は通常と異り上方である。これはWCの比重が15.8と大きく，融帯は下に大きくふくらんだ形になりがちで，下方移動では結晶径の制御が難かしいことによる。高周波コイルは2段各3巻，内径18㎜のものを使用した。原料棒及び融帯とすべき焼結ペレットは図2.21に示す所望の混合比でW，C，Bを混合し，ラバープレスにより加圧成形後，真空中2,200°C，30分間焼結した。焼結密度は約90%であった。FZ開始時の原料棒及び融帯形成用ペレットの配置は図2.22に示すとおりである。

図2.23に育成した結晶の外観と図2.24に縦断面

図2.23　育成したWC単結晶の外観

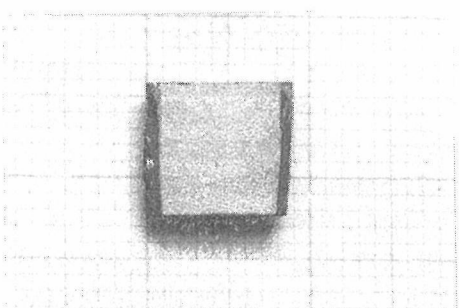


図2.24　WC単結晶縦断面，1㎜弱の外皮にあたる部分を除いて中心部が単結晶となっている。

表2.8　*WC*単結晶の化学組成

試　料	部　位	炭　素 (wt%)	ホウ素 (wt%)	W：C：B (原子比)
1	S	6.54	0.051	1：1.08：0.0092
	Cry-1	6.13	0.028	1.00：0.0051
	Cry-2	6.14	0.026	1.00：0.0047
	Cry-3	6.10	0.027	0.996：0.0049
	M	4.10	0.31	0.658：0.056
2	S	6.53	0.036	1：1.08：0.0066
	Cry-1	6.15	0.012	1.00：0.0022
	Cry-2	6.11	0.014	0.997：0.0025
	Cry-3	6.12	0.013	0.999：0.0024
	M	4.00	0.32	0.641：0.057

S：原料棒，Cry：結晶，M：融帯

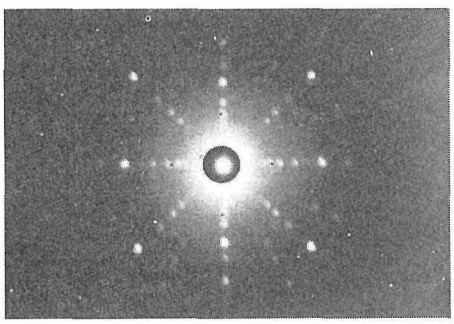


図2.25　WC単結晶の反射ラウエ写真

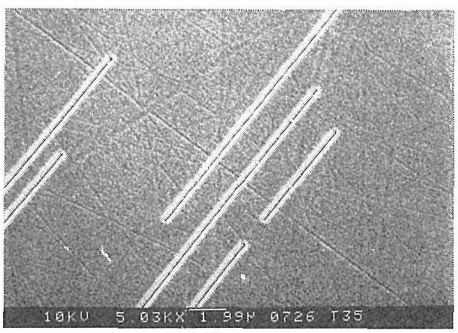


図2.26　WC単結晶（$10\bar{1}0$）のエッチ・ピット写真，ピットは（0001）面に平行である。

の一部を示す。1㎜程度の多結晶外皮に包まれているが，中心部は単結晶であり，図2.25に示すように反射ラウエ写真も良好であった。WCは不定比領域のほとんどない定比化合物である。表2.8に育成結晶の二例について各部の組成を示す。結晶の組成は定比組成とほぼ一致している。表中下段に示すのはより結晶中のB濃度を減少させる試みを行った例で，120～140ppmにまで減少させることができた。ホウ素以外の金属不純物は螢光X線分析では検出されず，得られた単結晶は十分純度の高いものと言える。事実，結晶の残留抵抗比は17とFZ法で育成したこの種の高融点化合物の単結晶としては高い値を示した。

得られた単結晶の結晶性を評価するため，化学エッチ（HF：HNO_3：H_2O＝1：1：3，40°C，1時間）を行った。エッチ・パターンの一例を図2.26に示す。写真は（$10\bar{1}0$）面のものであるが，結晶の（0001）面に平行に細長い，エッチ・ピットが観察される。試料の組成が定比より若干炭素不足側にずれていて，X線的にもW_2C相の存在が確認されたことから，恐らく積層欠陥的にW_2C相が含まれたのが，このようなエッチ・ピットして出現したものと思われる。

2.8.4　ま　と　め

固相のまま分解し，融液と共存することがなくそれゆえにFZ法の適用ができなかったWCに対し，第3元素としてホウ素を添加し，相領域を広げることにより，WCが融液と共存し得る領域を見出し，FZ法の適用を可能にすることができた。これによりWCの大型単結晶育成に道を拓くことができ，今後のWC研究に大きく資することとなった。また単結晶育成におけるこのような考え方は従来にないものであり今後の応用の機会の増大を期待している。

参考文献

1)　L.E. Toth, Transition Metal Carbides & Nitrides

(Academic Press, New York, 1971).
2) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **55** 431 (1981).
3) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Groowh **71** 615 (1985).
4) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci. **21** 176 (1986).
5) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. CrystalM Growth, **80** 241 (1987).
6) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. CrystalM Growth, **83** 481 (1987).
7) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. CrystalM Growth, **87** 175 (1988).
8) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. CrystalM Growth, **92** 8 (1988).
9) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. CrystalM Growth, **92** 359 (1988).
10) 無機材質研究所研究報告書第40号 (1984).
11) 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫 日本結晶成長学会誌 **6**199 (1989).
12) T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Mater, Sci **23** 665 (1988).
13) S. Otani and T. Tanaka, J. Crystal Growth **51** 381 (1981).
14) J.S. Haggerty, D.W. Lee and J.F. Wenkus, Air Force Mateials Lab, AFML-TR-68-228, Sept. 1968.
15) L.C. Burmeister, Convective Heat Transfer (Wiley, 1983).
16) 無機材質研究所報告書第40号, p. 15.
17) R.V. Sara, J. Amer. Ceram. Soc. **48** 25 (1965).
18) W.G. Moffat, "The Binary Phase Diagrams Handbook" vol. 1 General Electric Co., New York 1976.

3．輸送現象と電子構造に関する研究

3.1　はじめに

NaCl型構造炭化物は炭素位置に原子空孔が多数存在してもNaCl型構造が安定に保たれる特徴的な物質である。例えば，TaCxは$0.71<x<0.99$，NbCxは$0.71<x<0.98$，TiCxは$0.55<x<0.96$の組成範囲で結晶構造は安定である。VCxは$0.71<x<0.77$ではNaCl型構造をとるが，これより原子空孔濃度が少くなるとV_6C_5，V_8C_7の長距離秩序相が出現する。$x>0.875$では，V_8C_7とCの二相共存領域である。したがって，炭化物の物性は炭素原子空孔濃度に強く依存する。この章では，電気抵抗率（3.2節）超電導転移温度（3.3節）に着目して原子空孔濃度依存性を調べた結果を報告する。なお，これまでに，NaCl型構造炭化物及びV_8C_7の各単結晶について，ドハース・ファンアルフェン効果は観測されていない。これは原子空孔が存在するために電子易動度が極めて小さいからである。ドハース・ファンアルフェン効果の観測は，高融点化合物であるTiB_2，HfB_2について世界ではじめて成功しているので，この結果を3.4節に示すことにした。

3.2　電気抵抗と炭素原子空孔散乱

3.2.1　実験方法

TaCx，NbCx，VCx，TiCxの各単結晶の電気抵抗を調べた。電流方向は〈100〉方位に平行である。試料の大きさは1㎜×1㎜×（7～8）㎜の直方体である。測定温度は4.2K～室温である。TaCx，NbCxには単位胞当り約1ケの伝導電子が存在する。VCxは空格子点が秩序化するケースを調べたものであり，1Va族炭化物のTiCxは伝導電子密度がVa族炭化物に比べて1桁小さい例としてとりあげた。

3.2.2　TaCx，NbCx

$TaC_{0.96}$，$NbC_{0.943}$の電気抵抗の温度依存性を図3.1及び図3.2に示す。$TaC_{0.96}$はTc＝8.65K，$NbC_{0.943}$はTc＝8.75Kの超電導体である。70K以上では，電気抵抗は温度に比例して増加する。ReO_3やLaB_6では光学フォノンによる散乱項が観測されている[1]が，TaCxとNbCxの電気抵抗には音響フォノンによる電子散乱が主なもので光学フォノンによる電子散乱がはみえていない。われわれの興味は，炭素位置に原子空孔が多数導入された場合の電気抵抗の変化である。すなわち，原子空孔による散乱が主にきいている残留抵抗（ρ_r）と温度変化による抵抗増加分$\Delta\rho=\rho-\rho_r$の原子空孔濃度依存性を調べることである。以下，NbCxについての詳細な実験結果と解析結果を示す。

NbCx（$0.71<x<0.97$）の電気抵抗の温度変化を図3.3，3.4，3.5に示す。$x=0.905$のデータは$x=0.902$と重なるので図には省略してある。又，$x=0.975$の試料（△印）は，融帯部分からとりだした多結晶体である。表3.1に，必要な実験結果をまとめた。組成xの誤差は±0.05である。

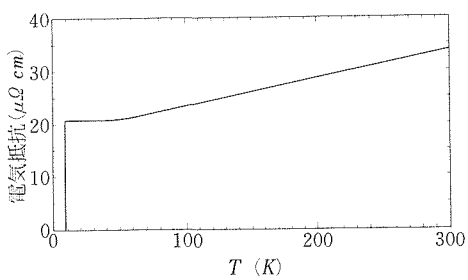


図3.1　$TaC_{0.956}$単結晶の電気抵抗。
電流方向//〈100〉。

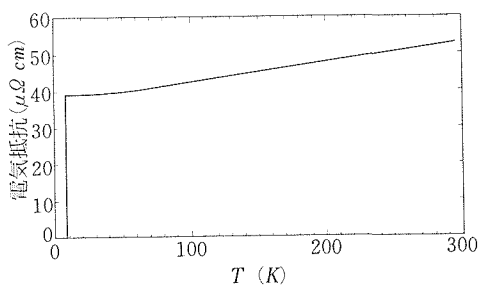


図3.2　$NbC_{0.943}$単結晶の電気抵抗。
電流方向//〈100〉。

残留抵抗ρ_rのx依存性を図3．6に示す。原子空孔濃度が大きくなる（xが小さくなる）と電気抵抗は大きくなる。したがって，残留抵抗の大部分は電子—原子空孔散乱に起因することが分る。この解釈はxが1に近づくにつれて小さくなり，$x=1$への外挿値が$\rho_r \sim 0$であることからも確認できる。

残留抵抗の組成（x）依存性は次のように説明できる。電気抵抗は$m/n\tau_v$に比例する。mは有効質量，nはキャリヤ密度，τ_vは炭素原子空孔による緩和時間である。有効質量には，超電導転移温度に敏感に作用する電子—フォノン相互作用のパラメータが入っているが，電気抵抗のx依存性には，τ_v，nの方が多きくきくので，mのx依存性は無視する。NaCl型構造炭化物では炭素原子空孔濃度は大きいので，$(1/\tau_v)$は$(1-x)$に比例するのではなく，ノルドハイム則を適用して$x(1-x)$に比例すると考える。キャリア密度は$n_0+(1-x)$で変化

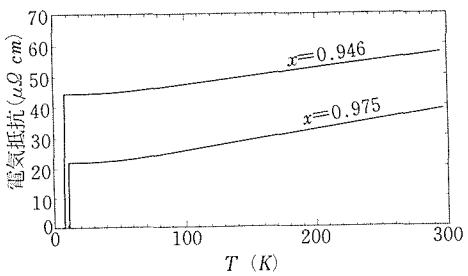


図3．3　$NbC_{0.946}$単結晶と$NbC_{0.975}$多結晶体の電気抵抗。電流方向//〈100〉。

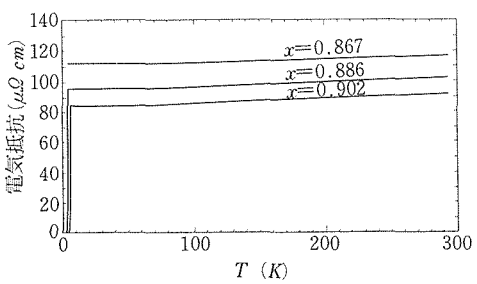


図3．4　NbCx単結晶の電気抵抗（$x=0.902$，0.886，0.867）。電流方向//〈100〉。

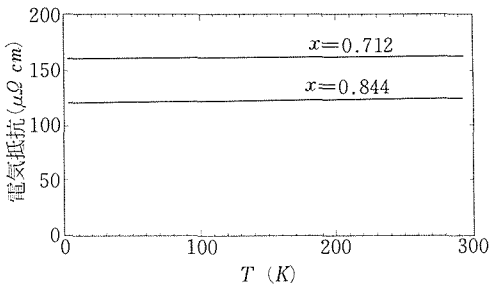


図3．5　NbCx単結晶の電気抵抗（$x=0.844$，0.712）。電流方向//〈100〉。

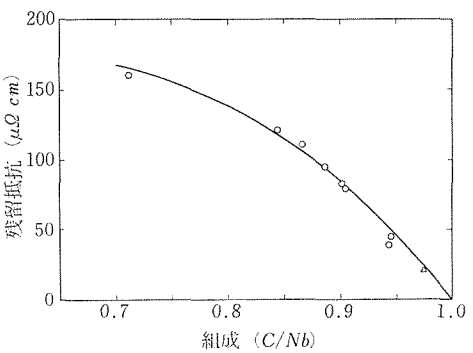


図3．6　NbCx単結晶の残留抵抗の組成依存性。実線は計算値を示す。

表3．1　NbCx単結晶の電気抵抗と超電導転移温度

組成(C/Nb)	ρ(290K)/$\mu\Omega$cm	ρ(4.2K)/$\mu\Omega$cm	$\Delta\rho$=(290K)−ρ(4.2K)/$\mu\Omega$cm	Tc/K
0.975	38.5	21.7	16.8	10.58
0.946	57.4	44.3	13.1	7.96
0.943	53.6	39.3	14.3	8.75
0.905	87.6	78.9	8.7	5.65
0.902	91.2	82.4	8.8	4.84
0.886	101.9	95.5	6.4	3.53
0.867	117.0	111.6	5.4	2.99
0.844	124.0	121.4	2.6	1.97
0.712	162.8	160.5	2.3	<1.7

する。n_0は仮想的な$NbC_{1.0}$の伝導電子の密度である。第2項は$x<1$の組成領域では単位胞当りの電子密度が（$1-x$）にしたがって変化するという考えに基づいている[2]。結局，残留抵抗ρ_rは次式で表わされる：

$$\rho_r = A\frac{x(1-x)}{n_0+(1-x)} \tag{1}$$

n_0は半金属のTiCでは$n_0=0.1$であるので，NbCの場合には$n_0=1$と仮定しても定性的には問題はない。この式(1)を図3．6のデータに最小自乗法で合わせるとA＝1040が得られる図3．6の実線は計算値である。実験値と計算値との一致は良い。この結果から，残留抵抗は原子空孔による電子散乱が主であり，また，原子空孔の導入にともなうキャリヤ数の増加が補助的にきいていることが分る。

290Kにおける電気抵抗，ρ(290K)と，残留抵抗とρ(290K)との差，$\Delta\rho=\rho(290K)-\rho_r$についての組成変化を図3．7に示す。$\Delta\rho$は原子空孔が増えると急激に小さくなる。$x<0.84$では$\Delta\rho$は2$\mu\Omega$cm程度になる。この値は$\rho$(290K)の2％以下であり，殆ど温度変化はないことを示す。炭化物の電気抵抗の温度係数については，Williamsのモデル[3]がある。$d\rho/dT$はホール係数に比例するとし，$d\rho/dT\approx 0$はホール係数の温度依存性が電気抵抗の変化分と相殺するときにおきると主張する。しかし$d\rho/dT$のx依存性の具体的な説明はない。ここでは，NbC，TaCのホール係数が温度上昇とともに減少する[4]ことに着目して，以下のような簡単なモデルで$\Delta\rho(x)$を解析する：

$$\begin{aligned}\Delta\rho(x) &\equiv \rho(290K)-\rho r\\ &= A'\left[\frac{(1/\tau_v)+(1/\tau_p)}{n+\Delta n}-\frac{(1/\tau_v)}{n}\right]\\ &= \left(\frac{A'}{n+\Delta n}\right)\left[(1/\tau_p)-\frac{\Delta n}{n}(1/\tau_v)\right]\end{aligned} \tag{2}$$

ここでA′は常数である。τ_p，τ_vはフォノンおよび原子空孔による緩和時間，Δnは290Kまでの温度上昇によるキャリヤの増加分である。式(2)の第1項はフォノン散乱による抵抗の増加分である。第2項はキャリヤの増加による抵抗減少分である。炭化物では$\Delta n>0$で且つ$1/\tau_v$が大きいために，第2項は第一項と同じオーダの値になる。したがって，$\Delta\rho(x)$はxが小さくなると減少し，実験結果を

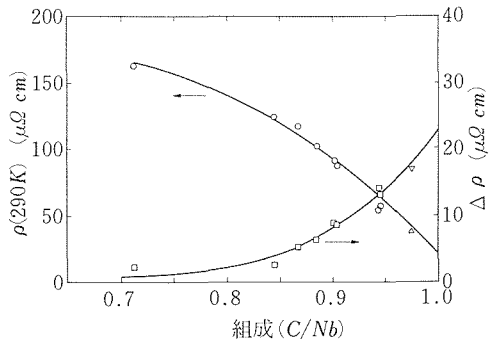


図3．7　NbCx単結晶の290Kにおける電気抵抗ρ(290K)と$\Delta\rho=\rho(290K)-\rho r$（$\rho r$は残留抵抗）の組成依存性。実線は計算値を示す。

定性的によく説明する。ここでは，$1/\tau_p$のx依存性を無視して，さらに$\Delta n=\alpha x$（αは常数）と仮定して測定点に最もよく合うように最小自乗法でパラメータを決定する。この場合，式(2)は次のようになる：

$$\Delta\rho(x)=\frac{A}{1+(1-x)+\alpha x}\times\left\{B-\left[\frac{\alpha x^2(1-x)}{1+(1-x)}\right]\right\} \tag{3}$$

式(1)からA＝1040と求まっているので，Bとαを最小自乗法で決定した。図3．7の実線はB＝0.02675，$\alpha=0.2262$とした時の計算値である。この計算結果を使ってρ(290K)の計算曲線も図3．7の実線のように得られる。実験値と計算値との一致はかなり良いと考えてよい。仮想的な$NbC_{1.0}$のρ(290K)は22.7$\mu\Omega$cmとなる。さらに，290Kにおけるフォノン散乱の寄与を調べると次式(4)；

$$\frac{(1/\tau_p)}{(1/\tau_p)+(1/\tau_v)}=\frac{1}{1+(1/\tau_v)/1/\tau_p)}=\frac{1}{1+x(1-x)/B} \tag{4}$$

を用いて，x＝C/Nbが0.95，0.90，0.80でそれぞれ36％，23％，14％となり，290Kにおける電気抵抗は原子空孔散乱がかなり支配的であることを示す。このことは$\Delta\rho/\rho$(290K)が小さいことからも明らかである。

3.2.3　VCx

VCxには，TaCx，NbCxとは異なり炭素原子空孔が秩序化したV_8C_7，V_6C_5相が存在する。この原子空孔の秩序化の効果を調べるためにVCx(0.75

表3．2　VCx単結晶の電気抵抗

組　成 (C/V)	相	電気抵抗 [$\mu\Omega$cm] ρ(298K)	ρ(4.2K)	$\Delta\rho$(4.2K)/Δ(C/V) [$\mu\Omega$cm/at.%]
0.749	VCx	142.1	139.4	——
0.800	V_6C_5	119.9	117.2	35.5
0.815		95.1	76.7	42.6
0.823		84.0	62.2	62.2
0.835		61.5	26.8	134
0.840		85.7	69.5	139
0.847	V_6C_5	78.0	35.8	——
0.857	$+V_8C_7$	63.0	26.3	——
0.861	V_8C_7	46.2	6.6	4.7
0.865		41.8	5.3	5.3
0.872		30.7	1.7	5.6
0.874		31.3	3.1	31
0.882		52.4	21.7	31

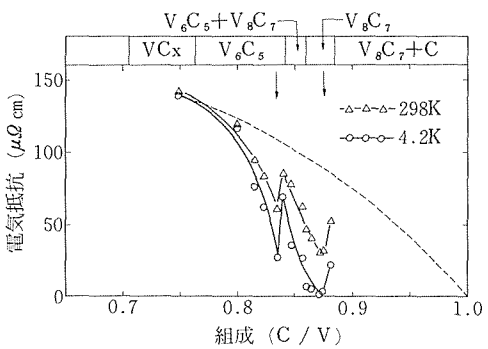


図3．8　VCx単結晶の4.2Kと298Kにおける電気抵抗の組成依存性。点線はNaCl型VCxの残留抵抗の計算値である。

$\lesssim x \lesssim 0.88$）について電気抵抗を測定した[5]。表3．2に，4,2Kと298Kにおける種々の組成をもつVCxの電気抵抗の測定値を示す。図3．8は，4.2Kと298Kにおける電気抵抗の組成依存性である。VCxは二つの秩序化相，V_6C_5とV_8C_7相をもつ。これらの相についてX線粉末回折により決められた組成領域も図3．8に示した。電気抵抗は定比組成のV_6C_5（$x=0.833$）とV_8C_7（$x=0.875$）で最小の抵抗値を示す。もしNaCl型構造をもつVCxが全領域で存在するなら，4.2Kにおける残留空気抵抗はNbCxの場合と同じよに式(1)にしたがって変化すると予想できる。

NaCl型構造をもつ$VC_{0.749}$の抵抗値（139.4 $\mu\Omega$cm）を使えば，比例定数Aは929と得られる。この値はNbCxのA＝1040とほぼ同じである。このことは，VCxもNbCxも同じVa族炭化物であり電子状態がほぼ似ていることからも理解できる。したがって，NaCl型構造VCxの残留抵抗の組成依存性は図3．8の点線で示す変化が期待できる。実験値は$x>0.8$の領域で点線値よりも急激に減少する。この抵抗減少は原子空孔の長距離秩序化によるものである。特に，定比例組成に近いV_6C_5，V_8C_7で抵抗の減少が最も大きいことからも分る。V_6C_5相では，$VC_{0.835}$の試料で残留抵抗は26.8$\mu\Omega$cmである。後述のように，定比組成の近傍では電気抵抗は組成に敏感に依存するので，もし$VC_{0.833}$（V_6C_5）の組成をもつ試料を合成すれば抵抗値はもっと減少するはずである。V_8C_7相における最小抵抗値は1.7$\mu\Omega$cmである。残留抵抗比RRR（ρ(298K)/ρ(4.2K)）は18であり，報告値の中では最も大きい。

V_6C_5相とV_8C_7相の各相の領域で原子空孔1at.%当りの抵抗変化量を計算すると分ることであるが表3．2に示したように，理想組成よりも炭素原子空孔の多い組成側では，抵抗変化量は小さい。このことは，バナジウムの金属半径が小さいためにVCxはIVa・Va族炭化物の中で最も小さい八面体になっていることと関係する。事実，八面体の中心部に炭素原子を導入するとあき間が小さいためにバナジウムの原子位置が歪んできて，

$x>0.76$以上ではV_6C_5相，V_8C_7相が出現し，$x>0.88$では，V_8C_7+Cの二相共存領域になる。したがって理想組成のV_6C_5，V_8C_7より炭素原子を少くしても導入された原子空孔散乱が主にきいてくるだけで，抵抗変化量は大きくないが，理想組成より炭素原子を多くするとバナジウムの原子位置が局所的に歪んでくるために余分の電子散乱源となり，抵抗変化量が相対的に大きくなる。

図3.8には，298Kにおける電気抵抗も示しているが，$\Delta\rho(x)=\rho(298K)-\rho(4.2K)$に着目すると，NbC$x$の$\Delta\rho$との関連で興味ある結果が得られていることが分る。NbCxの場合には，$\Delta\rho$は原子空孔が増えると減少したが，VCxの場合には，V_6C_5相，V_8C_7の秩序化領域で$\Delta\rho$が大きくなっている。特に理想組成のV_6C_5, V_8C_7で$\Delta\rho$は最も大きい。この実験結果は原子空孔濃度が大きくても長距離秩序化がおきて原子空孔散乱が消滅すると$\Delta\rho$は大きくなることを示しており，$\Delta\rho$の組成依存性の理解に重要な知見を与えている。

3.2.4　TiCx

価電子数が1ケ少ないIVa族炭化物（NaCl型）の典型物質としてTiCxをとり上げ，4.2Kと298Kにおける電気抵抗の組成変化を調べた[5]。測定結果を表3.3に示す。4.2Kにおける残留抵抗の組成変化を図3.9に示す。残留抵抗は，NbCxの場合とは異なり$x=0.75$〜0.8の間で最大値をとり，その値は210$\mu\Omega$cmである。そして$x>0.9$の領域ではxが大きくなるにつれて電気抵抗は急激に小さくなりx→1で残留抵抗はほぼ0となる。

残留抵抗の組成（原子空孔濃度）依存性は，NbCxの場合と同じように，式(1)を用いて解釈できる。但し，伝導電子密度n_0は最小自乗法で決定する。決定されたパラメータA，n_0はそれぞれ392，0.10である。このパラメータを用いて計算した曲線が図3.9の実線である。実験データと計算値との一致はかなり良いといえる。したがって，TiCxの伝導電子密度はNbCxに比べて1ケタ小さく，且つ残留抵抗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により説明できる。

図3.10は，298Kにおける電気抵抗と，$\Delta\rho(x)=\rho(298K)-\rho(4.2K)$の組成変化である。$\Delta\rho$は原子空孔が増えると急激に減少し$x=0.80$〜$0.85$の間で極小値をとり$x<0.8$以下ではやや大きくなる。$\Delta\rho$の$x$依存性についても式(3)を用いることにより，

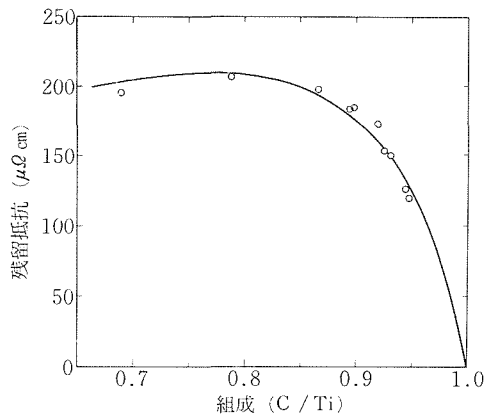


図3.9　TiCx単結晶の4.2Kにおける電気抵抗（残留抵抗）の組成依存性。実線は計算値を示す。

表3.3　TiCx単結晶の電気抵抗

組成(C/Ti)	ρ(298K)/$\mu\Omega$cm	ρ(4.2K)/$\mu\Omega$cm	$\Delta\rho=\rho(298K)-\rho(4.2K)/\mu\Omega$cm
0.947	135	119	16
0.943	139	126	13
0.932	159	150	9
0.924	165	154	11
0.919	182	173	9
0.898	192	185	7
0.895	190	184	6
0.867	200	198	2
0.788	211	207	4
0.690	203	196	7

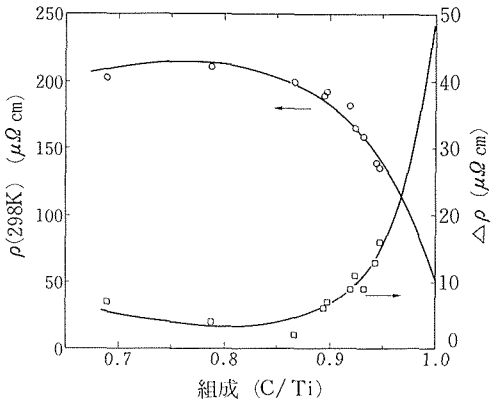


図3.10　TiCx単結晶の298Kにおける電気抵抗ρ(298K)と$\Delta\rho=\rho(298K)-\rho r$($\rho r$は残留抵抗)の組成依存性。実線は計算値を示す。

かなり実験結果を説明できることが分った。但し式(3)において$n_0=0.10$, A=392として，B, αを最小自乗法で決定した。B, αとして，それぞれ0.017, 0.0327が得られた。図3.10の$\Delta\rho$の実線はこれらのパラメータを用いた計算曲線である。さらにρ(298K)の計算曲線も容易に得られて，図3.10の実線のようになる。この結果から$TiC_{1.0}$の298Kにおける電気抵抗は50.2$\mu\Omega$cmとなる。TiCxの298Kにおける電気抵抗へのフォノン散乱の寄与も式(4)から推定できる。x=C/Tiが0.95, 0.90, 0.80でそれぞれ26%, 16%, 10%となりNbCxに比べてフォノン散乱の寄与がやや小さく，したがって，298KにおけるTiCxの電気抵抗には原子空孔散乱が主としてきいていることがわかる。

3.3　炭化物の超電導

9～11個の価電子数をもつNaCl型構造の遷移金属炭化物・窒化物は10K前後の転移温度（Tc）をもつ超電導体である。これらの化合物の超電導発現にはフォノン異常（ソフトフォノンモードの存在）が関与していることは明らかである。しかも炭素原子空孔濃度が増加するとソフトフォノンモードが消失することが観測されている[6]。Va族炭化物の場合，原子空孔が増えると急激にTcが減少する[7]。この急激なTcの減少をフォノンの変化だけに原因を求めることはかなりむずかしい。電子―フォノン結合定数λを考慮する場合，電子状態の変化も計算に入れなければならない。Ries-Winter[8]は，NbCxのTcの強い組成依存性を説明するには電子―フォノン結合定数への電子系の大きな役割を考慮する必要性を指摘し，計算でこのことを確めた。本節では，NbCxのTcの組成依存性を単結晶について実験し，実験結果をRies-Winterの立場で解析した。

図3.11は，NbCx単結晶についてのTc近傍の電気抵抗の変化である。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。組成は残留抵抗値から推定したものである。Tcは転移の中点で定義した。各試料のTcは表3.1にまとめた。表3.1

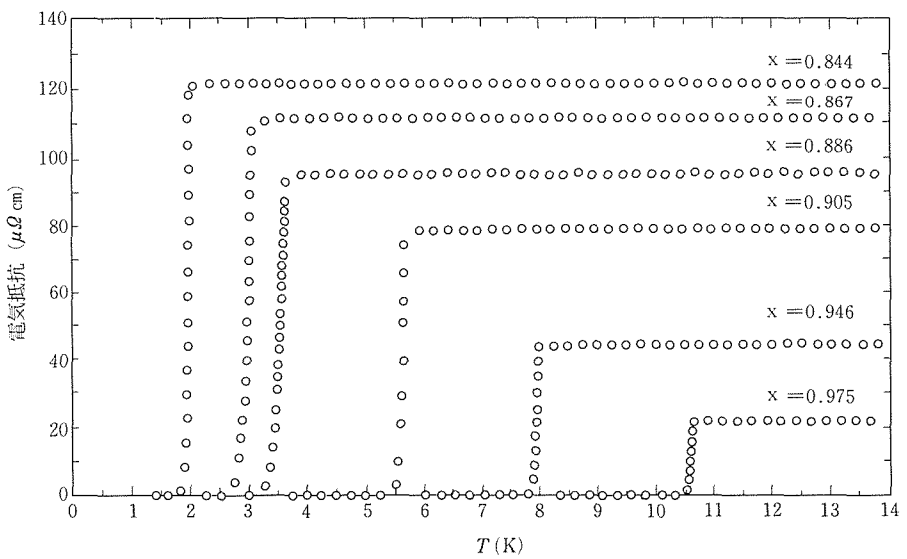


図3.11　NbCx単結晶の電気抵抗からみた超電導転移

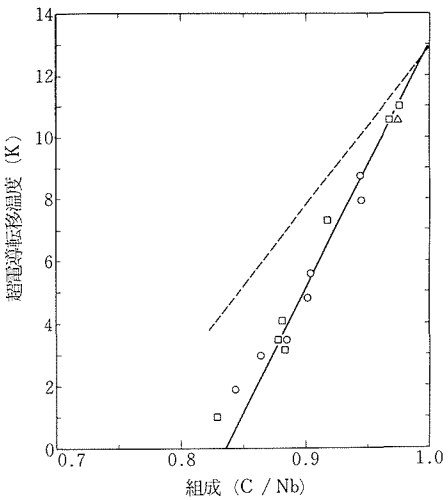


図3.12　NbCx単結晶の超電導転移温度（Tc）の組成依存性。丸印が単結晶。三角印が多結晶のTcである。四角印はGiorgiら[7]のデータである。点線及び実線は計算結果（本文参照）である。

には入れていないが，炭素組成のより大きいTcとして，10.78Kが得られていることを付記する。なお，転移幅ΔTcは0.1～0.2Kであり，均質性のよい試料といえる。

NbCxのTcの組成依存性を図3.12に示す。丸印が単結晶のTc，三角印が多結晶体のTcである。四角印はGiorgiら[7]の粉末のデータである。図から明らかなように，Tcは1 at.%の原子空孔当り－0.8K/at.%の割合で急激に減少する。x～0.80でTc～0Kになる。

Ries-Winter[8]は，クラスター近似を用いて炭素原子空孔の近くの電荷分布を調べ，局所的な状態密度のような電子的性質を求めて電子―フォノン結合常数λの組成依存性，$d\lambda/dx$を計算した。この方法は，λへの原子空孔の効果をフォノンによる項$(d\lambda/dx)_{ph}$と電子による項$(d\lambda/dx)_{el}$に分離できる特徴をもつ。$x=1.0$では$\lambda_{el}=0.74$，$\lambda_{ph}=0.18$となり電子系の寄与が大きい。原子空孔xの導入にしたがい，それぞれλ_{el}，λ_{ph}は次のように変化する；

$$\lambda_{el}(x)=0.74-1.32x$$
$$\lambda_{ph}(x)=0.18-0.5x$$

ここで，原子空孔の相互作用は無視している。TcはMacMillan の式；

$$Tc=\frac{\langle\omega\rangle}{1.2}\exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right)$$

から計算できる。但し$\mu^*=0.13$とした。Ries-Winterの計算結果を図3.12の点線で示す。この結果は，Tcのx依存性を定性的によく説明しているが，実験結果はより急激にTcが減少する。実験結果を説明するには，$d\lambda/dx$を57%だけ大きくすればよい。この修正したパラメータを用いた計算結果が図3.12の実線である。x～0.85近傍における実験と計算とのずれは原子空孔の相互作用を考慮に入れれば説明可能である。

3.4　ドハース・ファンアルフェン効果

3.4.1　はじめに

遷移金属炭化物は固体としては最も高い融点を持つ化合物群であり，高い硬度をもつが，一方脆いという共有結合的性質を持つ。しかしバンド的には金属あるいは半金属であり，結合，電子構造の研究には金属に用いられる手法が適用できる。

ドハース・ファンアルフェン効果（dHvA効果）(9)は，磁場による伝導電子の量子化に起因して，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，その測定は固体内電子運動量を直接的にかつ精密に得ることができる有力な手法である。化合物の電子構造の研究手法として数少い重要な方法で実験上の意義は大きい。

dHvA振動数$F(\theta)$は磁場方向に垂直なフェルミ面断面積の極値$S(\theta)$に次式で示す関係で比例する。

$$F(\theta)=(\hbar c/2\pi e)S(\theta)$$

dHvA振動数を実験的に決定することにより，フェルミ面の断面積の極大値あるいは極小値が上式により求まる。種々の角度方向からみたフェルミ面断面積極値から三次元的なフェルミ面の形状，大きさを決定することができ，その体積から伝導電子の密度が求まる。フェルミ面の対称性より，ブリルアンゾーン内におけるフェルミ面の位置を決定することができる。また振動振巾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求めることができる。これらの観測量から化合物の結合，電子状態を論ずることもできるが，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。

一方dHvA効果の測定には極低温，強磁場という実験条件が要求されるが，さらに高品質の単結晶試料も要求される。これはdHvA効果の観測される条件として，試料が強磁場条件

$\omega_c\tau \gg 1$　　ω_c ：サイクロトン周波数

τ ：伝導電子散乱の緩和時間

を満足する必要があり，ω_cを大きくするために強磁場が必要で，またτを大きくするのはイントリンシックな散乱を減らすために極低温にする一方，エキシトリンシックな散乱源である結晶欠陥，不純物などを減らす必要があるからである。

4,5族遷移金属炭化物にとって，不定比性は本質的であり，dHvA効果の測定対象たり得る単結晶試料を作製するのは難かしい。僅かにVCxは炭素欠陥が長距離秩序を持つことから，よく制御された組成の結晶については観測できる可能性がある。一方6族炭化物であるWCは逆に定比化合物であることから，良質単結晶を育成することによりdHvA効果の観測は可能であり，事実我々は炭化物としては初めてdHvA効果をWCにおいて観測することに成功している（10)。

一方遷移金属ニホウ化物は炭化物に次ぐ高融点を持ち，硬く，共有結合的でありながらバンド的には金属または半金属であり，結合状態，電子構造などで両者は似かよった性質を持っている。異なるのはニホウ化物が六方晶の結晶構造を持つことおよび，定比化合物の存在することである。そのゆえにdHvA効果の観測可能な単結晶試料を育成することができる。我々は炭化物に対する参照化合物の意味も持つニホウ化物について，継続的にdHvA効果の測定を行っている。

dHvA効果の測定には磁場変調法を用いた。装置のブロックダイヤグラムを図3.13に示す。測定条件は，試料温度1.5K，磁場発生6Tまで，磁場変調周波数400Hz，検出周波数800Hz，試料を囲むピックアップコイルから得た倍周波成分のみを位相敏感検波することによりd^2M/dH^2に比例した直流電圧を得ることができる。得られたdHvA信号と磁場強度の逆数とをフーリエ解析することによりdHvA振動数を求める。

3.4.2 TiB_2のドハース・ファンアルフェン効果

TiB_2はTiCxとほぼ同等の硬度（マイクロビッカース硬度～3000kg/mm²）を持つ一方，電気抵抗は室温で約6 $\mu\Omega$cmとTiCxで最も低い電気抵抗を持つものに対してもほぼ一桁低い。TiB_2の結晶構造は図3.14に示すような六方晶（$P_{6/mmm}$）で単位胞あたり3個の原子を含む。格子定数はa＝0.3030,

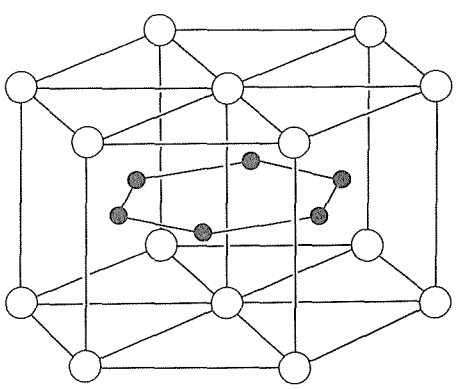


図3.14　TiB_2の結晶構造，大白丸がTiを小黒丸がBを示す。

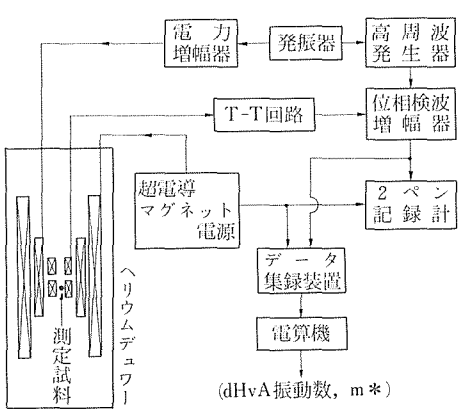


図3.13. dHvA効果測定装置のブロックダイヤグラム

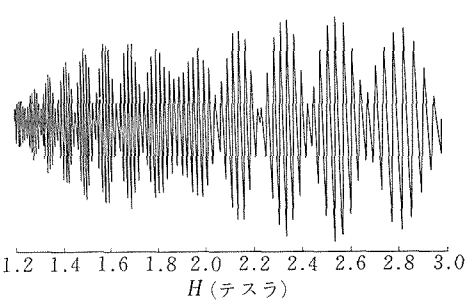


図3.15　磁場方向が［11$\bar{2}$0］にある時の，TiB_2のdHvA振動

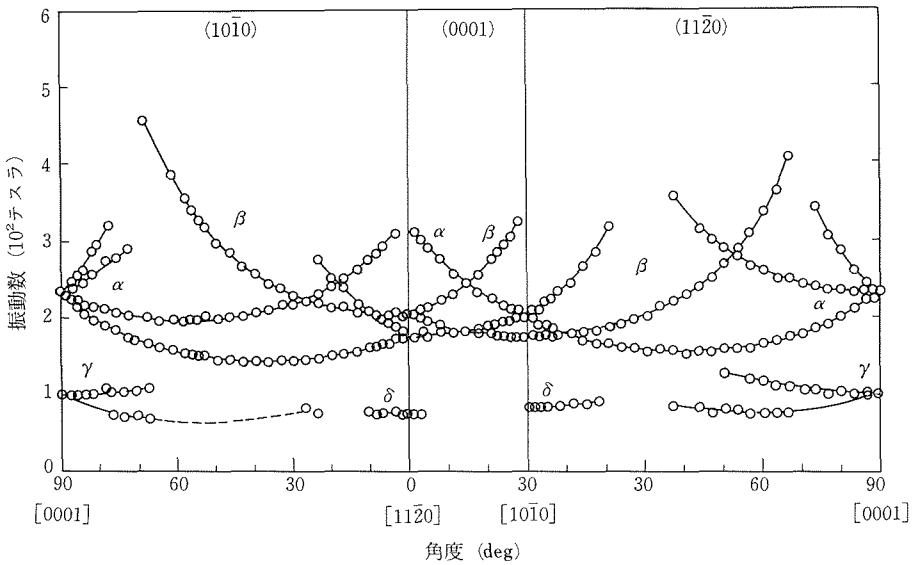


図3.16　TiB_2の10^2T台にある（10$\bar{1}$0），（11$\bar{2}$0），（0001）各面内のdHvA振動数の角度依存性

c＝0.3227nmである。

測定に用いた単結晶はフローティング・ゾーン法を用いて育成した。TiB_2の融点は2900°C前後とされ，育成中激しい蒸発を伴い組成はホウ素不足の方向にずれる。このため原料に余剰のホウ素を添加し，結晶組成をより定比へと近ずけ，結晶の残留抵抗比（$\rho_{300k}/\rho_{4.2k}$）を無添加の場合の6から25に向上させることができた。dHvA効果の測定にはこの試料を用いた。観測したdHvA信号の一例を図3.15に示す。

TiB_2のdHvA振動は（0.7～4.6）×10^2Tと（1.5～5.7）×10^3Tのふたつの振動数領域で観測された。（10$\bar{1}$0），（11$\bar{2}$0），（0001）の各面において観測されたdHvA振動数の低振動数領域の角度依存性を図3.16に示す。αおよびβ振動数の振動振巾が最も大きく観測も容易であった。

（10$\bar{1}$0）面内の［0001］近傍でα振動数は4つのブランチに分かれるが，（11$\bar{2}$0）面内では3つに分かれる。（10$\bar{1}$0）面内の［11$\bar{2}$0］近傍でも3つのブランチがあるが，その他の大部分の領域でブランチは2つである。α振動数の最小値は（10$\bar{1}$0）面内の［11$\bar{2}$0］から38°の位置にあり，1.41×10^2Tである。α振動数の角度依存性から，αフェルミ面はほぼ楕円形状をしていることがわかる。β振動数はα振動数に比べより簡単な角度依存性を持つ。（0001）面内では2つのブランチが，（10$\bar{1}$0）および（11$\bar{2}$0）面内では1つのブランチが観測された。最小値は［10$\bar{1}$0］の1.75×10^2Tである。

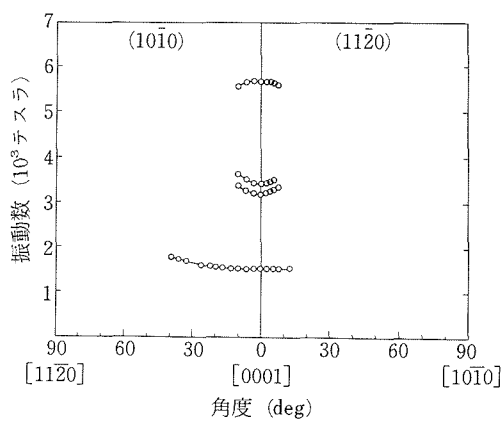


図3.17　TiB_2の10^3T台にある（10$\bar{1}$0）と（11$\bar{2}$0）面内のdHvA振動数の角度依存性

γ振動数は（10$\bar{1}$0）と（11$\bar{2}$0）面内でのみ観測されており［0001］での値は1.00×10^2Tである。δ振動数は［10$\bar{1}$0］と［11$\bar{2}$0］の近傍でのみ観測された。

図3.17に高振動数領域の角度依存性を示す。観

表3.4　TiB_2とZrB_2のdHvA振動数

磁場方向	ブランチ	キャリア	振動数(10^2テスラ) TiB_2	ZrB_2	$F(TiB_2)/F(ZrB_2)$
[0001]	ξ	電　子	56.9	60.9	0.94
[0001]	μ	ホール	34.4	24.6	1.40
[0001]	ν	電　子	31.9	28.4	1.12
[0001]	ε	ホール	15.0	18.1	0.83
[0001]	α	電　子	2.30	2.38	0.97
[0001]	γ	電　子	1.00	0.99	1.01
$[10\bar{1}0]$	ξ	ホール	——	48.6	——
$[10\bar{1}0]$	β	電　子	3.4	5.42	0.63
$[10\bar{1}0]$	α	電　子	2.01	2.20	0.91
$[10\bar{1}0]$	β	電　子	1.75	3.00	0.58
$[10\bar{1}0]$	γ	電　子	——	1.79	——
$[10\bar{1}0]$	δ	電　子	0.83	1.02	0.81
$[11\bar{2}0]$	ξ	ホール	——	42.3	——
$[11\bar{2}0]$	α	電　子	3.2	3.50	0.91
$[11\bar{2}0]$	β	電　子	2.02	3.43	0.59
$[11\bar{2}0]$	α	電　子	1.76	1.92	0.92
$[11\bar{2}0]$	γ	電　子	——	1.49	——
$[11\bar{2}0]$	δ	電　子	0.74	0.94	0.79
$(10\bar{1}0)$ 面内のFmin					
	α	電　子	1.41(38)	1.54(38)	0.92
	γ	電　子	——	0.76(55)	——

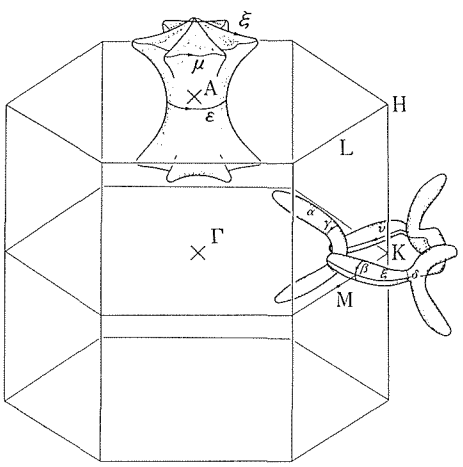


図3.18　TiB_2のフェルミ面モデル，K点を囲む“角のあるリング状”電子フェルミ面とA点の“しわのある亜鈴状”ホールフェルミ面。ブリルアンゾーンあたり前者が2個，後者が1個ある

測されるのは僅かに［0001］の近傍であり，ξ，μ，ν，εのブランチがある。ξ振動数が最も高く，［0001］で5.69×10^3Tである。

TiB_2のdHvA振動数の角度依存性はすでに我々が得ているZrB_2の場合(11)と大変良く似ている。それぞれの対応する振動数ブランチの特定方向における値を表3.4で比較した。最も大きく変化しているのがβおよびμ振動数でTiB_2のβ振動数はZrB_2の60%，μ振動数は140%である。その他の振動数の差は小さい。

TiB_2のフェルミ面モデルの構成は，すでに得ているZrB_2のフェルミ面モデルをdHvA振動数の変化分に応じて，形状を変更，修正すれば良い。かくして得られたTiB_2のフェルミ面モデルを図3.18に示す。

第1ブリルアンゾーンのK点を囲んで“角のあるリング状”電子フェルミ面が，A点に“しわのある亜鈴状”のホールフェルミ面が位置する。図ではそれらの1個づつを示してある。また各dHvA振動が，フェルミ面上のどの軌道に対応するかも示した。α振動数は電子フェルミ面の角の部分，γ振動数はそのつけ根部分をまわる軌道に対応する。β振動数はリング部分，δ振動数はそれをつなぐ部分の軌道に対応する。またνとξ振動数

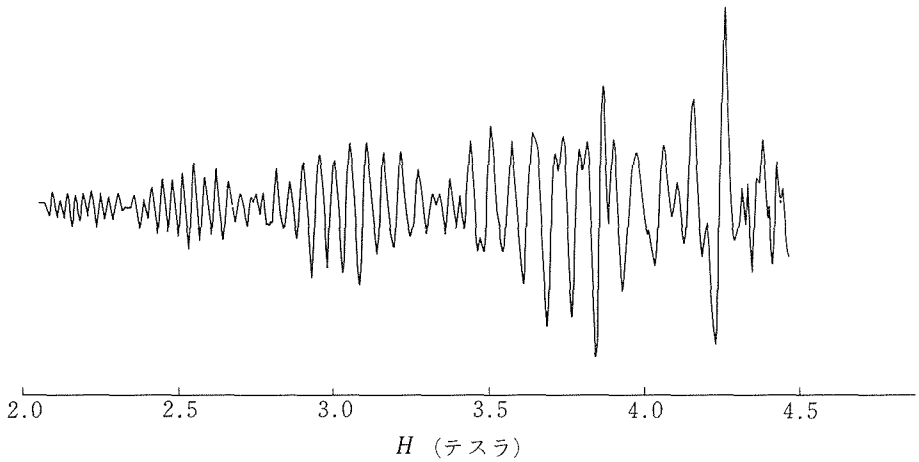


図3.19　HfB_2のdHvA振動の一例

はリングの内周と外周にそれぞれ対応する。一方ε，μ，ζ振動数はホールフェルミ面に起因し，ε振動数はくびれ部分，μ振動数はふくらみ部分の軌道に対応する。ζ振動数はホールフェルミ面の外周をまわる軌道であるがZrB_2では観測しているもののTiB_2では観測できていない。

これらのフェルミ面モデルの体積を計算することによりキャリア濃度を算出できる。各K点にある電子フェルミ面はブリルアンゾーンあたり2個，また各A点にあるホールフェルミ面は1個入っている。これから求めた電子およびホール濃度は単位胞あたりともに約0.02個である。この結果からTiB_2はZrB_2同様，キャリアとして同数の電子とホールを持つ半金属であることがわかる。

3.4.3　HfB_2のドハース・ファンアルフェン効果

HfB_2は遷移金属ニホウ化物のなかでTaB_2と共に最も高い，おおよそ3300℃の融点を持つ。フローティング・ゾーン法を用いて単結晶育成を行ったが，TiB_2以上の激しいホウ素の蒸発を伴い，組成の制御は極めて困難であった。蒸発による損失分を補うべく原料棒に添加したホウ素も，組成が定比に近ずくにつれ融点が高くなるので，より激しい蒸発が起ることになって失われてしまい，結晶組成は定比組成に到達できなかった。得られた結晶で最もホウ素濃度の高かったものでは$HfB_{1.81}$であった。

この結晶の残留抵抗比は10であり，かろうじてdHvA振動の観測に成功した。観測したdHvA振動の一例を図3.19に示す。測定の実験条件はTiB_2の場合とほぼ同等であったが，変調磁場の強度は約2倍にする必要があった。HfB_2についての測定は現在継続中であり，結果の得られている$(11\bar{2}0)$面におけるdHvA振動の角度依存性を図3.20に示

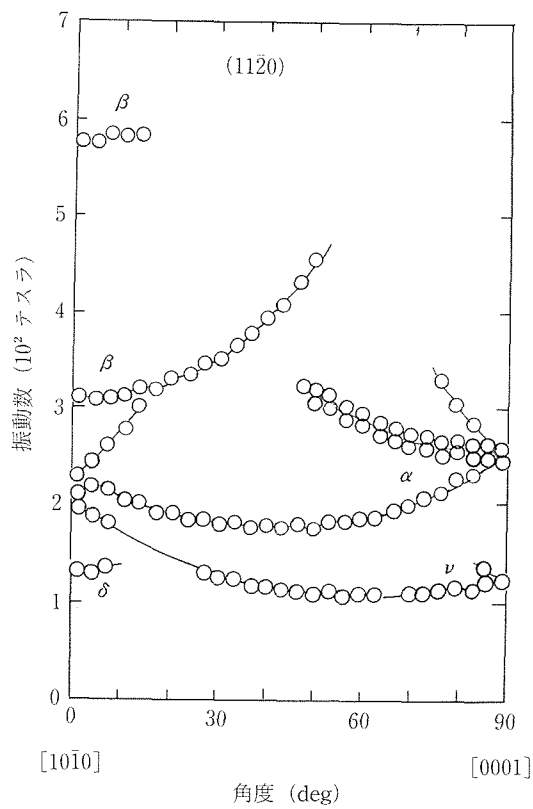


図3.20　HfB_2の$(11\bar{2}0)$面における10^2TのdHvA振動数の角度依存性

す。観測された振動数領域は1～6×10^2Tであり，TiB_2, ZrB_2で観測された10^3T台の振動数はまだ観測されていない。観測された振動数及びその角度依存性はZrB_2と良く類似している。したがって各振動数の同定はそれらに順じて行うことができる。α, βの両ブランチはZrB_2より数%大きいだけでほぼ等しい角度依存性を持ち，γ, δブランチはZrB_2より20%程度大きい。

HfB_2もTiB_2，ZrB_2と類似のフェルミ面を持つと期待されるが，測定途中であり，フェルミ面モデルを構成するまでにはいたっていない。ただα～γ振動数の各値を比較することによりHfB_2の電子濃度はZrB_2とおおよそ等しい単位胞あたり0.04個程度と推測される。

3.4.4 電子構造と結合

dHvA効果の測定から得られた4族遷移金属ニホウ化物のフェルミ面モデルおよびそれと一致する結果を与えるバンド計算(12)の結果から，これらニホウ化物の電子構造と結合について以下のことが理解された。

これらのニホウ化物は単位胞あたり0.02～0.04個の電子とホールを同数個づつ持つ半金属である。これらニホウ化物は結晶構造においては金属原子の層とホウ素原子の層が交互に積み重なっている層状構造をしていて，しかもホウ素原子間の距離は，その共有結合距離と極めて近く，ホウ素原子同志がSP^2タイプの黒鉛様結合をするのがニホウ化物における主要な結合と考えられてきた。したがってニホウ化物においては相当の二次元性または諸物性における異方性が期待される筈であるが，例えば電気抵抗などにおける異方性は極めて小さい。これはフェルミ面形状からも確かめられることであるが，これらニホウ化物のフェルミ面は二次元性をあらわすようなZ軸に平行な柱状のようなものとは全く異っており，異方性の小ささと対応する三次元的な形状を持っている。

この問題をバンド構造の方からみると，まず図3.21に示すTiB_2の状態密度(12)は主にP_1～P_4の4つのピークからできていて，フェルミ準位は大きなピークP_3とP_4の谷間に位置する。2つのピークP_1とP_2はホウ素の2Sと2Pに起因するバンドであり，P_3とP_4は金属のd軌道とホウ素のP軌道の混成によるボンディングバンドと反ボンディングバンドである。これらのバンドはフェルミ準位近くで

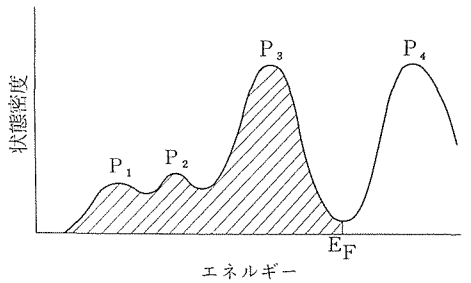


図3.21 定性的に示した4族遷移金属ニホウ化物の状態密度

Pz的でありピーク付近ではd的である。4族遷移金属のニホウ化物の価電子は単位胞あたり10個で，ちょうどp-d混成ボンディングバンドが満たされた状態である。したがってこれらニホウ化物ではMe-Bの共有結合が非常に強い。一方P_1とP_2に対応するS-Pバンドはホウ素原子のP軌道の相当部分をP-d混成バンドにさくために，SP^2バンドを十分完成した形になっていない。このためにB-B結合は期待された程強くないと考えられる。このようにこれらのニホウ化物ではMe-B結合が主要な役割を果たすために，層状化合物ではあるが，異方性の小さい化合物となっているのである。

参考文献

1) T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa, J. Phys. C **9**, 1235 (1976).
2) B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos and L.L. Boyer, Phys. Rev. B **22**, 1946 (1980).
3) W.S. Williams, "Progress in Solid State Chemistry" Vol. 6 (Pergamon Press, Oxford, 1971) p.57.
4) J. Piper, "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology" (J.T. Waber, P. Chiotti, and W.N. Miner, eds.), Inst. Metals Div., Spec. Rep. No. 3, p3. Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1964.
5) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Mat. Sci. **21**, 1011 (1986).
6) G. Smith and W. Gläser, Phys. Rev. Lett. **25**, 1611 (1970).
7) A.L. Giorgi, E.G. Szklarz, E.K. Storms, A.L. Bowman and B.T. Matthias, Phys. Rev. **125**, 837 (1962).
8) G. Ries and H. Winter, J. Phys. F **10**, 1 (1980).
9) 無機材質研究所研究報告書第40号 26頁
10) Y. Ishizawa and T. Tanaka, Solid State Commun. **51**, 743 (1984).
11) T. Tanaka, Y. Ishizawa, E. Bannai and S. Kawai, Solid State Commun. **26**, 879 (1978).
12) H. Ihara, M. Hirabayashi and H. Nakagawa, Phys. Rev. **16**, 726 (1977).

4．表面フォノンに関する研究

4.1 はじめに

最近電子線や分子線の非弾性散乱の測定技術の発展により固体表面に局在した原子振動（表面フォノン）のエネルギー分散関係が高精度で測定できるようになった。エネルギー分散関係は表面付近の原子振動を特徴付ける最も基本的な関係であり，これにより表面フォノンの状態が詳細に議論できるようになる。30年前の中性子散乱法の出現が固体のフォノン研究に与えた衝撃と同様に，表面フォノン分光法は表面フォノンのみならず，フォノンの関与する現象，例えば表面近傍での電子ーフォノン相互作用の解明また表面での構造相転移や表面化学反応などの表面科学の基礎分野で威力を発揮するものと期待される。

ここではまず表面フォノンの概念について簡単に説明し，エネルギー分散関係の測定方法である電子エネルギー損失分光法（Electron Energy Loss Spectroscopyしばしば EELSと呼ばれる）の測定原理，特徴，現在の性能について述べ，遷移金属炭化物の(100)と(310)結晶面の測定結果などについて紹介する。

物質表面には表面に沿って伝搬し，内部に入るにつれて減衰する原子振動の波が存在する。レイリー波と表面フォノンポラリトンが比較的古くから知られているが，これらの波は表面から1波長の深さに大部分のエネルギーを集中して伝搬し，波長に比例して物質内部に浸み込む性質をもっている。これらの波とは別に波長と関係なく表面近傍の数原子層のみに局在するフォノンが存在する。これらの表面フォノンは表面での原子列の不連続に原因した短距離原子間相互作用の変化によって生ずる。これらの波はレイリー波や表面ポラリトンと区別するために微視的表面フォノン（Microscopic Surface Phonon）と呼ばれている。

図4．1にNaCl結晶の(100)面の模式図を示した。ここでは簡単のため最近接原子間の相互作用のみを考慮することにする。最外層の原子では，最近接原子の数は固体内部より少なくなり，したがって原子変位に対する復元力が弱まり，固有振動数が減少する傾向がある。これらの固有振動数(ω_s)がバルクフォノンバンドからずれる場合，またはバンド内の周囲のバルク振動モードと共鳴状態とならない場合には表面局在モード，すなわち微視的表面フォノンとなる。同様に最外層と第2層間の結合も一般には固体内部とは異なるため（この結合は半導体表面ではバックボンドと呼ばれる），第2層の原子の固有振動数の変化によっては，表面第2層に局在する可能性も生ずる。これらの微視的表面フォノンはちょうど半導体表面に局在した電子の表面準位（ダングリングボンドやバックボンド）と似ている。すなわち表面最外層の原子の一方の化学結合が切れているためバルクと異なったエネルギー準位が生ずる。この新しい準位がバルクのエネルギーギャップ内に落ち込むとバルクの電子状態と結合できず，表面局在準位（表面状態）となる。微視的表面フォノンはフォノンの表面状態ということもできる。電子の表面状態に比較すると微視的表面フォノンは現象論である格子力学が適用できるため，その物理的意味も直感的に理解しやすい特徴をもっている。またこのモードは表面数原子層に局在するため表面の状態にきわめて敏感であり，表面での多彩な現象の検出も期待できる。

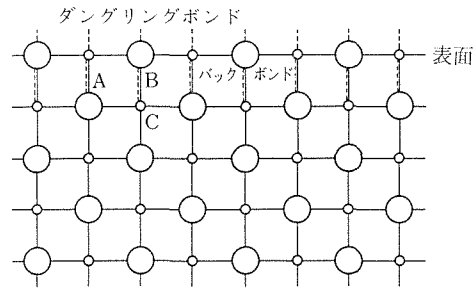


図4．1　NaCl型結晶表面の模式図

微視的表面フォノンの議論は歴史的には38年前にLifshitzとRosenweig[1]により理論的にその存在が示されたことにより始まる。1952年にWallis

は2原子結晶の1次元最近接相互作用モデルによりバルクのフォノンバンドのエネルギーギャップ内に表面に垂直に変位するモード(ワリスモード)が出現することを発見し[2]，1968年には3次元モデルでもこのモードの存在を確認した[3]。

このモードはバルクの光学縦波モードが表面での化学結合の切断という摂動によりソフト化してギャップ内に落ち込んだものである。これと独立にLucasは1968年にNaCl型の結晶の(100)表面に局在する表面に平行に変位する振動モード（ルカモード）がバルクの光学フォノンバンドのすぐ下に現れることを発見した[4]。さらに最近になるとChen達によって幾つかのアルカリハライドの(100)表面の表面フォノンの分散関係がシェルモデルに基づいて詳細に計算された[5]。

これらの理論的な研究に対して実験的研究は著しく遅れていたのが現状である。昔から表面近傍の数原子層の振動振幅がバルクよりも大きいことが知られていたが、具体的な振動数や振動モードが測定されるようになったのはつい最近である。特にEELSによる実験はユーリッヒのグループによってNi(100)のレイリーモードが4年前に観測されたことに始まる[6]。引き続いて我々のグループで初めてワリスモードやルカモードなどの微視的表面フォノンを実験的に検出し，そのエネルギー分散を測定した[7-11]。ここではそれらの測定結果のうち，遷移金属炭化物に関するものを**4.3—4.4**節で述べ，グラファイト結晶及び超薄膜について**4.5**節で，またTaC(111)表面に吸着した分子の振動について**4.6**節で紹介する。

4.2 EELS装置とエネルギー分散関係の測定

使用した高分解能EELS装置は電子銃，モノクロメータ，レンズ，散乱室，アナライザおよび検出器から構成されている。図4.2に示す我々の使用した装置では2段の静電偏向型エネルギー分析器をモノクロメータとアナライザとして使用しており，入射電子のエネルギー半値幅はいくつかの工夫により，約3meVまで絞ることができる[12]。このスペクトロメータは超高真空槽に入っており，油拡散ポンプとチタンサブリメーションポンプにより10^{-8}Paまで排気される。付帯した低速電子線回折(LEED)とオージェ電子分光(AES)を使用して表面の原子配列および表面の化学組成を確認した後にEELSスペクトルを測定する。この装置では電子の入射方向を変えて角度分解のスペクトルを測定することができる。

図4.3に単結晶表面で散乱した損失電子の強度の角度分布を模式的に示した。回折条件を満足する方向に強い信号強度が観測されるが、このピークは双極子突起と呼ばれており、双極子散乱の特徴である。表面近傍で電荷が表面垂直方向に振動すると固体表面から真空中へ双極子場が伸びてゆく。このとき電場の浸みでる距離は波長に比例するため，波長が長くなるほど遠くまでのび，電荷粒子や光を強く散乱することになる。このため双極子散乱の際の運動量変化は小さく，散乱電子は弾性散乱強度の強い回折波方向に集中することになる[13]。

この双極子散乱領域（回折方向）から離れると，1～2桁信号強度の低く異方性の少ない散乱領域が存在する。この領域は衝突散乱領域と呼ばれている。双極子散乱を免れた電子が固体表面にさらに近づき表面近傍の原子ポテンシャルにより散乱される過程である。この衝突散乱の強度は双極子

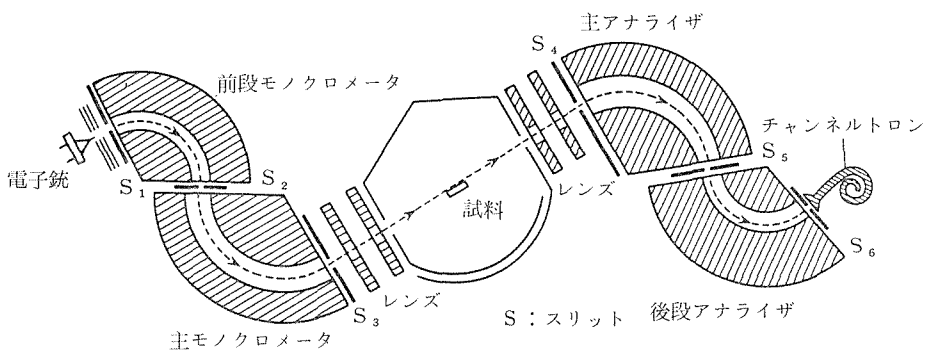


図4.2　EELS装置の模式図

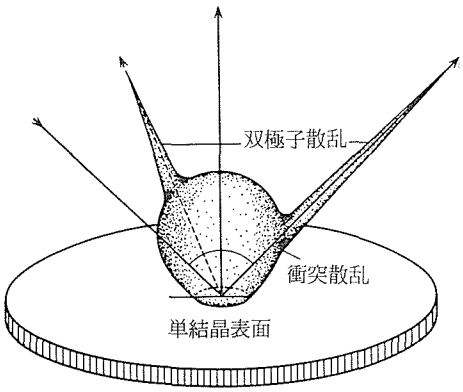


図4.3　単結晶表面でフォノンを励起した電子の信号強度分布

散乱に比較して極端に低いけれど散乱ポテンシャルに関する詳細な情報を含んでいる。表面フォノンのエネルギー分散が測定されるのもこの衝突散乱領域である。

次にエネルギー分散関係の測定法について説明する。ここでは簡単のために運動学的理論を使って議論する。フォノンに対する電子の衝突断面積 $d^2\sigma/d\Omega d\varepsilon$ は黄金則によりボルン近似の範囲で次の式であたえられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\cdot d\varepsilon}=A_k\delta(\omega,K) \tag{1}$$

ここで

$$A_k=\frac{k^S}{k^I}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 V_k \tag{2}$$

$$V_k=\langle k^S \mid V(x) \mid k^I\rangle=\int dx\, V(x)e^{ik.x} \tag{3}$$

$$\delta(\omega,K)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dt e^{-\omega t}\times\sum_{ij}\langle e^{-ik\cdot x_j(o)}e^{-ik\cdot x_j(t)}\rangle\ T \tag{4}$$

$$K=k^S-k^I$$

ここで，mは電子の静止質量，$|\mathbf{k}^I\rangle$ は波数ベクトル $\mathbf{k}^I$ をもつ入射電子の波動関数で，$|\mathbf{k}^S\rangle$ は波数ベクトル $\mathbf{k}^S$ の反射電子の波動関数で，おのおの平面波で近似する。V(x)は原子の散乱ポテンシャルであり，V_K はそのフーリエ成分である。式(4)の $\langle\ \rangle_T$ は温度Tのフォノンいのカノニカル・アンサンブル平均であり，$\sum_{ji}$ は各原子についての和を意味する。次に各原子の変位ベクトルが $e(q_{//})$ で分散関係が $\omega(q_{//})$ である1つのフォノンモードのみの散乱を考えると，式(4)は次のように変形される。

$$\delta(\omega,K)=NV_e^{-2W}\Big\{\sum_G\delta(K-G)\delta(\omega)+\sum_q\frac{K\cdot e(q))^2}{2N\omega q}\times[\langle n_q+1\rangle_T\,\delta(\omega-\omega_q)\sum_G\delta(K-q-G)+\langle nq\rangle_T\,\delta(\omega-\omega_q)\sum_G\delta(K+q-G)]+O\left(\frac{1}{N^2}\right)\Big\} \tag{5}$$

ここで，Nは原子の数で，Vは逆格子空間の単位胞の体積である。e^{-2W} はデバイ・ワーラ因子である。$\langle n_q\rangle_T$ はボーズ・アインシュタイン分布で，**G**は逆格子ベクトルである。

式(5)の第1項は零フォノン過程でブラック反射を示す。第2項の始めの項が1個のフォノンを励起する過程で，次の項が1個のフォノンを吸収する散乱に対応する。この過程では，波数ベクトルおよびエネルギーに関して，次の保存則が成立する。

$$K=k^S-k^I=G\pm q \tag{6}$$

$$\hbar\omega=E^S-E^I=\pm\hbar\omega_q \tag{7}$$

ここで，E^S と E^I は入射電子および反射電子のエネルギーである。式(5)の最後の項は2個異常のフォノン励起が関与する散乱過程であり，高温でその寄与が増加する。この過程では散乱に関与するフォノンのエネルギーおよび波数ベクトルの自由度が保存則の数を越えるため，エネルギーの連続した散乱がすべての方向に生ずる。一方，1―フォノン励起過程は保存則(6)，(7)の制約により離散的な散乱が起こり，ある角度では特定のエネルギーのみに鋭いピークを形成し，連続的な背景を与える多フォノン励起過程と容易に区別することができる。以上の議論は3次元的な周期をもつ原子配列についての散乱であるが，高いエネルギー分解能が実現しているエネルギー領域は数百eV以下である。このため，電子が固体内へ侵入できる深さは約15Å程度であり，表面に垂直方向の周期姓が破れ，散乱の保存則が弱まり，式(7)は次の式に置き変えられる。

$$K_{//}=k^S{}_{//}-k^I{}_{//}=G_{//}\pm q_{//} \tag{8}$$

ここで，$\mathbf{k}^I{}_{//}$，$\mathbf{k}^S{}_{//}$，$\mathbf{G}_{//}$，$\mathbf{q}_{//}$ は各ベクトルの表面平行成分である。このためEELSでは表面に局在したフォノンが感度よく観測されることになる。

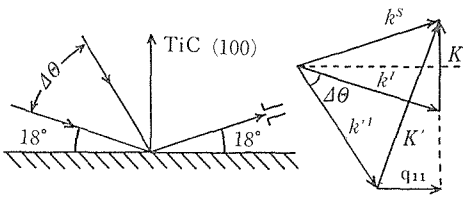


図4.4　散乱条件と励起したフォノンの波数ベクトルの関係

図4.4を使って表面フォノンの分散関係の測定を具体的に説明する。清浄なTiC (100) 表面に72°の入射角でビームを入射し，出射角72°に散乱された電子をエネルギー分析する。これが前節で述べた鏡面反射条件であり，この条件では式(8)を用いて$\Delta\theta=0$により$\mathbf{q}_{//}=0$となる。エネルギー分散関係を求めるためには，この鏡面反射条件から入射ビームの方向$\Delta\theta$を回転させる必要がある。式(9)を使用すると励起するフォノンの波数ベクトル$\mathbf{q}_{//}$（Å^{-1}単位）が求まる。すなわち，

$$\boldsymbol{q}_{//}=2\pi\sqrt{E_0/150}[\cos 18-\sin(18+\Delta\theta)] \quad (9)$$

ここで，E_0は1次電子のエネルギー（eV単位）である。フォノンの励起によるエネルギー損失は1次エネルギーに比較して小さいので，ここでは無視できる。式(9)の$\Delta\theta$を増加させると図4.4に示すように$\mathbf{q}_{11}$も増加する。E_0と$\Delta\theta$を適当に選べばブリルアンゾーン内での任意の波数ベクトルに対してフォノンの振動エネルギー，すなわちエネルギー分散関係を実験的に決めることができる[14]。

4.3　遷移金属炭化物(100)面の表面フォノン

図4.5はNaCl結晶構造の(100)表面の2次元実空間と逆格子空間を示す。測定はまずTiC (100)

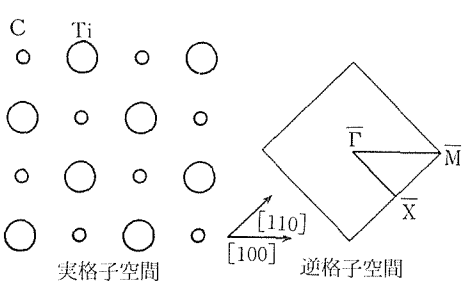


図4.5　TiC (100) 表面の実格子と逆格子の空間

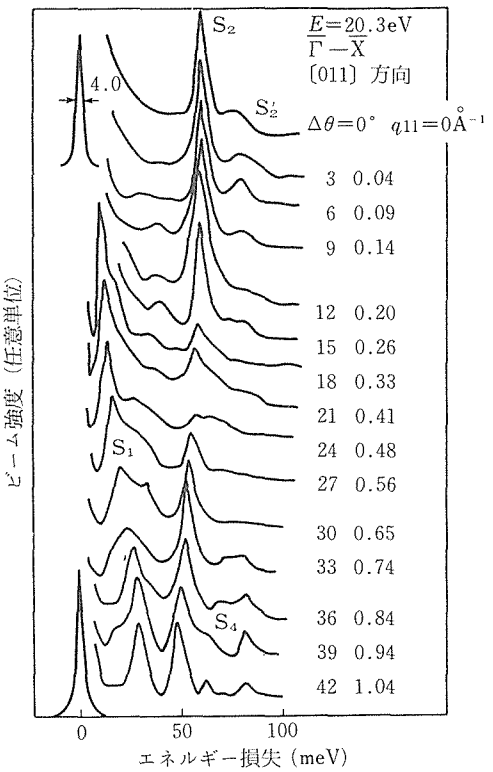


図4.6　角度分解EELSのスペクトル

の対称性のよい$\bar{\Gamma}-\bar{M}$と$\bar{\Gamma}-\bar{X}$軸に沿って行った。例えば$\bar{\Gamma}-\bar{M}$方向の測定の場合にはアナライザ，モノクロメータを［010］方向に沿って固定し図4.4のようにビームの入射角$\Delta\theta$を変えて，EELSスペクトルを測定する。

図4.6に入射エネルギー20.3eVの電子を使用し$\bar{\Gamma}-\bar{X}$方向で測定した角度分解型EELSスペクトルを示す。幾つかの損失ピーク（S_1，S_2，S_2'，S_4）が観測される。これらのピーク強度とエネルギーは入射角を変えることによって大きく変化する。S_2とS_2'のピーク強度は$\Delta\theta=0$付近で著しく変化するために，図4.6では各スペクトルは各損失ピークがほぼ一様になるように調整した。図4.7にE=16.5eVの損失ピーク強度の角度依存性を示す。S_2，S_2'モードは双極子突起を持つ。このことはS_2，S_2'モードは赤外活性モードであり，その振動モードは全対称表現に属することを意味する。図4.6の値$\mathbf{q}_{11}$は式(9)から計算されたものである。

図4.8に$\bar{\Gamma}-\bar{X}$軸に沿ったエネルギー分散関係を示す。2本の音響学モードと3本の光学モード

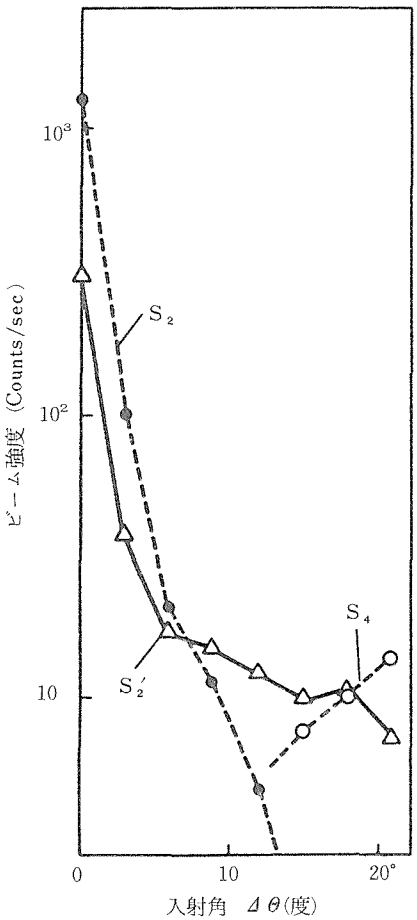


図4.7　ピーク強度の角度依存性

が観測されている。違ったエネルギーでの測定点は異なった記号（黒丸，白丸，三角）で示されているが，これらのデータ点は実験誤差の範囲内(±2meV)でよく一致している。図中の点線と波線は次節で述べる計算値である。

4.4　エネルギー分散関係と各モードの同定

遷移金属炭化物の化学結合はやや複雑である。主な凝集力は金属原子の共有結合であり，また金属原子と炭素原子間にはクーロン相互作用もあり，このイオン結合はさらに伝導電子によって部分的にシールドされている。このため中性子散乱によって測定されたバルクフォノンのエネルギー分散を説明するためには，次のような相互作用を取り込んだシェルモデルが必要である。

(1)　最近接相互作用・第2近接相互作用

(2)　各原子間のクーロン相互作用

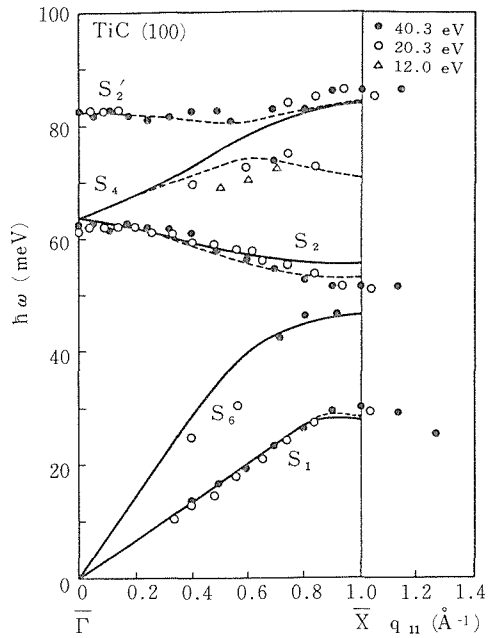


図4.8　TiC (100) 表面の表面フォノンのエネルギー分散（実線と点線は計算値）

(3)　各原子の分極

(4)　伝導電子によるクーロン相互作用の部分的遮蔽

これらの効果や相互作用を12個のパラメータで表現することによってTiCバルクフォノンの分散曲線を実現することができる[15]。そこでこのシェルモデルを使用してTiC (100) 表面の計算を行った。

まず無限に広がった (100) 面を表面にもつ厚さ16原子層の超薄膜完全結晶を考える。表面に平行方向の周期性を利用してフーリエ変換すると，格子振動の運動方程式の変数は1原子層当り6個（2個の原子に相当）に減らすことができる。したがって，調和近似の運動方程式は96元1次方程式となる。実際にはいろいろな対称操作を利用して力の定数行列をブロック化して，小さい行列の対角化に問題を帰着することができる。計算機を使って対角化することによって96個の固有値（振動数）と96個の固有ベクトル（各原子の変位と変位方向）が得られる。この96個の振動モードを表面に局在する程度により表面フォノンモードと共鳴モード，バルクモードに分けることができる。

16層という極薄膜なので膜厚の表面フォノンに与える影響が心配になるが，この効果は膜の表裏

の表面フォノンの縮退度から調べることができる。例えば16層では2つのモードの振動数は3桁まで一致するため，実験精度と比較して十分な精度をもっていることが確認されている。

図4.9(a)，(b)にTiC(100)面の計算結果を示す。(a)の場合は表面付近での相互作用がバルクと変わらないと仮定した，すなわち表面近傍もバルクフォノンと同じパラメータを使用して計算した。(b)の場合は表面フォノンの実測曲線を説明するために，表面付近のパラメータを変化させて計算した結果である。実践が表面モードを表している。斜線の部分はバルクフォノンバンドを示している。バルクバンドの音響学バンドと光学バンドの間にはエネルギーギャップが存在する。図の記号でSHはShear Horizontalモード（表面に平行で波数ベクトルに垂直に変位するモード）を示している。またSPはSagiatal Planeモード（表面垂直と波数ベクトルのつくる平面内で変位するモード）を示している。S_1はレイリーモードで，S_2はワリスモードである。S_4，S_5はルカモードである。S_6は音響学的縦波モードで共鳴状態となっている。S_1，S_2，S_4，S_6はSPモードであり，我々は測定条件ではこのSPモードのみが観測可能で，SHモードのS_7とS_5モードは検出されない。前節でも説明したように，表面層のソフト化によって最外層に局在する表面フォノンはバルクバンドの下に現れる。特に表面垂直方向に変化するS_1，S_2のソフト化は大きい。

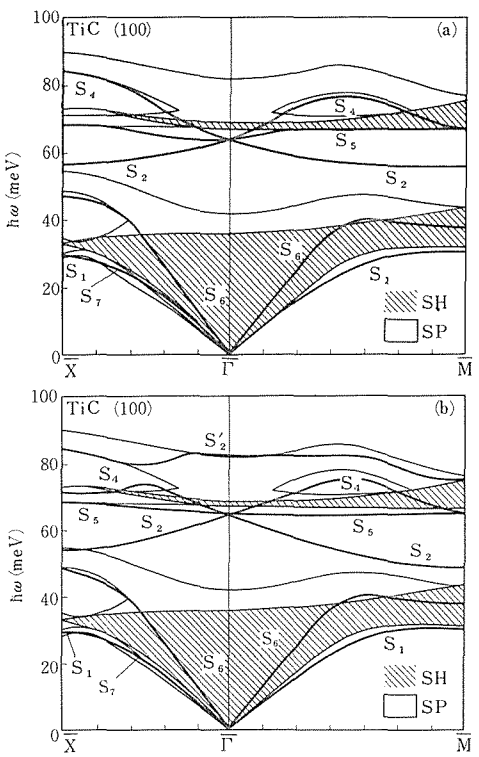


図4.9　シェルモデルで計算したTiC(100)表面フォノンの分散関係。(a)緩和のない場合，(b)緩和のある場合

図4.8の実線は(a)の場合を示したものである。実験データのS_1，S_2，S_6，S_4モードを良く説明している。興味のもたれる点はS_2'モードである。このモードは双極子散乱でも観察できるため，$\bar{\Gamma}$点では全対称（Al）表現に属している。最外層の原子の自由度でこの対称表現を満たすモードはS_1とS_2だけであり，S_2'を説明するためには第2層以下の原子の自由度も考慮しなければならない。$\bar{\Gamma}$点でバルクバンドの上に位置するS_2'モードは，第2層の炭素の復元力が内部に比較して強化されたことを意味する。S_2'は$\bar{\Gamma}$点では表面に垂直の振動であるため，図4.1のBかCの力の定数が増加したことになる。もしC結合が変化した場合には，同様な変調を第3層も受けるはずであるが，この実験ではそのようなモードは検出されていないため，B結合の力の定数の変化と同定することができる。

第1層と第2層間の結合にはもう1種類の（図4.1でAと示した）結合が存在する。このA結合の力の定数変化は$\bar{\Gamma}$点での最外層の炭素の垂直方向の振動モード即ちS_2（ワリス）モードの振動数に反映する。図4.8のS_2の実験データはA結合の力の定数がバルクと同じか，やや弱くなる傾向があることを示している。

以上の議論を考慮して表面層の力の定数を変化させて計算した結果が図4.9(b)である。図4.1のB結合をバルクより20%強くすることにより，S_2'モードが光学フォノンバンドの上に出現する。$\bar{\Gamma}-\bar{X}$方向ではこのモードはS_4モードと混成し各準位は互いに反発している様子が分かる。これは図4.7の実験データを良く説明している。さらに細かい点を一致させるためには表面層の第2近接原子間のパラメーターを変えなければならない。$\bar{X}$点でのS_2モードを一致させるためには最外層の炭素—炭素間の結合を弱め，またS_1の一致のためには最外層のTiと第2層のTi間の結合を強める

必要がある。同様な結論は$\bar{\Gamma}-\bar{M}$方向のエネルギー分散の測定からも得られる。

以上の結果はTiC(100)表面上では最外層の金属の結合が内部より強化され，炭素の結合はほぼ固体内部と同じかやや弱まっていることを強く示唆している。このことは平面層でTi原子が沈み込んだ構造が存在していることを強く示している。

図4.10—図4.13にZrC, HfC, NbC, TaC(100)面の表面フォノンのエネルギー分散の測定結果を示す。TiC(100)面の場合と同様に，各結晶面においてレーリー・モード（S_1），ワリスモード（S_2），ルカモード（S_4）及びバルクフォノン上の新しいモード（S_2'）が観測され，TiC(100)面と同様にシェルモデルを使って実験データをうまく説明することができる[16),17)]。

図4.10—図4.13中に示した実線が計算結果であり，黒丸がデータ点である。NbCとTaCの音響学モード（S_1とS_6）を除いてはよく一致している。このTaCとNbCの理論との不一致にはバルク内での電子—フォノン相互作用が関係している[10)]。即ちNbCとTaCは超電導物質であり，超電導現象に関連したフォノン異常がバルクの音響縦波モードに存在する。フォノンがソフト化して，振動数の低い領域がある特定の波数ベクトルの部分に発生する。表面ではこのフォノンのソフト化機構が消失するために音響縦波モードがハード化する。図4.12と図4.13の計算モデルでは，このフォノン異常を考慮していないために実験との不一致が生ずる。従ってダブル・シェルモデルにより，このフォノン異常を取り込むと，これらの実験をよく説明できる[18)]。

実験データを説明するために，変えた表面層のパラメータを表1に示す。ここでは，特に大きな変化が生じている，表面に垂直な方向の結合に注目し，これらの力の定数のバルクからの変化量を示した。すべての面で，最外層の金属原子と第2層の炭素原子間の結合は強化され，逆に最外層の炭素原子と第2層の金属原子間の結合は弱まって

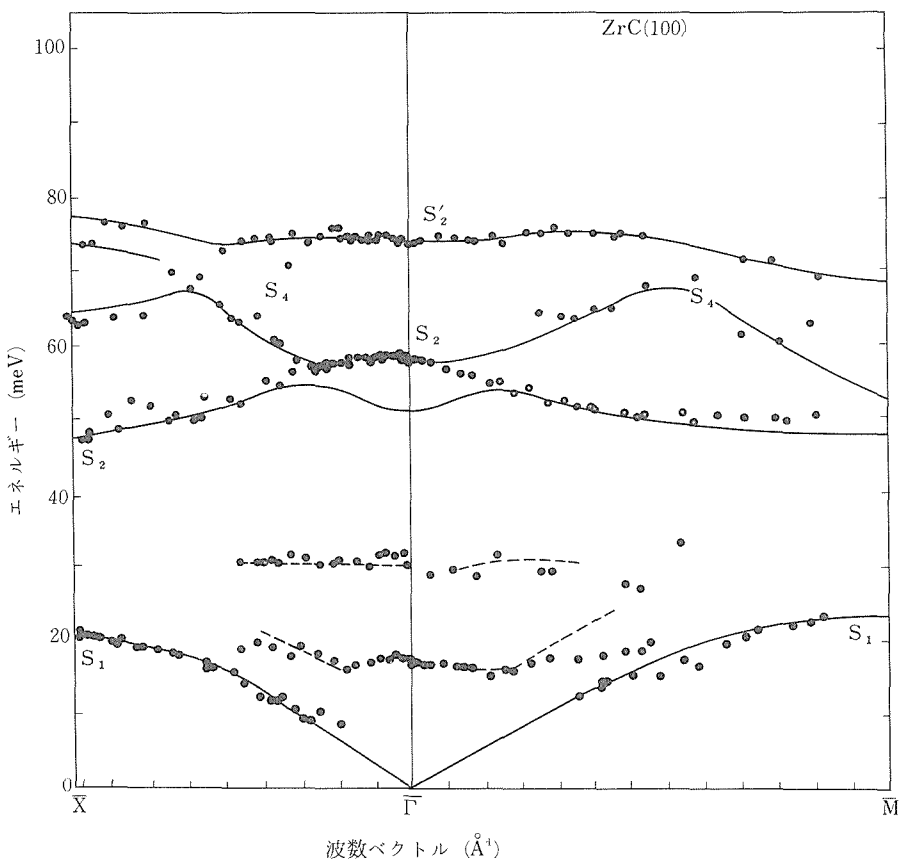


図4.10　ZrC(100)面の表面フォノン

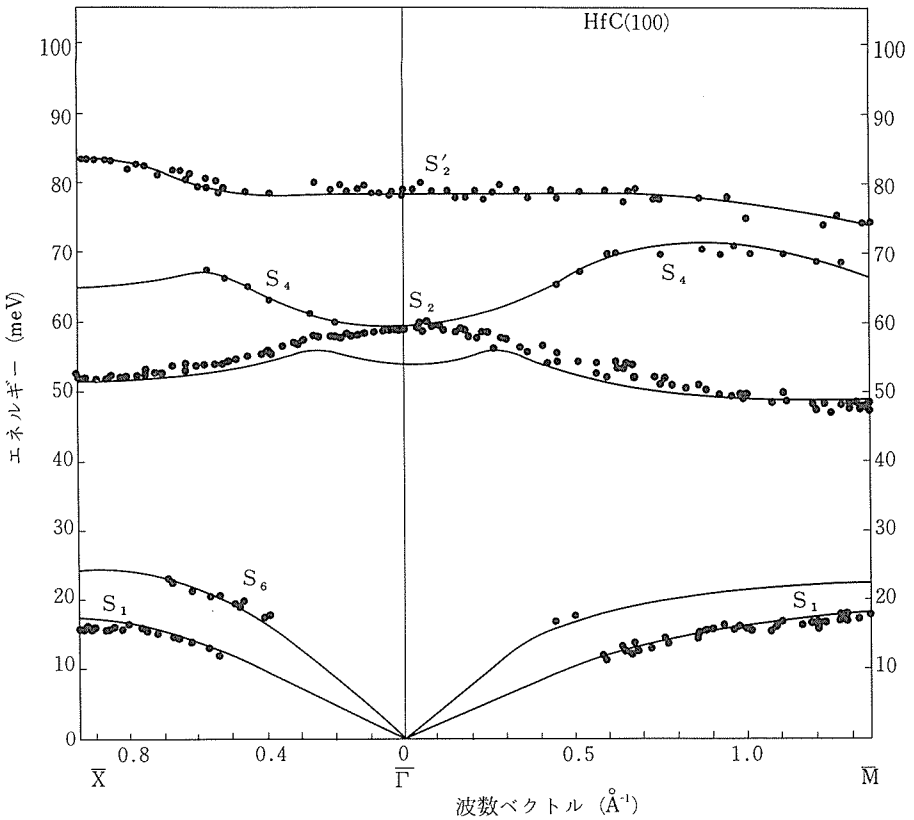


図4.11　HfC(100)面の表面フォノン

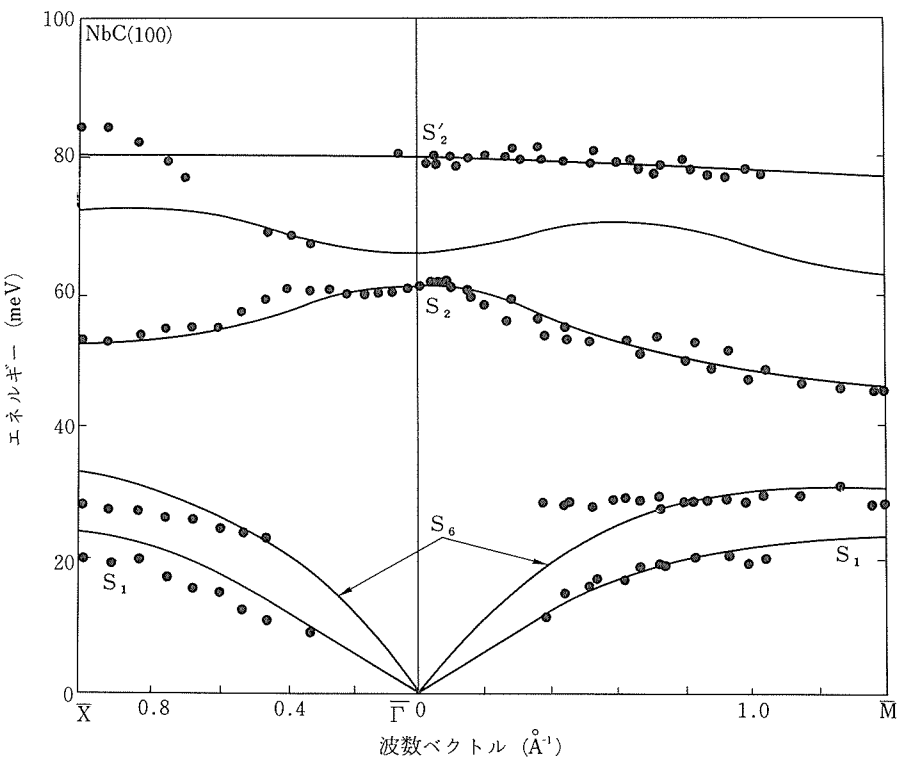


図4.12　NbC(100)面の表面フォノン

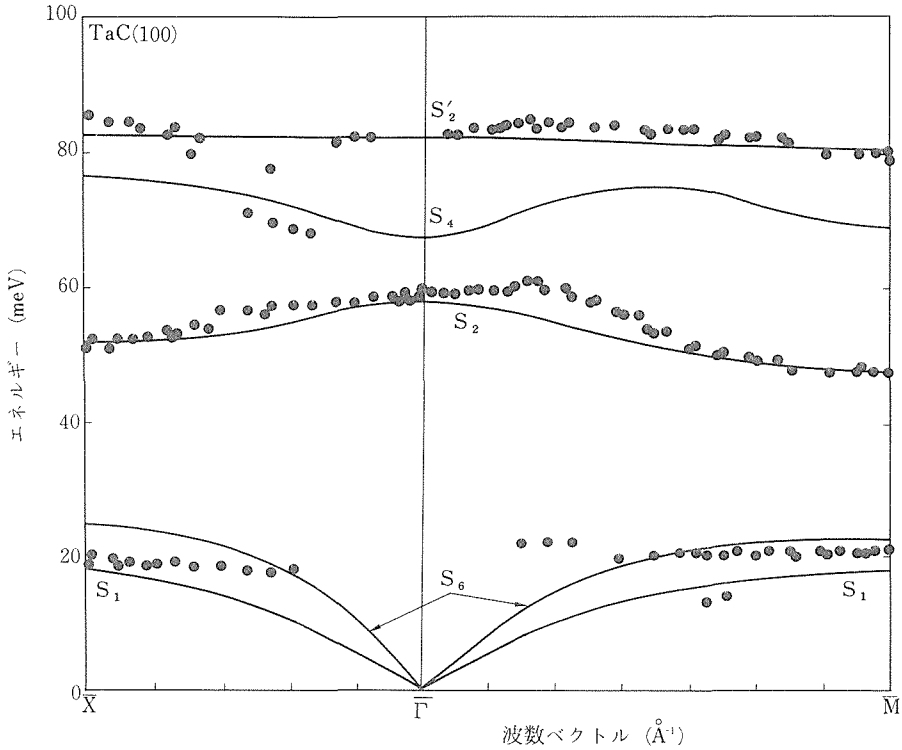


図4.13　TaC(100)面の表面フォノン

いる。この傾向は，金属原子の質量が大きくなるにつれて，大きくなる。

以上の結果は，図4.14に示すように，表面最外層で金属原子が沈み込み，逆に炭素原子が浮き上がったランプリング構造の存在を示唆している。最近，TaC(100)面がLEEDを使って構造解析され，Ta原子が0.01nm沈み込み，また炭素原子が0.01nm浮き上がっている，図4.14のようなランプリング構造が報告されている[19]。

表4.1のデータからはTiC(100)面のランプリング構造は，測定した炭化物のなかで最も小さいことが予想される。最近，EXAFSを使って，TiCの内部の炭素欠陥の周囲の原子位置が測定された結果，図4.14のランプリング構造と同様に，欠陥に隣接するTi原子は，欠陥から遠くの方向に0.007nm変位していることがわかった[20]。TiC(100)表面の詳細な構造解析が待たれる。

以上は，平坦な(100)表面のデータであるが，(110) や (111) など異なった結晶面のフォノン構造も，表面層の原子構造や電子状態と関連して興味がもたれる。図4.15に，3原子層ごとに，1原

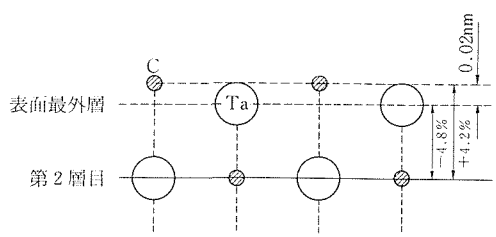


図4.14　TaC(100)表面を構造解析した結果得たランプリング構造

表4.1　遷移金属炭化物 (100) 面の，最外層と第2層間の力の定数の変化量。実測した表面フォノン分散曲線を再現するように決めた変化量。ここで，1M：最外層の金属原子，1C：最外層の炭素原子，2M：第2層の金属原子，2C：第2層の炭素原子を意味する。

結合の種類	TiC	ZrC	HfC	NbC	TaC
1M−2C	+20%	+20%	+20%	+50%	+48%
1M−2M	+18	+5	+50	0	0
1C−2M	−5	−24	−50	−20	−45

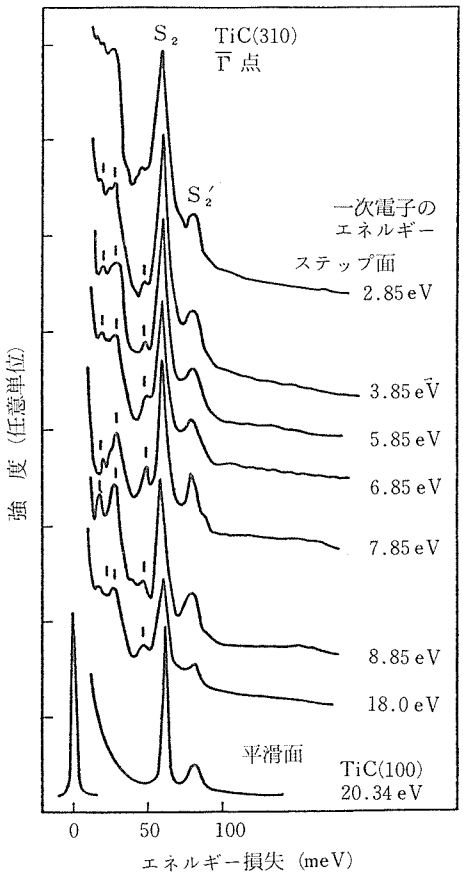


図4.15　TiC(310)面のEELSスペクトル

子層の高さのステップをもつTiC(310)表面の，鏡面反射条件で測定したEELSスペクトルを示す。比較のために，(100)表面のスペクトルも図示する。(310) のステップ面でもルカ (S_2) モードやS_2'モードが存在するが，これは，わずか3原子層の広さのテラスでも，平坦な (100) 面と同様なランプリング構造が生じていることを示している。

さらに，ステップ面固有の三つの振動ピークの解析は，テラス端のTi原子とすぐ下の炭素原子の結合が，約40%弱まっていることを示し，テラスの上とは逆に，テラス端のTi原子が最外層から浮き上がっている可能性を示唆している[21]。

4.5　関連物質の表面フォノン

IV族，V族の遷移金属炭化物の関連物質として，高融点金属と，単体の炭素であるグラファイトの表面フォノンを取上げる。

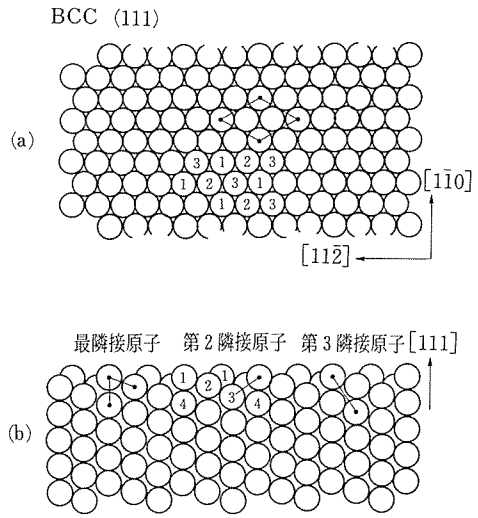


図4.16　体心立方晶 (111) 表面の模式図。(a)は上から見たところ。1，2，3はそれぞれ表面第1層目，2層目，3層目の原子を表わす。(b)は横から見たところ。1－2および1－4間に最隣接の結合が存在する。

4.5.1　Mo (111)

体心立方晶金属の (111) 表面は，面心立方晶の (110) 表面と共に，低指数面のなかでは表面単位胞が大きく原子密度が小さい，いわゆるオープンストラクチャーと呼ばれている表面である。このような表面では，図4.16に示したように表面第2原子層や第3原子層の原子が露出しているため，表面における凹凸が大きく，表面エネルギーを下げようとする力が働いて表面第1層目の原子は比較的大きく内側方向に格子緩和している事が知られている。例えばイオン散乱の結果によれば，表面第1層目と第2層目の層間距離がMo (111) では18%[22]，Fe (111) では27%も[23]固体内部の層間距離よりも縮んでいると報告されている。さらに，フォノンの立場から興味深いことは，これらの表面には表面共鳴モードが存在している事である。体心立方晶では (111) 原子面のある原子を考えた場合，最近接原子はその原子面の隣の原子面にだけでなく，±3番目の原子面にも存在している。このような結合の幾何学的構造により，〈111〉方向のバルクフォノンの縦波モードの分散は単調に増加する関係にならず図4.17の様に極大および極小を持った複雑な構造になる。(111) 表面においては，この分散を投影したものがバルクバンドとな

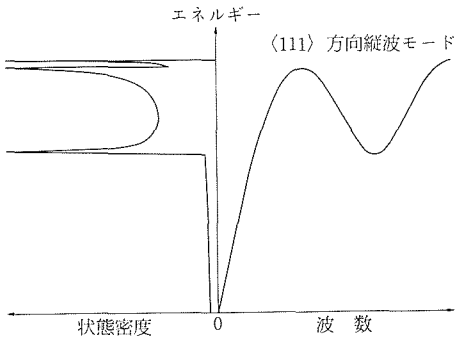


図4.17　体心立方晶の〈111〉方向に沿った縦波のバルクフォノン分散と状態密度。分散関係に極大，極小が存在するために，その領域より下のエネルギーでは状態密度が非常に小さいことがわかる。

るが，その状態密度は図に示したように極大値と極小値の間のエネルギー領域では高いが，その下では極端に小さくなっている。よって表面にこの状態密度の小さい領域内のエネルギーを持った振動がある場合には，それが固体内部に伝わっていく割合が比較的小さく，表面において大きな振幅を持つ可能性がある。これがいわゆる表面共鳴モードであり，これまでにFe (111) や[24]，同様な機構で表面共鳴モードが期待できる面心立方晶 (110) 表面のNi (110)[25]，Pd (110)[26][27]，それにCu (110)[28]などでみつかっている。

これらの特徴により，Mo (111) やW (111) 面のフォノンは基礎的な面からたいへん興味があるが，これまでほとんど研究されていなかった。図4.18，4.19にMo (111) 及びW (111) の鏡面反射条件でのEELSを示す。どちらの面においても2本ずつのロス及びゲインピークが見られる。Moで18meV，Wでは15meVに見られる低エネルギー

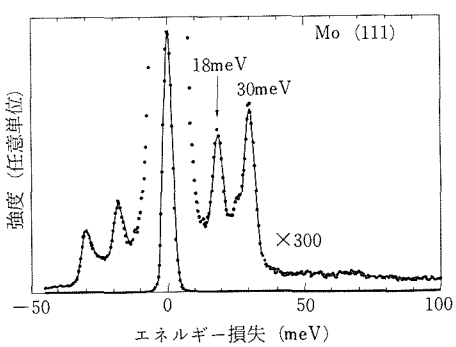


図4.18　Mo (111) のEELSスペクトル。

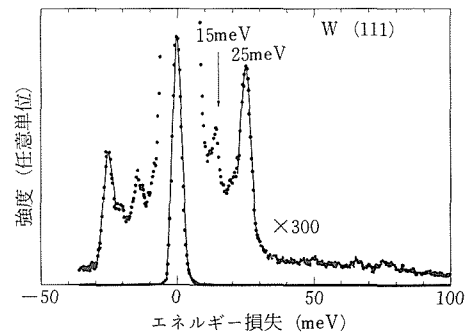


図4.19　W (111) のEELSスペクトル。

側のロスピークは前述の表面共鳴モードである。Moで30meV，Wで24meVに見られる高エネルギー側のピークは，これまで他の金属表面では報告されていない新しいモードであり，エネルギー的にはバルクバンドの直上に対応している。後で述べる格子力学の計算と合せて考えると，この新モードは前節の炭化物のS_2'モードと同様に，大きく内側方向に変位している表面第1層目の原子とその真下に位置する第4層目の原子との間の結合距離が大きく縮んだために力の定数が強まって現れたモードだと結論できる。図4.20にMo (111) のフォノン分散関係の測定結果を示す。この表面の場合，表面第3層目の原子まで露出しているため，これらの層内や層間およびこれらの層と下地との間の結合がすべて変化する可能性があり，パラメーターの数が多くなりすぎてしまう。このため，力の定数のモデルを用いた格子力学でこの実験を再現するようなパラメーターはまだ得られていない。図4.21に計算の一例を示す。格子緩和に伴う力の定数のバルクからの変化を考慮しないモデルでは(a)のように新モードが出現しない。Lennard-Jonesの6-12タイプのポテンシャルを仮定して，イオン散乱によって得られた格子緩和に応じて力の定数を変化させると，(b)のように，定量的には実験と合っていないが，バルクバンドの上に対応する表面モードが現れる。

以上のように高融点金属においても炭化物と同様に格子緩和に付随する高振動数モードが現れることが明らかになった。また，炭化物と違い1種類の原子しかないにもかかわらず大きな双極子活性を持つモードが存在するということは，表面において結合状態が変化したためにその荷電状態も

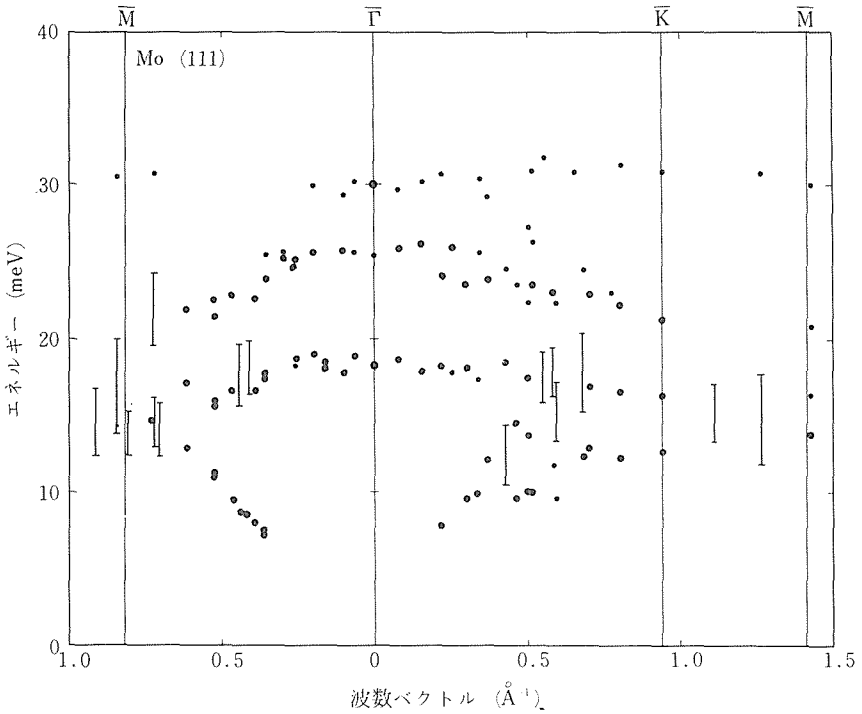


図4.20 EELSにより測定したMo (111) 表面のフォノンの分散関係。

大きな影響を受けていることを示している。

4.5.2 グラファイト

単体の炭素であるグラファイトは典型的な層状物質であり，層内の結合は強い共有結合だが，層間の結合は弱いファンデアワールス力による結合であるため，非常に異方性が強い。また，結合が層内で充足しており切れた結合手が存在しないため，比較的安定で気体の化学吸着等もしにくい。このような特徴によりグラファイトは固体潤滑や炉壁材などとしての応用上も，また物理吸着やインターカレーションなどの基礎科学の面からも広く興味を集めている物質である。

グラファイトのフォノンは古くから研究されてきたが，面内の強い結合に起因した高い振動数のため全エネルギー領域に渡って分散関係を実験的に決めることができなかった。バルクフォノンについては中性子散乱により30meV以下の低エネルギー領域[29]と$\bar{\Gamma}$点のみの幾つかのモードが光学的に測定されている[30]だけであり，表面フォノンについてはHe原子散乱法[31]とSTMによるトンネル分光法[32]が適用されているが状況はあまり変っていなかった。今回EELSを使用することにより，グラファイトのフォノン分散関係を全エネルギー領域に渡って測定することができた[33]。使用した試料は，溶融鉄をフラックスとした化学輸送法で成長させた，いわゆるキッシュグラファイトと呼ばれている物[34]で，群馬大学の住吉教授より提供をうけた。

図4.22に鏡面反射条件で測定したEELSを示す。エネルギー幅が約 3 meVの電子ビームを試料表面に照射すると，弾性散乱ピークのエネルギー幅は 6 meVに広がり，比較的高いレベルのバックグラウンドと40～50meVに幅の広いピークが現れる。これは電子的な励起による散乱に起因する現象である。半導体や半金属のようにキャリヤー数の少ない物質ではプラズモンの振動エネルギーは数＋meVとなり，その振動周期が緩和時間と同程度となるとプラズモンのピークは幅広になる。図

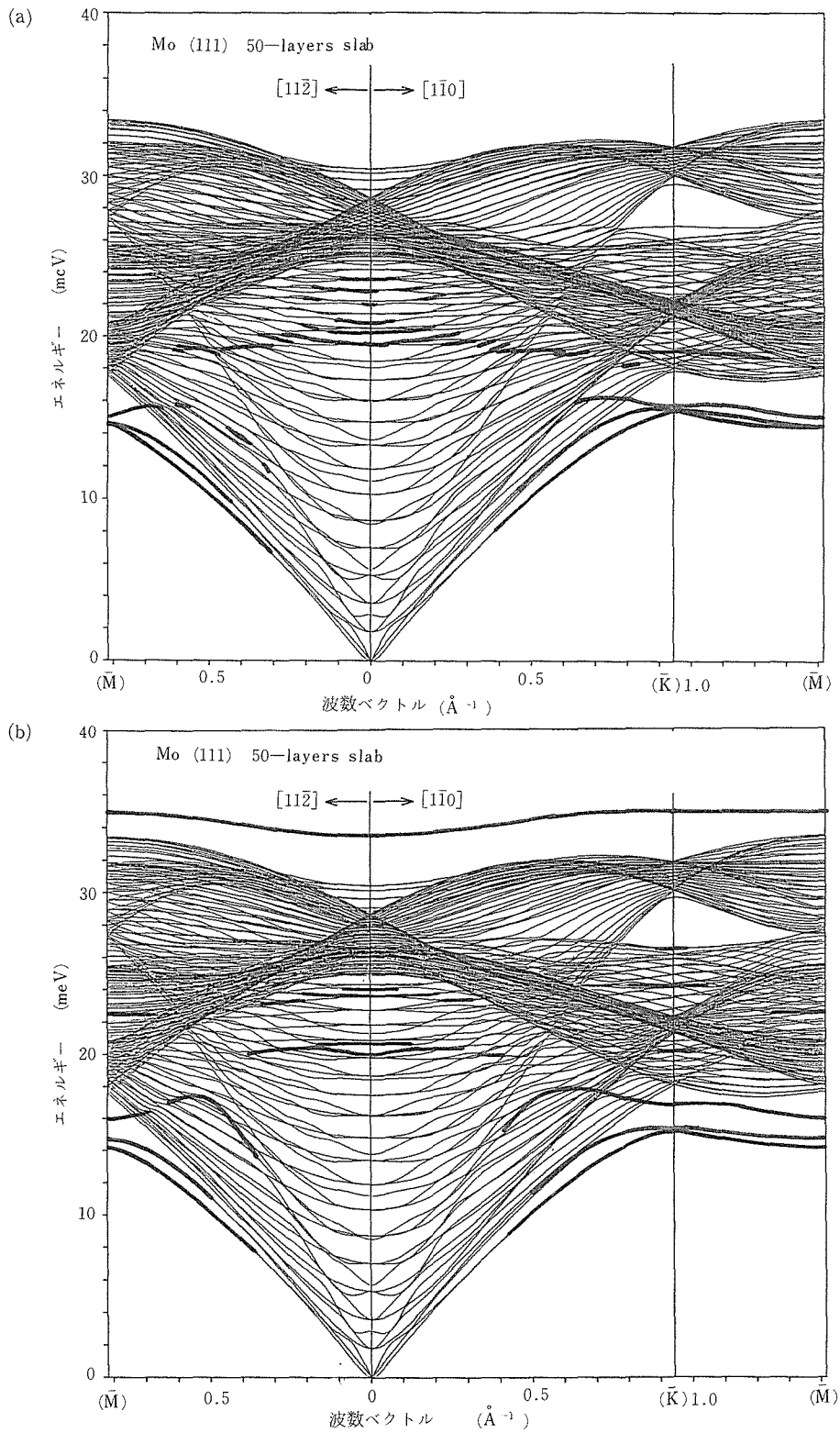


図4.21　第3隣接までの力の定数モデルを用いて計算した50層スラブ（薄膜）のフォノン分散関係。太い線で示されたブランチが表面での振幅が大きなモード。(a)は表面の格子緩和を考えていないモデル。(b)はイオン散乱によって得られた格子緩和を取入れたモデル。

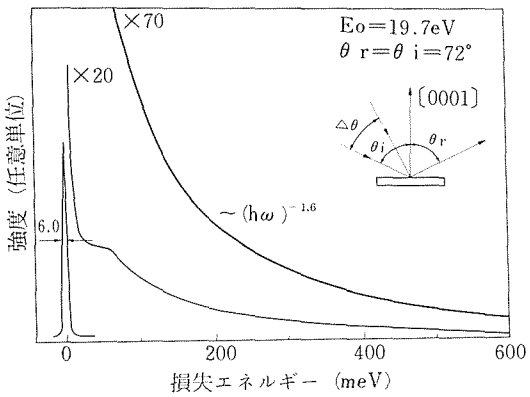


図4.22　鏡面反射条件で測定したグラファイトのEELSスペクトル。

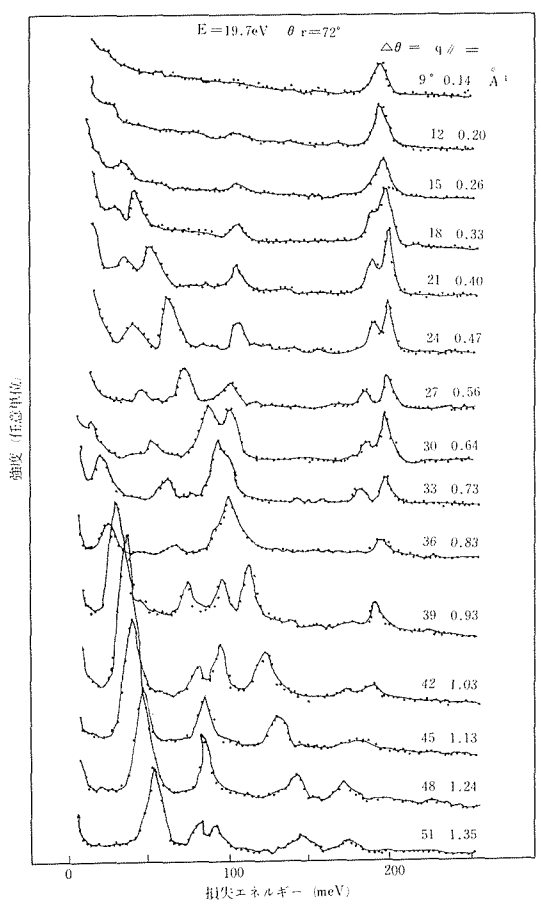


図4.23　衝突散乱条件の角度分解EELSスペクトル。

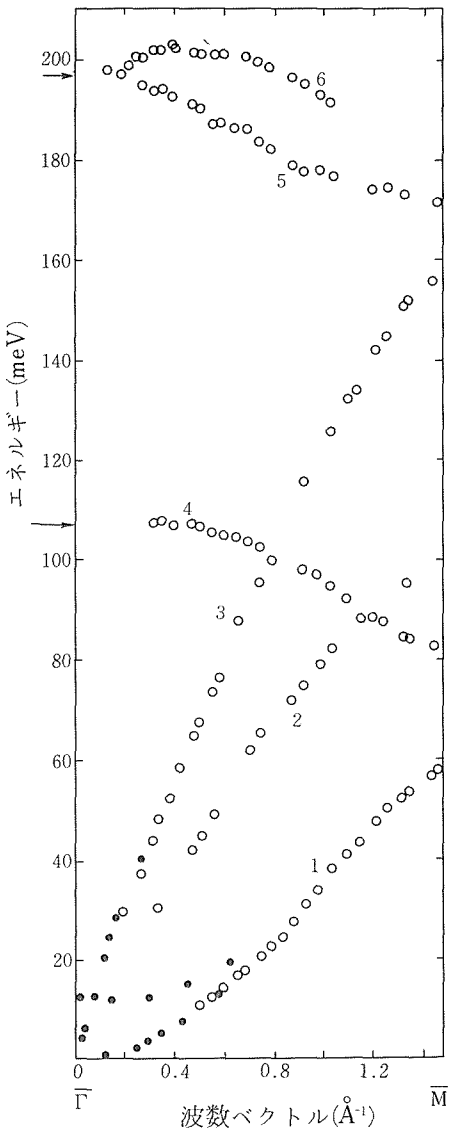


図4.24　EELSによって測定したグラファイトのフォノン分散関係(白丸)。黒丸は中性子散乱による実験結果。矢印は赤外吸収によって得られたもの。
1～3は音響フォノンであり，4～6は光学フォノン。1，4は面に垂直に変位するモードであり，その他は面内で平行に変位するモード。

4.22で40～50meVにあるピークはグラファイトの自由キャリヤーのプラズモンと考えられる。鏡面反射条件では大きなバックグラウンドのためフォノンのピークは観測できないが，このバックグラウンドは双極子散乱なので衝突散乱条件では強度が約3桁下がってフォノンのピークが観測で

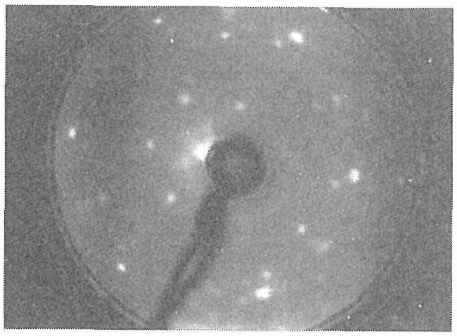


図4.25　TaC (111) 上にできたグラファイト的炭素薄膜のLEED像。多数の衛星反射が見られ，±0°と±30°の2つのドメインを持つ非整合エピタキシャル構造をしていることがわかる。

きるようになる。図4.23に19.7meVの入射電子で測定した衝突散乱領域でのEELSを，図4.24には$\overline{\Gamma M}$方向のエネルギー分散関係を示す。3本の光学モードと3本の音響モードが観測できる。図中に示した中性子散乱で得たバルクフォノンの分散関係（黒丸）と本実験のデータ（白丸）との連続性は極めて良い。さらに赤外吸収分光法で測定された2つの赤外活性モードの振動エネルギーを矢印で示した(196.6meVと106.9meV)が，これらの値もEELSのデータを$\overline{\Gamma}$点に伸ばした予想値と良く一致している。このことはグラファイト(0001)面の最外層の化学結合の様子は固体内部と同じであることを強く示唆している。

4.5.3　グラファイト薄膜のフォノン

TaC (111) 表面を約1000°Cに保ったままエチレンを200L吸着させると，表面はグラファイト的な炭素薄膜で覆われ，LEEDパターンには図4.25に示したように±0°と±30°の2ドメインの非整合エピタキシャル構造が現われる。また，WC(0001)表面を真空中で繰返し1500°Cまで加熱しても，同様な膜に覆われた表面が得られる。LEED写真を使って，下地の格子定数を基準として膜の格子定数を求めてみると，WC (0001) 上の膜は±0.5%以内の誤差で純粋なグラファイトの格子定数と一致するが，TaC (111) 上のものはほぼ3%純粋なものより大きくなっていることがわかった。これらの表面のEELSによるフォノン分散関係の測定結果を図4.26と図4.27に示す。前節で求めた純粋なグラファイトのフォノン分散と比べると，測定にかかったモードだけを見ても，WC上のものは

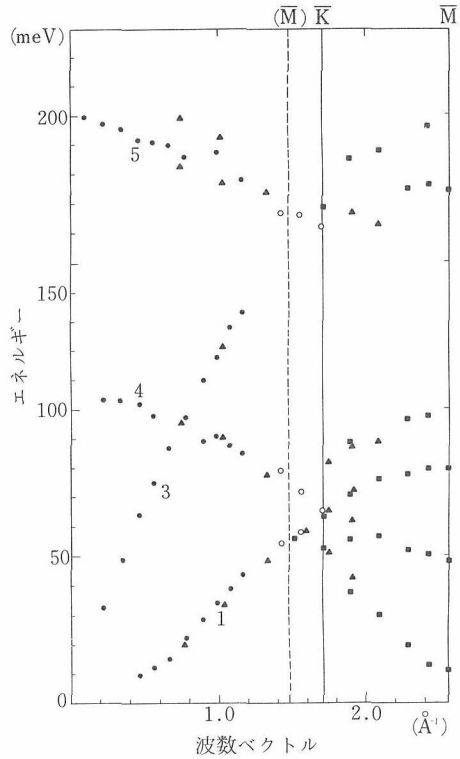


図4.26　EELSにより測定したWC (0001) 上のグラファイト的炭素薄膜のフォノン分散関係。4番のブランチがごく僅かソフト化しているのを除いて，ほとんど純粋なグラファイトのフォノンと一致する。2ドメインのため$\overline{M}$点を過ぎるとブランチが増えて複雑になる。

4番のブランチが僅かにエネルギーが下がったのを除いてほとんど変化していないのに対して，TaC上のものは1番と4番が全く変ってしまったのに加え5，6番も$\overline{\Gamma}$点付近でエネルギーが下がりソフト化している事がわかる。これらの薄膜では測定されたモードの数が4本であり，前節の6本と比べ少ないが，これはEELSの選択則によってSHモード（Shear Horizontal mode：表面に平行な方向に変位する横波のモード）が散乱断面積を持たないためであろう。

TaC (111) 上の炭素膜でフォノン構造が大きく変化していることは，格子定数の変化が大きいことと合せて考えてみても，この膜では炭素間の結合がグラファイトよりも弱くなっていることを示している。図4.27の1番や4番のモードは，面に垂直な方向に変位する振動モードであるが，これ

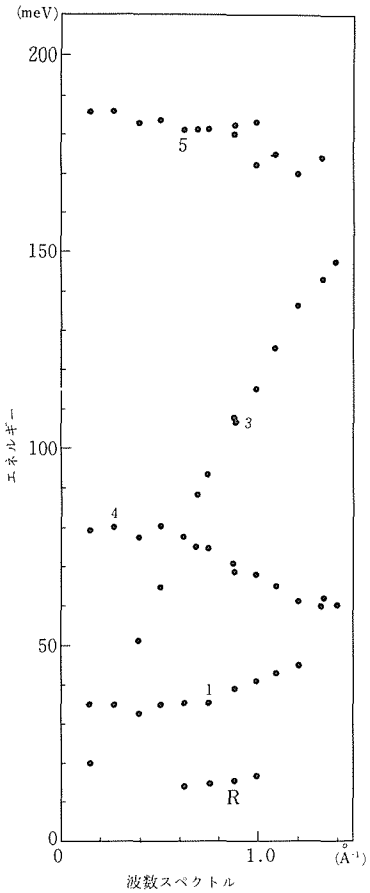


図4.27　EELSにより測定したTaC (111) 上のグラファイト的炭素薄膜のフォノン分散関係。1，4番が純粋なグラファイトのものに比べ大きく変化している。Rは下地のレイリーモードだと思われる。

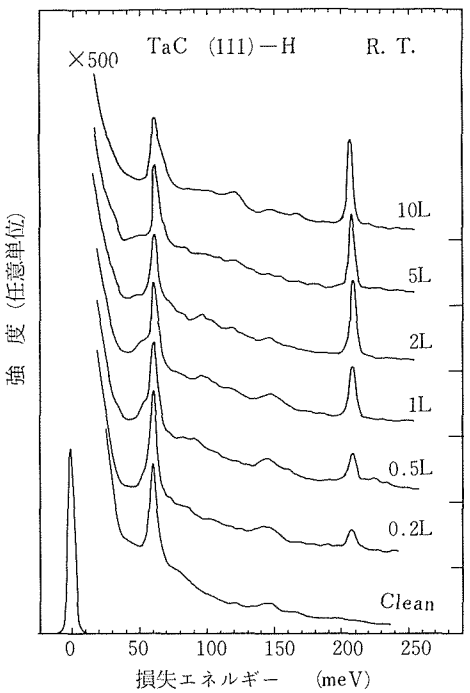


図4.28　TaC (111) 表面に室温で水素を吸着していったときのEELSスペクトルの変化。吸着量1Lは1×10^{-6}Torr・secに相当する。208meVに1本だけ新たなピークが現われ，2Lで飽和する。

が大きく変化していることは，この膜がファンデアワールス力よりも強い力で下地と相互作用していることを示唆している。WC上の膜は真空中での2200°Cの加熱にも安定であるが，TaC上の膜は1600～1700°Cで消えてしまうことをみてもこの膜が準安定であることがわかる。

4.6　気体の吸着

EELSを用いてTaC (111) 表面上へのガス吸着の実験を行なった。

4.6.1　水　　素

水素は通常の超高真空中の残留ガスの主成分であり，水素との相互作用を調べることは，例えばフィールドエミッターのように，この表面を真空中で応用しようとする場合に重要となってくる。図28に室温における水素吸着のEELSを示す。清浄表面では60meVにピークがあるが，このピークが何に起因するのかは現在のところ不明である。水素を吸着することにより208meVに新たなピークが1本だけ現われ，約2Lで飽和する。208meV以外に双極子活性を持つモードがなく，また吸着量によってピークのエネルギーが変化したりピークの数が増えたりしないことは，水素が対称性の良い位置へ解離吸着しており，吸着子同士の相互作用はそれほど強くないことを示している。またLEEDの観察によれば，吸着によって長周期の構造はできていない。TiC (111) 表面上へ水素を吸着させた場合には[35]約125meVにロスピークが現われ，これは3回対称のホロウサイトへの吸着としてうまく説明できると報告されているが，今の場合208meVという振動エネルギーは3回対称のホロウサイトへの吸着とすると高すぎる。よってTaC (111) への水素の吸着位置は，表面最外層の原子の真上（オントップサイト）への吸着か，あるいは3回対称のホロウサイトへの吸着であって

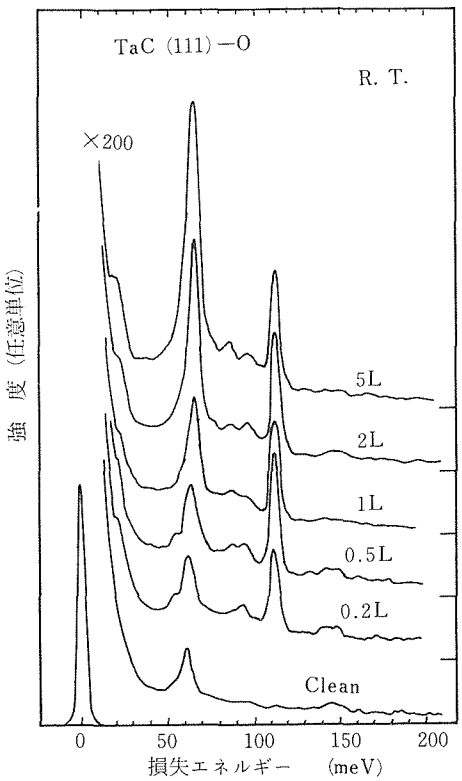


図4.29　TaC (111) 表面に室温で酸素を吸着していったときのEELSスペクトルの変化。はじめ112meVにピークが現われるが，0.5Lで飽和し，吸着量が増えると65meVのピークが強くなる。

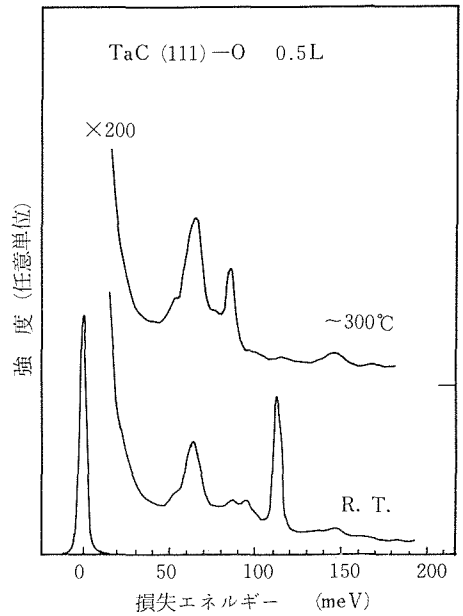


図4.30　TaC (111) 表面に室温で酸素を0.5L吸着させ，さらにそれを300°Cで焼鈍したときのEELSスペクトルの変化。

もその真下に存在している炭素か金属と強い結合を作っていてちょうど第2層目，あるいは第3層目の原子のオントップへの吸着の様になっているのだと考えられる。しかし，吸着位置を特定する為にはフォノン分散などの，より詳しいデータが必要である。

4.6.2　酸　　素

酸素との相互作用を調べることは表面の酸化の問題を考える上で重要である。図4.29は室温において酸素を吸着させたときのEELSである。はじめに112meVにピークが現われ，約0.5Lで飽和し，その後は60meVに重なって別のピークが成長して行き，2Lの吸着量ではわずかにシフトして65meVになる。この表面をわずかに昇温し200～300°Cにすると，112meVのピークは消えて，代って図4.30に示すように85meVに新たにピークが現われる。さらに800～1000°Cまで加熱するとこのピークも消滅して60～65meVのピークのみが残る。この60～65meVのピークは，振動数より見て，酸素が原子状に解離して3回対称の位置に吸着しているものであると考えられるが，一方112meVのピークはごく低い温度領域で変化してしまうところからみても，表面に吸着した分子状酸素の伸縮振動ではないかと思われる。独立した酸素分子の伸縮振動は192meVであるが，表面に吸着した場合には，反結合性軌道に下地から電子が供給されてもともとの二重結合が一重半や一重結合的になり振動数が下がる。このような分子状酸素の吸着はCrや[36]Ptの[37]低温表面でも観測されている。少し昇温したときに見られる85meVの振動モードは別な分子状吸着であるのか，あるいはオントップ位置などの違った位置への解離吸着であるのか今のところ区別されていない。

4.6.3　窒　　素

窒素の場合にはピークは1本しか現われず，解離吸着していることを示している。図4.31に室温での窒素吸着のEELSを示すが，酸素などに比べて付着確率が低いため，露出量を相当に大きくしなければ吸着子の振動が現われない。振動数からみてこれは3回対称の位置への吸着であると考えられるが，このように3回対称の位置へだけ吸着

図4.

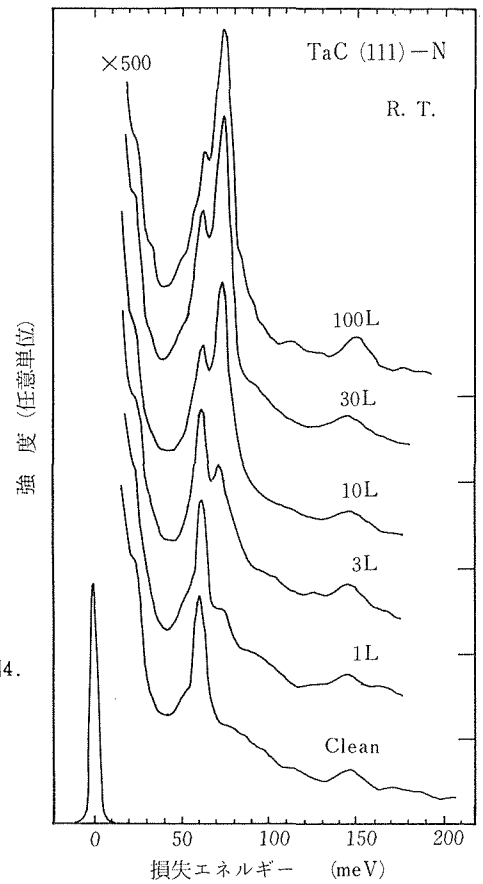


図4.31 TaC (111) 表面に室温で窒素を吸着していったときのEELSスペクトルの変化。75meVに1本だけ新たなピークが現われる。

する事は，この表面に窒化物をヘテロエピタキシャルに成長させる事ができる可能性を示している。

参考文献

1) I.M. Lifshitz and L. Rosenzweig: *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **18** (1945) 1012.
2) R.F. Wallis: *Phys. Rev.* **105** (1957) 540.
3) R.F. Wallis, D.L. Mills and A.A. Maradudin: *Localized Excitation in Solids,* ed. R.F. Wallis, Plenum, New York (1968) 403.
4) A.A. Lucas: *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 3516.
5) T.Chen, G.P. Alldrege, F.W. deWett and R.E. Allen: *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1543.
6) J.M. Szeftel and S. Lehwald: *Surface Sci.* **143** (1984) 11.
7) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev.* **B30** (1984) 5361.
8) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishzawa: *Solid. State Commni.* **57** (1986) 283.
9) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: *Surface Sci.* **178** (1986) 519.
10) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys.. Rev. Lett.* **56** (1986) 240.
11) C. Oshima: *Phys. Rev.* **B34** (1986) 2949.
12) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: *Rev. Sci. Instrum.* **56** (1985) 227.
13) H. Ibach and D.L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibration,* Academic Press, New York (1982).
14) 大島忠平：固体物理，**18** (1983) 767.
15) L. Pintacovius, W. Reichardt and B. Scheerer: *J. Phys.* **C11** (1978) 1557.
16) R. Franchy, C.Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa: *J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom.* **44** (1984) 289.
17) M. Wuttig, C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa: *Surf. Sci.* **193** (1988) 180.
18) H. Ishida and K. Terakura: *Phys. Rev.* **B36** (1987) 4403.
19) J.R. Nooan, H.L. Davis and G.R. Gruzalski: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A5** (1987) 787.
20) Ch. de Novion (Poly-technique)私信
21) M. Wuttig, C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani and Y. Ishzawa: *Surf. Sci.* **192** (1987) 573.
22) S.H. Overbury: *Surf. Sci* **175** (1986) 123.
23) S.M. Yalisove and W.R. Graham: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A6** (1988) 588.
24) J.A. Stroscio, M. Persson, C.E. Bartosch and W. Ho: *Phys. Rev.* **B33** (1986) 2879.
25) S. Lehwald, F. Wolf, H. Ibach, B.M. Hall and D.L. Mills: *Surf. Sci.* **192** (1987) 131.
26) A.M. Lahee, J.P. Toennies and Ch. Wöll: *Surf. Sci.* **191** (1987) 529.
27) J. Yoshinobu, M. Onchi and M. Nishijima: *Phys. Rev.* **B38** (1988) 1520.
28) J.A. Stroscio, M. Persson, S.R. Bare and W. Ho: *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1428.
29) R. Nicklow, N. Wakabayashi and H.G. Smith: *Phys. Rev.* **B5** (1972) 4951.
30) R.J. Nemanich, G. Lucovsky and S.A. Solin: *Solid State Commun.* **23** (1977) 177.
31) G. Benedek, G. Brusdeylins, C. Heimlich and J.P. Toennies: *Surf. Sci.* **178** (1986) 545.
32) D.P.E. Smith, G.Binnig and C. Quate: *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1641.
33) C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa and Y. Sumiyoshi: *Solid State Commun.* **65** (1988) 1601.
34) T. Noda, Y. Sumiyoshi and N. Ito: *Carbon* **6** (1968)

713.
35) C. Oshima, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: *Solid State Commun.* **48** (1983) 911.
36) N.D. Shinn and T.E. Madey: *Surf. Sci* **176** (1986) 635.
37) N.R. Avery: *Chem. Phys. Lett.* **96** (1983) 371.

5．イオンと固体表面との相互作用

5.1 はじめに

イオンと物質の相互作用は，物理学の最も基本的な問題の一つとして基礎的興味が持たれてきた。なかでもイオンとガスの相互作用に関する研究は、ZiembaとEverhartの研究[1]（1959）以来，約25年間に多くの基本的な現象が解明されてきた[2~6]。一方，イオンと固体の相互作用に関する研究も，表面物理や固体物理，プラズマ物理，宇宙科学，半導体微細加工技術，超高真空技術等との関連で幅広い重要性を持っており，実験技術の進歩（特に超高真空技術の進歩）とともに約10年前から研究が急速に進歩しつつある。

イオンの標的としての固体とガスの相違は，前者が後者より密であること，および前者は規則的な格子を組んでいることであろう。このため，イオンと固体との相互作用は，イオンと密なガスとの相互作用としての側面をもつが，イオンの周期的な結晶格子による散乱としての側面も合わせもつ。結晶が格子を組んでいることに基く現象としては，例えば結晶による熱エネルギー（100meV）程度の原子やイオンの散乱は，粒子のde Broglie波長が結晶の格子定数と同程度になるため，結晶の対称性を反映した量子力学的波動の回折として現われる[7]。一方，エネルギーが数10eV以上ではイオンは古典力学的粒子とみなせるが，イオンの結晶による散乱はやはり規則的に配列した格子の対称性を反映している[8,9]。このように，イオンの固体からの散乱を調べることにより固体の結晶構造を解析することが可能である。このとき，イオンの固体内への侵入の深さはイオンのエネルギーによって著しく異なる。例えば100keV以上の高エネルギーイオンは標的原子による散乱断面積が小さいため，イオンは固体内部（～1 μm）まで侵入しうる。ところが，10eV～10keV程度の低エネルギーイオンは標的原子による散乱断面積が大きいため，イオンは表面近傍の原子により散乱される確率が高くなり，固体内部に余り侵入できなくなる。このため，応用上も高エネルギーイオンを用いたRutherford後方散乱分光（RBS）[10]は固体表面や固体内に形成された界面の構造および組成を調べるのに用いられ，低エネルギーイオンを用いた低速イオン散乱分光（ISS）[11]は主として固体表面の組成分析や構造解析に用いられてきた。

イオンは中性原子に比べると励起状態にあるため，電子を捕獲して中性化されることが可能である。このとき，固体は特有のエネルギー分布を持つ高密度の電子ガスとみなしうる。固体との電子交換によりイオンが中性化したり，その荷電数が変化したりする現象はイオン―固体相互作用の中で最も基本的で重要な問題である。しかし，この現象はきわめて複雑でイオンのエネルギーや種類によって全く異なった振る舞いを見せる[12,13]。イオンの速度が固体表面のFermi準位近傍の電子の速度に比べて大きいような高エネルギーの場合，イオンの中知性化確率は一般に小さい。一方，低エネルギーイオンの場合，イオンの速度が電子の速度に比べて小さいため，イオンは電子を捕獲して中性化されることが可能である。ところが，低エネルギーイオンの中性化確率はイオン種によって著しく異なっていることが知られている[14,15]。たとえば低エネルギー希ガスイオンの中性化確率はきわめて高く，100%に近い値をとるが，低エネルギーのアルカリ金属イオンでは中性化確率はそれよりはるかに小さい。このような低エネルギーイオン，特に低エネルギー希ガスイオンの中性化の機構に関しては今だに議論が混沌としており，明確な結論が得られていない[16]。低エネルギー希ガスイオンの中性化確率は非常に高いため，固体内部に侵入したイオンは大部分が中性化され，表面最外層から散乱されたイオンのみが中性化を免れて検出される。このため，低エネルギー希ガスイオンを用いたイオン散乱分光（ISS）は固体表面最外層に敏感であり，表面物理学の分野における非常に有力な手法として注目されてきた。

以上述べてきたように，低エネルギー希ガスイオンを用いたISSが表面に敏感であることの最大の理由が，その高い中性化確率にあるにもかかわ

らず，低エネルギー希ガスイオンと固体表面の電子交換の機構については多くの基本的な事柄が不明のままである。本研究の目的は，この問題を解明することと，その結果を基に，低エネルギー希ガスイオンを用いた表面構造解析手法に対する指針を与えることである。

以下では低エネルギー（10eV～1keV）He^+イオンを例にとり，He^+と種々の固体表面との相互作用に関する研究結果[17~26]を紹介する。5.2では，He^+と固体表面との電子交換とその機構について述べる。5.3では中性He原子を入射ビームとするイオン散乱分光法の原理と，TaC (100) 表面及びMgO (100) 表面の解析例について述べる。5.4ではHe^+が散乱の過程で表面価電子を励起することによっておこる非弾性散乱とその機構について論ずる。

5.2　He^+と固体表面との相互作用

本節の目的は，上でも述べた低エネルギーHe^+イオンの表面での中性化の機構を明らかにするため筆者らが最近行なったHe^+イオン（IS），He^0基底状態原子（IS^2），He^+励起状態原子（1s2s）を入射ビームとするイオン散乱分光法に関する一連の研究結果を述べることである[17,18]。

5.2.1　実験手法に関すること

筆者らの実験の方法については次節以下の議論を理解するうえで必要な概略を述べるにとどめる。

図5.1は，筆者らの実験装置の概念図である。右側にHe^+，He^0，He^*源が，左側に測定用超高真空槽が描かれている。

He^+を入射ビームとする実験を行なう場合には，右端のHe^+イオン銃で任意のエネルギー（10eV～10keV）のHe^+イオンを発生し，途中の衝突室を真空にして実験を行なう。He^0を入射ビームとして実験を行なう場合には，途中の衝突室にHeガスを導入し（記号の統一のためにはHe^0ガスと記すべきであるが），任意のエネルギーのHe^+をここでHeガスと衝突させ，電子交換によって同エネルギーのHe^0のビームを得る[1]。Heガスと衝突せずHe^+のまま生き残ったものは，真空槽右端の偏向電極で取り除く。He^*を入射ビームとして実験を行なう場合には，衝突室にNaの原子線を入射し，これと任意のエネルギーのHe^+とを衝突させる。Naによって微小角前方散乱を受けたHe^+は同じエネルギーのHe^*になることが知られている[6]。Naと衝突せずHe^+のまま生き残ったものは，偏向電極で取り除かれる。

超高真空槽の中央に位置する試料は，図示したように2軸回転が可能であり，散乱イオンのエネルギースペクトルを測定する静電分析器（半球型）も図に示したように回転が可能である。これらの回転機構により，イオンの入射方向の極角αと方位角ϕ，検出方向の極角βと方位角ψ，さらに散乱角θ_L（$=\alpha+\beta$）を任意に変えることができる。

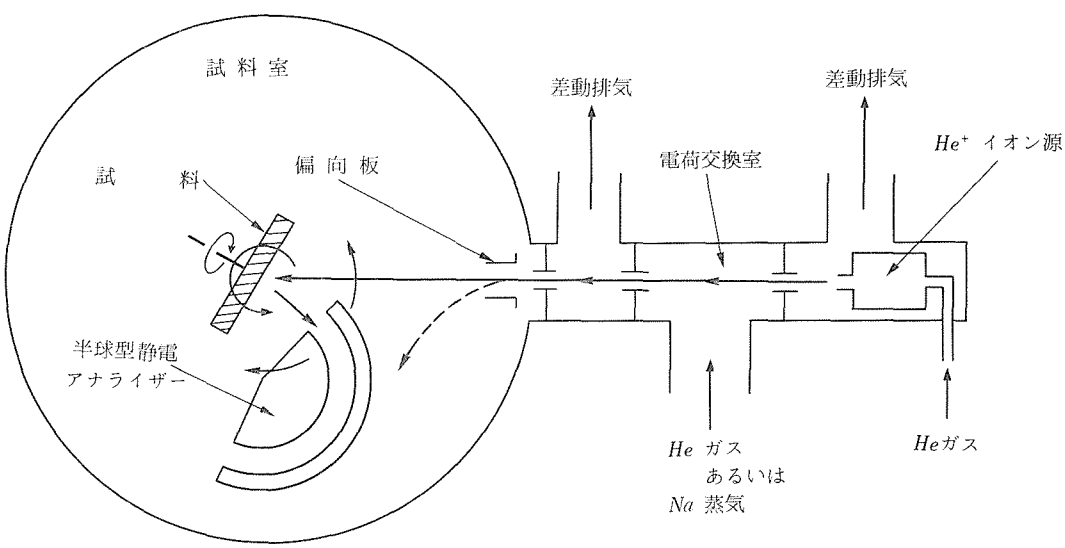


図5.1　He^+，He^0，He^*ビームを用いたイオン散乱分光装置の構成。

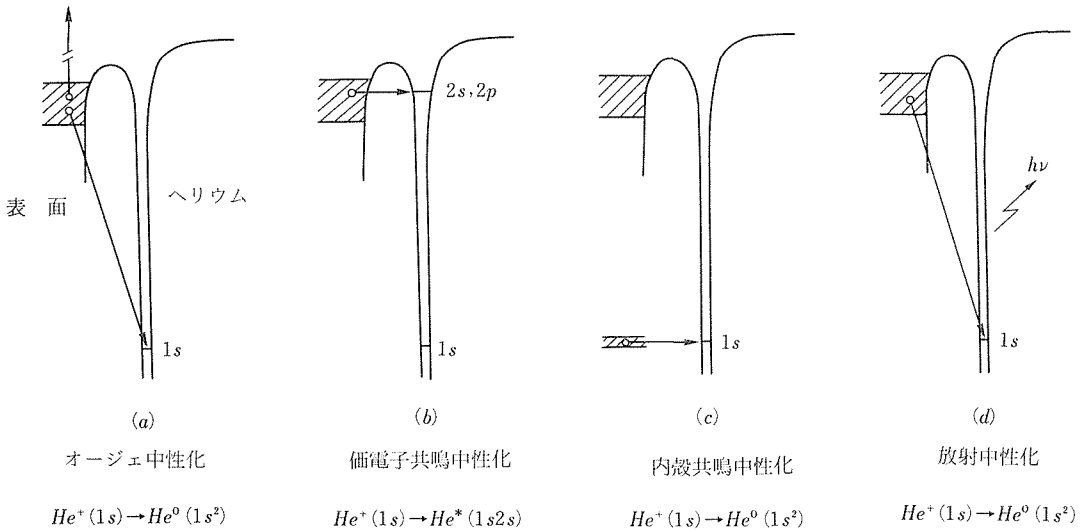


図5.2　He⁺イオンの固体表面におけるさまざまな中性化機構。

本装置はほかに標準的な表面分析器機をいくつか備えているが，それらについては省略する。

5.2.2　He⁺の中性化と再イオン化

He⁺の中性化の機構としては，図5.2(a)〜(d)に示した四つが考えられる。(a)のオージェ中性化機構では，He⁺の1s準位に表面の価電子が落下し，エネルギー保存のため別の価電子がオージェ電子として放出される[27]。(b)の価電子共鳴中性化機構では，He⁺の2sまたは2p準位に表面の価電子が共鳴的に遷移する[28-30]。(c)の内殻共鳴中性化機構では，表面原子がHe⁺の1s準位（−24.6eV）の近くに内殻d準位をもつ場合，その内殻準位からHe⁺の1s準位に電子が共鳴的に遷移する[31-35]。(d)の放射中性化機構では，He⁺の1s準位に表面の価電子が落下し，エネルギー保存のため光分が放出される。

(c)の内殻共鳴中性化が起こりうることは実験的に確められているが，表面原子が上で述べた条件を満足する内殻d準位をもたねばならないという点で特殊な現象なので，本稿ではこれは議論しない。(d)の放射中性化機構は，そもそも電子の位置エネルギーが光子に変換される確率は小さいので，起こりうる確率が他の機構に比べて圧倒的に小さい。したがって，これも議論から除外する。こうして，(a)のオージェ中性化機構と(b)の価電子共鳴中性化機構を考察すればよい。5.1で述べたように，低エネルギーHe⁺イオンの表面での中性化機構として，(a)のオージェ機構と(b)の価電子共鳴機構のどちらが重要であるかという問題は，いまだに混沌とした状況にあり，解かれていない。

(a)のオージェ中性化と(b)の価電子共鳴中性化とを比べると，前者ではオージェ電子が放出されるのに対し，後者では電子は放出されない。したがって，電子が放出されるか否かを観測することによって，どちらの機構が現実に起こっているかを見ることができる可能性がある。しかし，価電子共鳴中性化によって生じるのは基底状態のHe⁰ではなく，励起状態のHe*であるため，このHe*が図5.2(a)に示したオージェ機構で脱励起する際，オージェ電子が放出される（He*が図5.2(b)に示した放射過程で脱励起する確率は小さい）。このオージェ電子を図5.2(a)のオージェ電子と区別できればよいのであるが，keV程度のHe⁺を用いた場合，固体内部に侵入したHe⁺による二次電子の収率が覆いため，オージェ電子のエネルギースペクトルを正確に求めることは難しい。

He⁺の中性化機構が価電子共鳴機構であるかオージェ機構であるかの判定を下するには，中性化されてできたHeが基底状態（He）にあるか励起状態（He*）にあるかを知ればよい（図5.2参照）。図5.3はTaC（NaCl構造）の（001）表面に同じ運動エネルギー389eVのHe⁺イオン（1s），

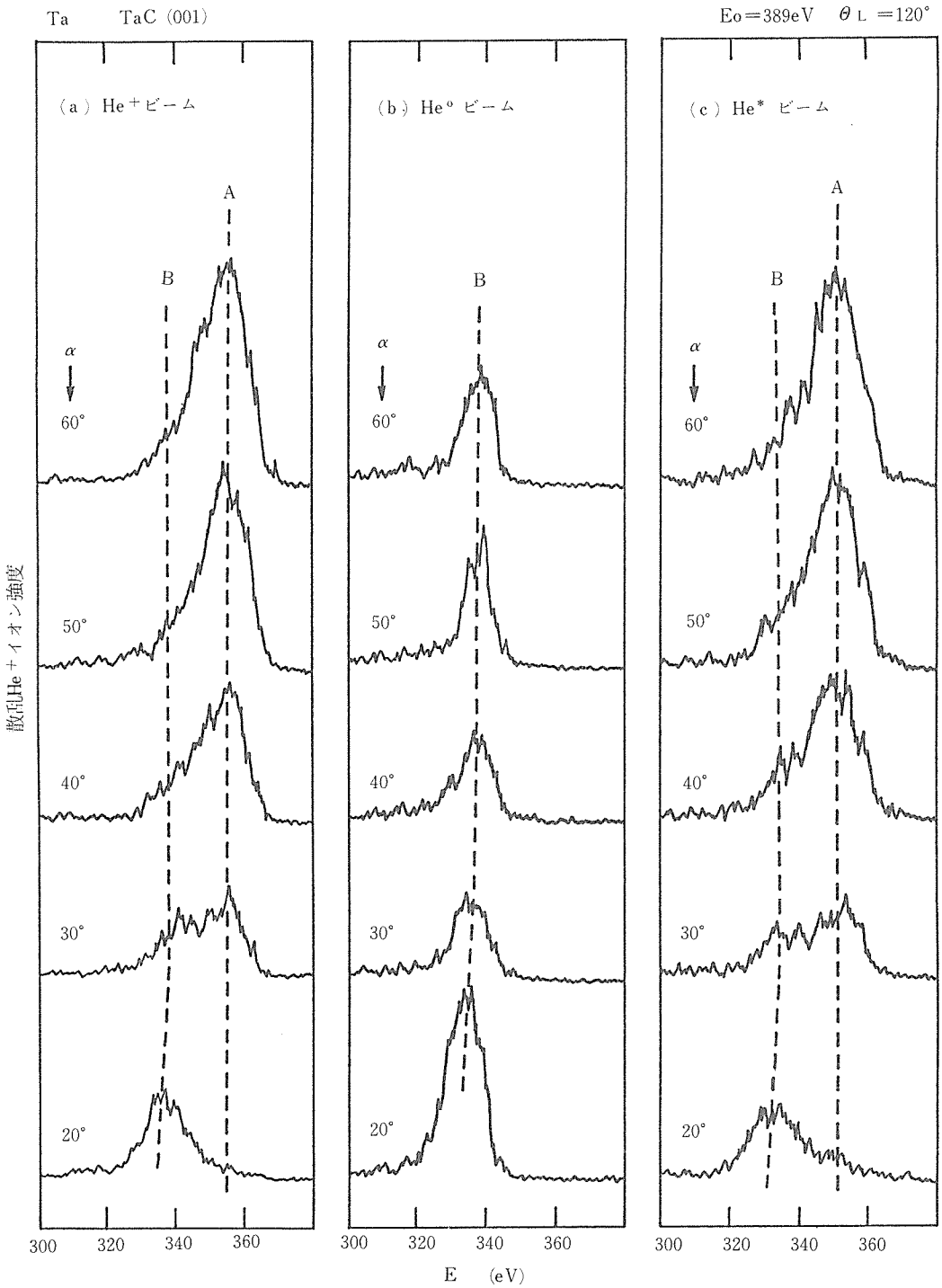


図5. 3　Tac (001) 表面の〈110〉方向に389eVの(a)He^+イオン，(b)He^0原子，および(c)He^*原子ビームを入射したとき，Ta原子により散乱されたHe^+イオンのエネルギースペクトル。

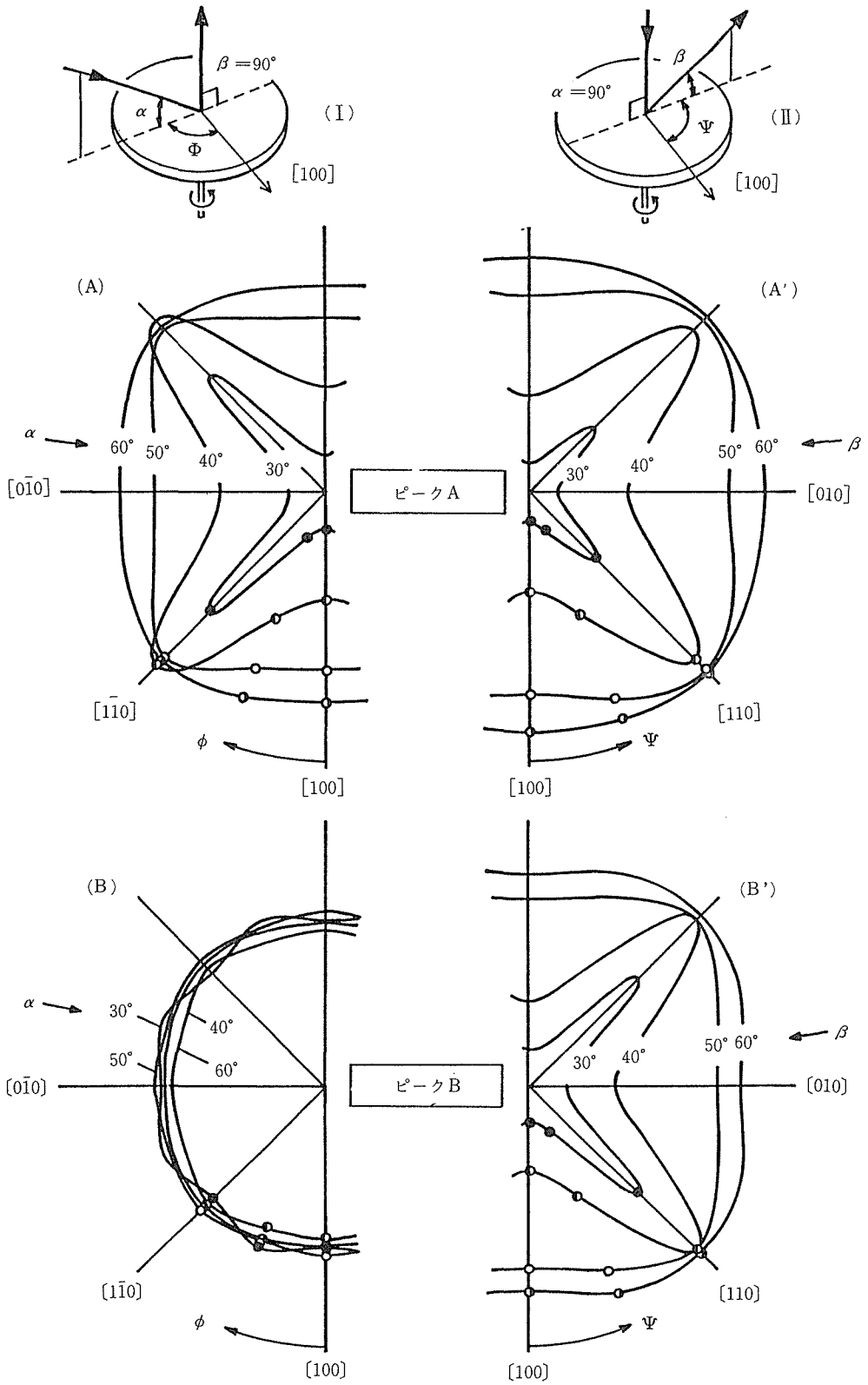


図5.4　測定様式(I)および(II)で測定されたピークAおよびピークBの強度の方向依存性。

He^0の各ビームを入射し，Taにより散乱されたHe^+のエネルギースペクトルをビームの視射角αを変えて測定したものである。He^0やHe^*は散乱の過程で一部がイオン化されHe^+になることがわかる。

He^+を入射ビームとした場合，図5．3(a)のように散乱Heのエネルギースペクトルは2本のピークAとBが現れる。ピークBのエネルギー位置は図5．3(b)のHe^0を入射ビームとした場合に現れるスペクトルピークのエネルギー位置と一致する。従って，図5．3(a)のピークBはHe^+が一度中性化されてHe^0になった後に散乱の過程で再びイオン化されたものである。

イオンの散乱は，(i)入射軌道，(ii)標的原子との衝突，(iii)出射軌道の3段階に分けて考えることができる[36]。図5．4は，He^+の中性化や再イオン化が散乱のどの過程でおこっているかを明らかにするため行った実験である。図5．4のモードⅠでは中性化確率の入射軌道依存性出射軌道依存性を独立に調べることができる。TaC(001)表面のTaから散乱されたHe^+のエネルギースペクトルにおけるピークAの強度は入射軌道および出射軌道の両方に依存するが，ピークBの強度は入射軌道に依存せず，出射軌道にのみ依存する。このような散乱イオン強度の著しい異方性は，表面の原子配列に基づくシャドーイング効果[11]やブロッキング効果[11]によるものではなく，He^+の中性化確率がイオンの散乱軌道に沿った表面電子の空間分布に依存するためである。

ピークAの強度が入射軌道および出射軌道の両方の中性化確率に依存していることから，ピークAに対するHe^+は上述した散乱の三つのすべての過程で中性化を免れて生き残ったHe^+であることがわかる。一方，ピークBに対応するHe^+はいったんHe^0に中性化され，そのあと再イオン化されたHe^+であることと，それらが入射軌道での中性化確率に依存しないことは，再イオン化がおこる前の入射軌道でHe^+は大部分がHe^0に中性化されていることを示している。

He^0の再イオン化のおこり始めるエネルギーは，標的原子の種類によって顕著に異なる。また，He^0の入射エネルギーを増すと再イオン化の確率は急激に増大する。図5．5は29種類の標的原子に対してHe^0のイオン化がおこる確率(I^0/I^+)を求めたものである。実験では1keVのHe^0とHe^+のビームを表面に照射し，散乱されるHe^+の強度を入射ビーム強度に対して規格化したものである。イオン化の確率は標的原子の種類に強く依存し，遷移金属でd準位が電子で満たされるに従い急激に小さくなる。GaやInでイオン化確率の値は急激に増大するが，これらの元素のd準位はHe 1s準位とほぼ同じ結合エネルギーを有し，前述した図5．2(c)の内殻共鳴中性化がおこり得る。周期律表でさらに右側の元素では，d準位はHe1s準位より大きな束縛エネルギーを有するが，これらの元素に対してはイオン化の確率は回復する。この実験結果から，He^0のイオン化がおこるかどうかは，標的原子のd準位の存在と強くかかわっていることがわかる。

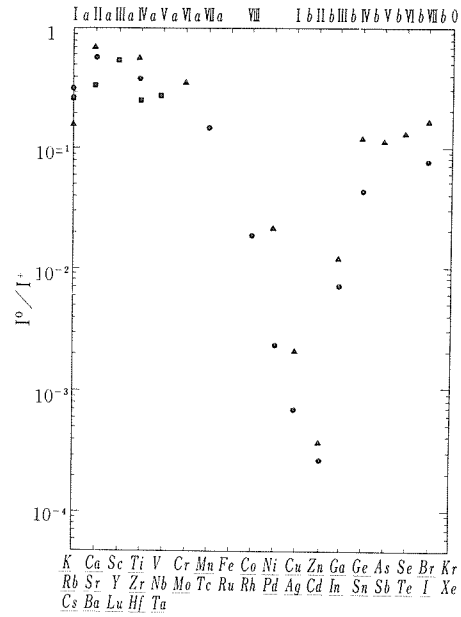


図5．5　周期律表の29種類の標的元素に対し，He^0のイオン化の確率を求めたもの。縦軸はHe^0およびHe^+を入射ビームとしたときに，散乱されるHe^+の強度比（I^0/I^+）でビーム強度で規格化してある。測定はE_0＝1keVでθ_L＝160°　α＝80°の条件で行った。

原子衝突の過程でおこる電子励起や電子交換は，衝突の際に形成される（準）分子軌道の昇位や交差によって説明される[5]。He^0の（再）イオン化は，準分子状態においてHe1s軌道が昇位することによりおこると考えられるが，図5．5の実験結果

は，He1s準位より低い束縛エネルギーを有するd閉殻の存在によりHe1s軌道の昇位が強く抑えられることを示している。このように，準分子状態においてHe1s軌道とd軌道の間には強い相関の存在する事が明らかとなったが，図5.5より，標的原子にs，p閉殻やf閉殻が存在してもHe1s軌道の昇位には何ら影響を及ぼさない事がわかる。準分子状態の正確な記述には，イオンと標的原子の軌道対称性を考慮した分子軌道計算が必要である。最近，常行らにより詳細な計算が行われ[37,38]，上述のイオン化機構の正しい事が理論的にも証明されている。

5.2.3 He*のイオン化

前節の議論から，He^+は中性化により大部分がHe^0になっていることが判明したが，He^0はHe^+がオージェ中性化（$He^+ \rightarrow He^0$）されたものか，あるいはHe^+がいったん価電子共鳴中性化によりHe^*になった後にオージェ脱励起（$He^* \rightarrow He^0$）をおこしたものであると考えられる。He^0がどちらの過程で生成されているかを確めるには，He^+を入射ビームとする実験とHe^*を入射ビームとする実験の比較を行えばよい。図5.3(c)のように，He^*を入射した場合，散乱されるHe^+のエネルギースペクトルは2本のピークAとBとからなり，He^+を入射ビームとした図5.3(a)と基本的に同じスペクトルになる。いずれの場合にもスペクトルに現れるピークAとBは図5.4に示した角度依存性を示す。He^0がHeのオージェ脱励起に生じているとすれば，図5.3(c)のスペクトルにはピークBのみが現れるはずであるが，実際にはピークAも現れ，ピークAの強度は入射軌道での中性化確率に依存する。これはHe^*か表面にある距離L_Iまで近づくと，図5.2(a)の逆過程である共鳴イオン化機構により直ちにHeにイオン化されるためであると解釈される。

5.2.4 He⁺の中性化機構

前節までの議論で，He^+は表面近傍で中性化やイオン化のため荷電状態が変わることがわかった。

図5.6に示したように，価電子共鳴中性化はHe^+が表面に$L_R \simeq 5$ Å程度まで接近したときに強くおこると考えられる[39,49]。しかし，標的がTaC(001)表面の場合，He^*に表面にL_I程度まで接近すると大部分がHe^+にイオン化され，はじめからHe^+を入射した場合と同じになる。このことから，

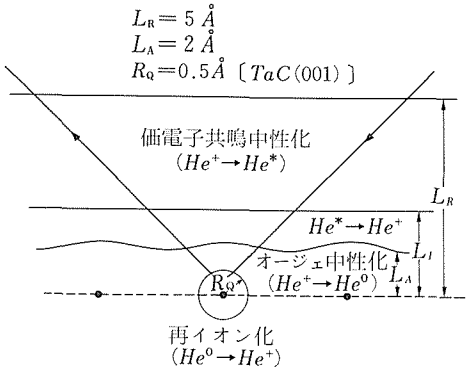


図5.6　He^+イオンの固体表面における荷電状態の変化。

共鳴イオン化のおこる領域はHe^+の中性化（$He^+ \rightarrow He^0$）や中性化されたHe^0の再イオン化（$He^+ \rightarrow He^0$）のおこる領域よりも遠方にあることがわかる。このことと，再イオン化のおこる直前にはHe^+は大部分がHe^0に中性化されていることから，He^+の中性化にはオージェ機構（$He^+ \rightarrow He^0$）が主要な寄与をしていると結論することができる。

図5.4に見られる中性化確率の異方性は，He^+がCの近傍を通過したときに高い確率で中性化されるためである。図ではα，βが60°以下で中性化確率の異方性が現れるが，この値からオージェ中性化はHe^+が表面に$L_A \simeq 2$ Å程度まで接近したときに強くおこると考えられる。そして中性化されたHe^0が，標的原子との衝突により距離R_Q以内に接近することが可能な場合に再イオン化がおこる。R_Qは標的原子の種類に依存し，L_Iは表面の仕事関数に依存する[8,41]。

5.3 ISSによる表面構造解析

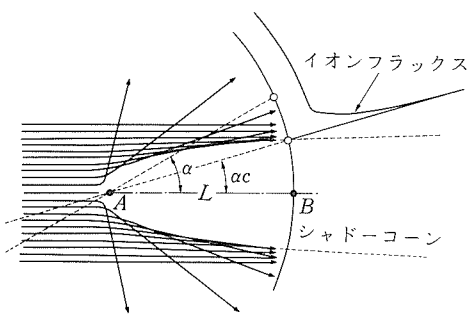
前節で述べたように，イオンを固体表面に照射すると，イオンが中性化されるのみならず，標的原子の種類によってはイオンが一度中性化された後に再びイオン化されるという過程が重要であることを見いだした。従って，従来，ISSで観測されていたイオンは表面で中性化を免れて生き残ったイオンであると考えられていたが，実際には中性化を免れて生き残ったイオンと再イオン化されたイオンの両方が検出されていたことになる。この両者を区別して論議することは，ISSによる表面構造解析の観点から重要であると考えられる。本稿では，希ガスイオンを入射ビームとする従来の

ISSと，中性希ガス原子を入射ビームとし，散乱イオンを検出するNBISS(Neutral Beam Incidence Ion Scattering Spectroscopy) の両手法の比較を行い，その結果として，これらの手法を用いて表面構造解析を行う場合の指針を与えるとともに，NBISSの応用として絶縁体表面の解析例について簡単に述べる[21]。

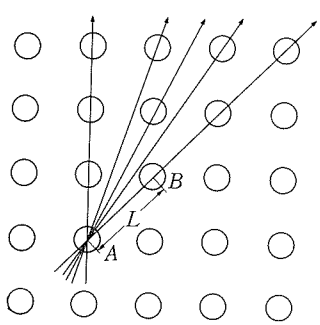
本論に入る前に，次節で低速イオンを用いた表面構造解析の原理とその問題点について簡単に議論しておきたい。

5.3.1 ISSによる表面構造解析の原理と問題点

低速のイオンビームを固体表面に照射すると，イオンは標的原子との原子核間の反発力のため散乱される。その結果，図5.7(a)に示すように，標的原子Aの背後にはイオンの侵入できない影——シャドーコーン——が形成される。シャドーコーンの内部に入った原子からの散乱イオンは検出されない。これをシャドーイング効果とよぶ。このようなイオンのシャドーイング効果を検出することによって表面構造解析を行うことができる。以下では簡単にその原理について述べる。



(a)



(b)

図5.7　(a)原子Aによるシャドーコーンの形成と，原子Bの位置でのイオンフラックス，(b)固体表面は異なった原子間距離lを持つ原子列で構成される。

図5.7(b)は固体表面の原子配列を模式的に示したものである。今，ある原子Aに着目すると，固体表面は距離lで等間隔に並んだ原子列で構成されているとみなすことができる。ここで，ある原子列にビームを入射した場合を考えよう。図5.7(a)に，原子Aから距離Lにある原子Bの位置でのビーム強度を，原子列に対する入射ビームの視射角αの関数として模式的に示す。αがα_cより小さい場合，原子Aによるシャドーイング効果のため，原子Bからの散乱イオン強度はゼロになる。$\alpha > \alpha_c$で，原子Bはシャドーコーンの外に出て原子B位置での散乱強度はある値を持つ。特に，αがα_cその近傍では，シャドーコーンにより排除されたイオンフラックスがコーンの外側に密集するため強度が著しく増大する。これをフォーカシング効果という。ここではある原子列上の隣接する2原子についてのみ考察したが，原子列を構成するすべての原子対について同様の議論が成り立つ。従って，ある一つの原子列が表面に存在すれば，その原子列からのイオンの散乱強度はαの関数として図5.7(a)のようになるはずである。原子間隔lのわかっている原子列に対して実験的にこのようなシャドーイング効果を検出すれば，シャドーコーンの形，あるいはイオンと標的原子間の相互作用ポテンシャルを決定することができる。相互作用のポテンシャルに関する知見が得られれば，構造未知の表面に対するISSの実験結果をイオンの散乱軌道計算の結果と比較することにより表面原子配列を知ることができる。

以上述べた表面構造解析のプロクラムにおいて，入射粒子と標的原子のと相互作用ポテンシャルを知ることが重要であることがわかるであろう。このため，ISSの実験において相互作用ポテンシャルを決定しようという試みが数多くなっている[42-46]。1keV程度の低速イオンが原子と衝突する際，両者が最接近する距離を求めるとおよそBohr半径程度となる。このため，相互作用ポテンシャルの記述には，電子によって遮蔽された核間のクーロンポテンシャルの一種であるThomas-Fermi-Moliére (TFM) ポテンシャルがよく使われる[47]。この際，実験結果とのよりよい一致を得るためにTFMポテンシャルの遮蔽の長さ (a) とし

て，Firsovの長さ（a_F）にある定数を乗じたもの（$a=Ca_F$）が用いられる。Cの値は様々なイオンと標的原子について調べられているが，1よりやや小さい値が最適値として報告されている。相互作用のポテンシャルについては，本稿でも後程詳しく述べる。

さて，このようにして相互作用ポテンシャルが求まれば，表面構造の未知な物質に対して図5.7(a)のようなシャドーイング効果やフォーカシング効果を検出することにより表面構造を決定することができる。ところが，実際のISS実験においては顕著なシャドーイング効果やフォーカシング効果が検出されない場合が存在する[48,49]。前章でも述べたように，低エネルギーの希ガスイオンは表面で非常に高い確率で中性化されるため，散乱イオン強度は上記の原子配列に基づく効果の他に，イオンの中性化によって大きく変化すると考えられる。さらに，標的原子の種類によっては，散乱イオンの中には表面で一度中性化された後，再びイオン化されたものが含まれることは先に述べたが，その散乱強度は中性化を免れて生き残ったイオンとは異なったものになると考えられる。従って，散乱イオン強度にシャドーイング効果やフォーカシング効果が現れたり現れなかったりする事は，イオンと表面との電子交換の立場から解明しなければならない問題である[21]。

5.3.2 再イオン化とシャドーイング・フォーカシング効果

前述したように，ISSによる表面構造解析の原理はシャドーイング効果に帰することができる。以下では，図5.7(a)に示されたようなシャドーイング効果やフォーカシング効果がISSやNBISSの実験において実際にどのように観測されるかについて見る。

実験はTaC（001）表面（NaCl構造）の［110］方位（l=3.15ÅでTaが原子列を構成する方位）においてHe$^+$，Ne$^+$，Ar$^+$の各イオンビームとHe^0，Ne^0，Ar^{0}の各中性ビームを入射ビームとして行った。測定は実験室系での散乱角θ_Lを120°に固定するモードにおいて，表面のTa原子から散乱されたイオンの強度をビームの入射方向の視射角αの関数として求めた。

図5.8は，He$^+$を入射ビームとするISS（実線）とHe^{0}を入射ビームとするNBISS（破線）の強度

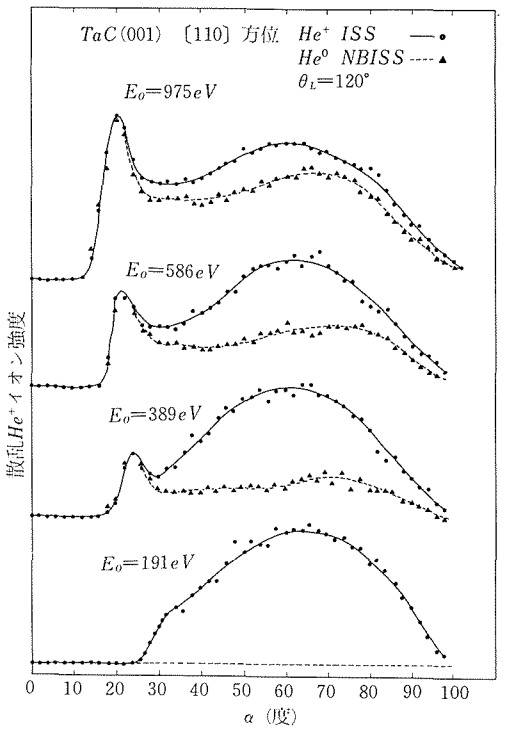


図5.8　TaC（100）表面のTa原子から散乱されたHe$^+$のISS強度（実線）とNBISS強度（破線）をビームの視射角αの関数として求めたもの。実験は191eVから979eVのビームを用い，散乱角θ_Lを120°に固定する条件で行われた。

を，ビームの入射エネルギE_0を変えて測定したものである。まず初めに実線で示されたISS強度に着目すると，E_0が増すとαが20°から30°付近に鋭いピークが現れ，ピーク強度はE_0が増すとともに大きなる。このピークはフォーカシング効果によるもの―フォーカシングピーク―である。フォーカシングピークの位置より小さなαでは散乱イオン強度は急激に減少しゼロに落ちる。この散乱イオン強度のゼロへの急激な落下がシャドーイング効果によるものである。図5.8のフォーカシングピークは図5.7(a)に比べて幅を持っておこる。これは表面のTa原子が平衡位置のまわりで熱振動しているためである[50]。

図5.8ではISSおよびNBISS強度を，フォーカシングピークの位置で規格化してある。前述したように，He$^+$の中性化確率は非常に高いため，ISS実験において大部分のHe$^+$は入射軌道で中性化されてHe^{0}になる。そして，He^{0}の一部が標的原子との衝突によりイオン化されて生き残りイオンとと

もに検出される。このことから，破線で示されたNBISSの強度変化は近似的に，ISSにおける再イオン化イオンの強度変化を与えると考えることができる。また，ISSにおいてフォーカシングピークが現れるようなαが小さい場合，散乱イオンは大部分が再イオン化イオンからなる[17]。従って，フォーカシングピークの位置で規格化した図5.8のNBISS強度は近似的に再イオン化イオンの強度変化を現し，実線と破線の差が生き残りイオンの強度変化を与える。

He^0とTaの組み合わせでは，E_0が300eV以下ではイオン化は起こらない。それゆえ，図5.8のE_0=191eVのスペクトルは生き残りイオンに基づくものである。生き残りイオンの強度は$\alpha=60°$（鏡面散乱）付近で極大になりαを条件からずらすと強度が徐々に減少する。そして，フォーカシングピークやシャドーイング効果による強度の減少は非常に小さい。E_0が大きくなるとISS強度に占める再イオン化イオンの割合が増え，それに伴ってフォーカシングピークが強く現れる。再イオン化イオンの強度，すなわち，NBISSのスペクトルには常に顕著なフォーカシングピークが観測され，生き残りイオンのスペクトルに現れたような$\alpha=60°$付近での強度の極大は観測されなかった。

以上のような生き残りイオンと再イオン化イオンの散乱強度に現れる相違は以下のように解釈される。生き残りイオンは散乱の全過程で中性化を免れたイオンであり，再イオン化イオンは入射軌道で一度中性化されてから再びイオン化され，出射軌道で中性化を免れたイオンであったから，生き残りイオンの散乱強度I_Sおよび再イオン化イオンの散乱強度I_Rは

$$I_S=\sigma(1-P_N^{in})(1-P_N^{out}) \quad (1)$$

$$I_R=\sigma P_N^{in}P_I^C(1-P_N^{out}) \quad (2)$$

で与えられる。ここでσは散乱の断面積で，P_N^{in}，P_N^{out}は入射軌道および出射軌道での中性化確率であり，

$$P_N^{in}=1-C\exp(-v_c/v\perp^{in}) \quad (3)$$

$$v\perp^{in}=v^{in}\sin\alpha$$

$$P_N^{out}=1-C\exp(-v_c/v\perp^{out}) \quad (4)$$

$$v\perp^{out}=v^{out}\sin(\theta_L-\alpha)$$

で与えられる。v_cはイオンの中性化を特徴づけるパラメータでありv^{in}，v^{out}は入射軌道および出射軌道でのイオンの速度である。従って，$v\perp^{in}$，$v\perp^{out}$は入射軌道および出射軌道でのイオンの表面に垂直方向の速度成分である。またP_I^CはHe^+の再イオン化の確率であり，He^+の入射エネルギE_0，散乱角θ_Lの関数である。希ガスイオンの中性化確率は非常に大きいため，(3)，(4)式は1に近い値を持つ。(3)式と(4)式で簡単のため$v^{in}=v^{out}$とし，(1)式で中性化に起因する項のみを摘出すれば

$$Is\propto\exp(-v_c/v^{in}(1/\sin\alpha+1/\sin(\theta_L-\alpha))) \quad (5)$$

となる。この量は$\alpha=\theta_L/2$で値が極大になり，αを$\theta_L/2$からずらすと値が単調に減少し，生き残りイオンの強度変化をよく説明できる。一方，再イオン化イオンについては，(2)式で$P_N^{in}=1$とおくことができ，中性化に起因した項は

$$I_R\propto\exp(-v_c/v^{out}(1/\sin(\theta_L-\alpha)) \quad (6)$$

で与えられる。この量はイオンの検出角（$\theta_L-\alpha$）のみに依存し，この値が90°のとき極大となる。図5.8のように散乱角θ_Lが120°の場合には図でフォーカシングピークが現れているαが20°ないし30°のとき，検出角はこの条件を満足する。このため，図5.8のNBISS強度にはフォーカシングピークが強く現れているのである。

以上の議論で明らかになったように，生き残りイオンと再イオン化イオンの散乱強度の著しい相違は，生き残りイオンの強度が入射軌道および出射軌道の両方の中性化確率に依存しているのに対して、再イオン化イオンの強度は見掛け上入射軌道での中性化確率には依存せず，出射軌道での中性化確率のみ依存しているためである[17]。

図5.9はNe^+の場合に，図5.8と同様の実験を行ったものである。Ne^+とTaの組み合わせでは再イオン化はE_0が2keV以下では起こらない。従って，図5.9にはISS実験の結果のみが示されている。散乱イオン強度は$\alpha=60°$で極大になり，シャドーイング効果による強度の落下やフォーカシングピークは非常に弱いなど，検出されたイオンは生き残りイオンであることがわかる。

図5.10にAr^+の場合の結果を示す。Ar^+とTaの組み合わせでは再イオン化の起こる確率が高く，E_0=389eVですでに再イオン化イオンが散乱イオンの大部分を占めている。そのため，いずれのエネルギでも顕著なフォーカシングピークが観測される。また，Ar^+-Ta系ではHe^+-Ta系に比べてフォーカシングピークの強度が相対的に大きいが，

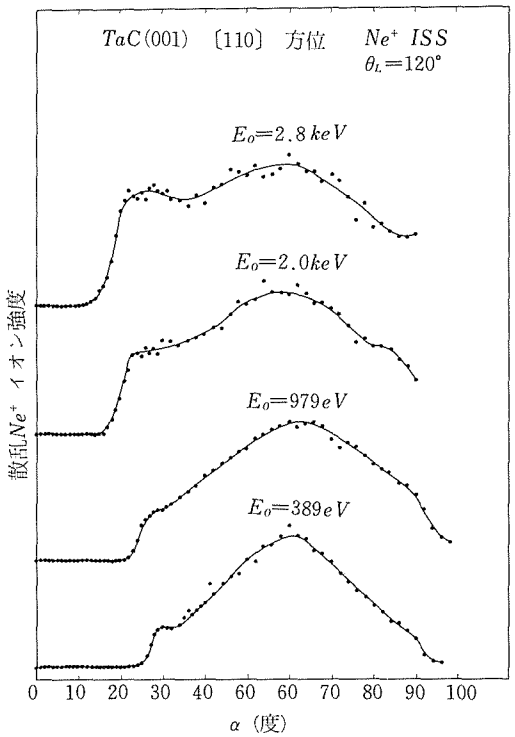


図5.9 TaC (100) 表面のTa原子から散乱されたNe^+のISS強度を，散乱角θ_Lを120°に固定する条件で視射角αの関数として測定したもの。

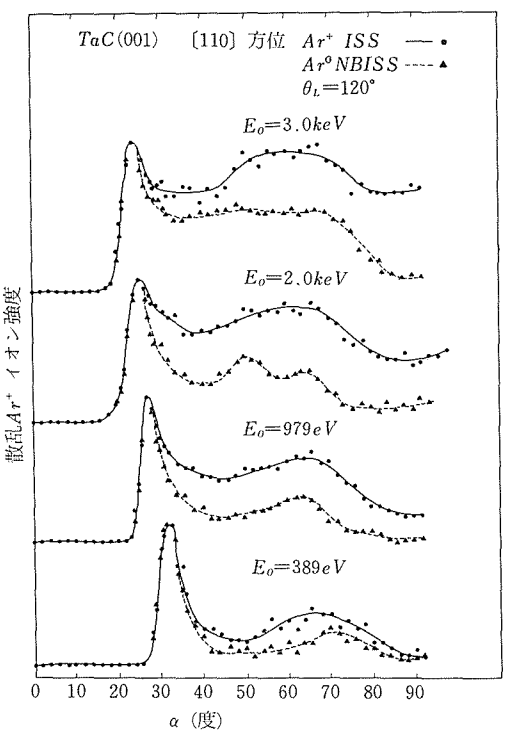


図5.10 Ar^+およびAr^0ビームを用いて図5.8と同様なISSおよびNBISSの強度変化を測定したもの。

これはAr^+-TaのシャドーコーンがHe^+-Taに比べて大きいため，より多くのイオンフラックスがシャドーコーンの外側に密集しているためである(図5.7(a)参照)。

図5.8～10の実験は，l=3.15ÅのTa原子列に対して行ったもので，シャドーイング効果は一つの角度でのみ起こる。このとき，シャドーイングの臨界角はISSとNBISSで全く同じになる。これは，ISSでフォーカシングピークが現れるような小さなαでは散乱イオンは大部分が再イオン化イオンであるためである。

本節で示した実験結果から，ISS実験においてシャドーイングやフォーカシング等の表面原子配列にともなう強度変化を顕著に示すのは再イオン化イオンであることが判明した。この事実は，過去に行われたISSによる表面解析の研究において，再イオン化のおこらないHe^+-Cu[48]，He^+-Ge[49]系では顕著なシャドーイング効果やフォーカシング効果が検出されなかったのに対し，He^+-Si[51,52]，He^+-Ti[9,53]系ではこれらの効果が見いだされた事の理由を与える。しかし，ISSでは再イオン化がおこっても同時に生き残りイオンが検出され，これはフォーカシングピークの相対的強度を弱めるとともに，構造とは無関係の強度変化をスペクトルに与える。この事は特に，構造が複雑で，シャドーイング効果がいくつもの角度でおこる場合には問題となる。これに対し，NBISSでは，シャドーイング効果やフォーカシング効果が顕著に現れるため，表面構造解析おいてはISSに比べより有効であると考えられる。

5.3.3 イオン—原子相互作用ポテンシャル

前述したように，イオン—原子間相互作用ポテンシャルの記述には以下に示すTFMポテンシャルがよく用いられる[47]。

$$V(r)=\phi(r/a)Z_1Z_2e^2/r, \tag{7}$$

$$\phi(r/a)=0.1exp(-6r/a)+0.55exp(-1.2r/a)+0.35exp(-0.3r/a), \tag{8}$$

$$a=0.8853a_0/(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})^{1/2} \tag{9}$$

ここで，Z_1，Z_2はイオンと標的原子の原子番号，a_0はボーア半径，aは電子による遮蔽を記述するパラメーターで，Firsovによりa_Fの値を用いる事が提案されている。しかし，実際の相互作用ポテンシャルはa_Fで一義的には与えられない。そこで，

a_Fにあるスケーソング因子を乗じたものを遮蔽の長さとして実際のイオン—原子相互作用ポテンシャルが記述される。

実験はTaC (100) 表面の [110] 方位に，1 keVのHe^+, Ne^+, Av^+の各イオンビームを入射し，ある散乱角θ_Lで散乱イオン強度を測定した時に，シャドーイング効果により強度が突然ゼロに落ちる角度α_C（シャドーイングの臨界角）を測定した。図5.11〜5.13に実験値をθ_Lの関数として黒丸で示す。また，一次元の原子鎖モデルから計算されたα_Cとθ_Lの関係がTFMポテンシャルの遮蔽の長さ a をパラメータとして実線で示されている。これらの実験結果からHe^+-Taでは $a=0.78a_F$, Ne^+-Taでは $a=0.86a_F$, Ar^+-Taでは $a=0.93a_F$ という値が得られる。

5.3.4 MgO (100) 表面のNBISSによる解析

NBISSは中性原子を入射ビームとして用いるため，荷電ビーム照射により表面の帯電が問題となる絶縁体試料の解析にも有効である[54]。以下ではMgO (001) 表面へのNBISSの適用例について述べる。

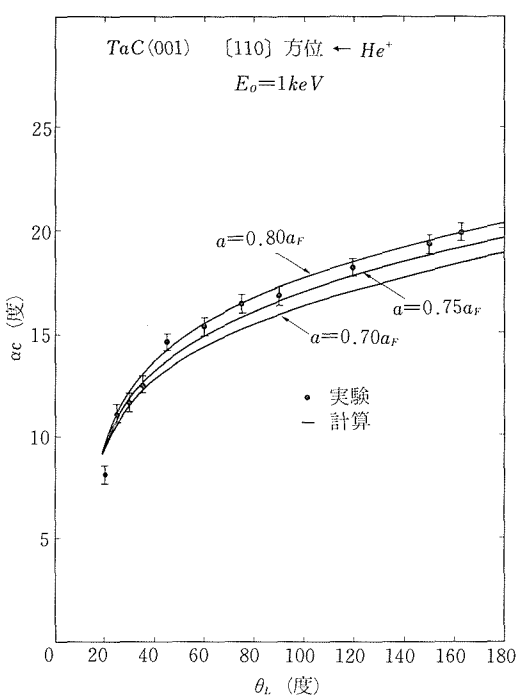


図5.11　TaC (001) 表面の〈110〉方位で散乱されるHe^+イオンのシャドーイングの臨界角α_Cを散乱角θ_Lの関数として実験的に求めたもの（黒丸）と原子鎖モデルを用いて計算から求めたもの（実線）。

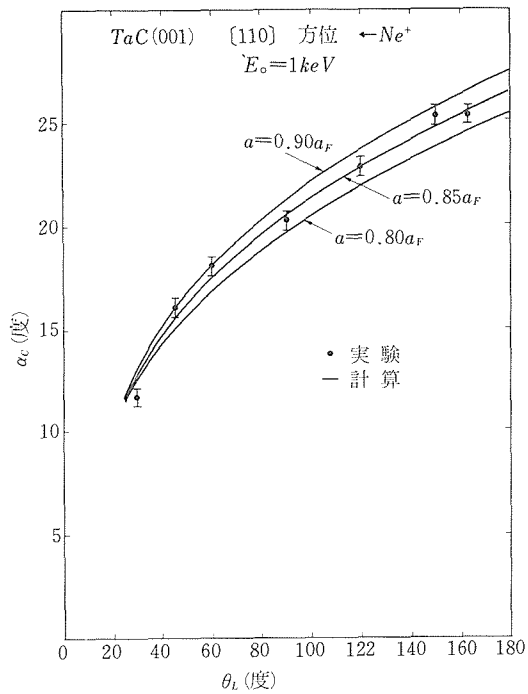


図5.12　図5.11と同様の解析をNe^+イオンを用いて行なったもの。

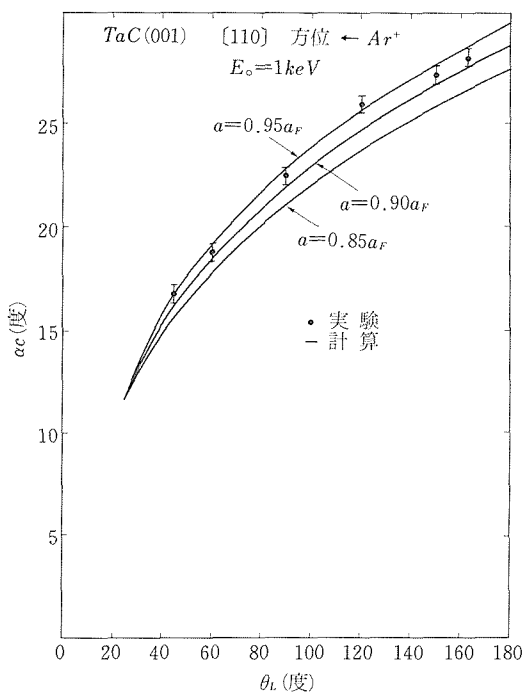


図5.13　図5.11と同様の解析をAr^+イオンを用いて行なったもの。

イオンビーム照射により表面に残される荷電は，入射イオン，二次電子，二次イオンの釣り合いで決まる。絶縁表面をイオンビーム照射すると，当然のことながら表面が高電圧に帯電し，表面原子からの散乱イオンは全く検出されなくなる。この表面に電子線を照射すれば表面の帯電を押さえることができる。しかし，この場合でも，例えば，1 keVのHe^+を照射した場合には表面に100～200Vの帯電が残るため，イオンビームの表面での曲がりが問題になる。一方，中性のHe^0ビームを用いれば表面の帯電は1 keVの入射エネルギで10～20V程度に押さえることかできる上，入射軌道でのビームの曲がりの問題がない。以上の理由から，絶縁体表面の解析にはNBISSが有効であると考えられる。

実験に用いたMgO単結晶はCaの不純物を210ppm含んでいる。図5.14は大気中でへき開した後，超高真空中で加熱洗浄化した表面のNBISSのスペクトルである。加熱温度を高めるとCaが表面に偏析することがわかる。Caが表面でどのような位置に存在するかという事は興味が持たれる。図5.15及び5.16はCaが偏析した表面のMg及びCaのNBISSスペクトルである。測定は挿入図に示された方法で行った。αを小さくするといずれの強度も［100］及び［110］方位で強度の減少が観測されるが，これはシャドーイング効果によるものである。この結果から表面に偏析したCaは，Mgと置換していることがわかる。図5.17は散乱角θ_Lを160°に固定するモードにおいて，上記の［100］および［110］方位でMgおよびCaのNBISSスペクトルを測定したものである。αを小さくするとフォーカシング効果により散乱イオン強度は一度増大した後，シャドーイング効果によりゼロに落ちる。シャドーイング臨界角はいずれの方位でも，Caピークの方がMgピークより低くなる。これはCaがMg原子列より高い位置に存在することを示

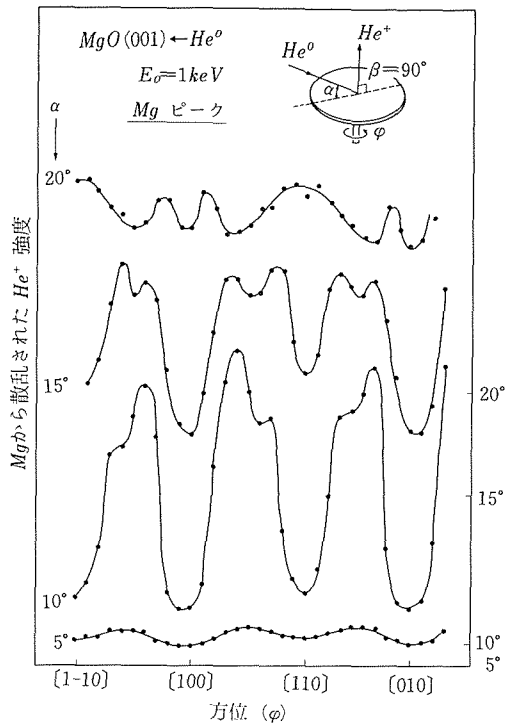


図5.15　MgO(001)表面を1200°C加熱処理した後に測定されたMgのNBISSピーク強度。実験は1 keVのHe^0ビームを用い，挿入図に示した散乱条件で行われた。

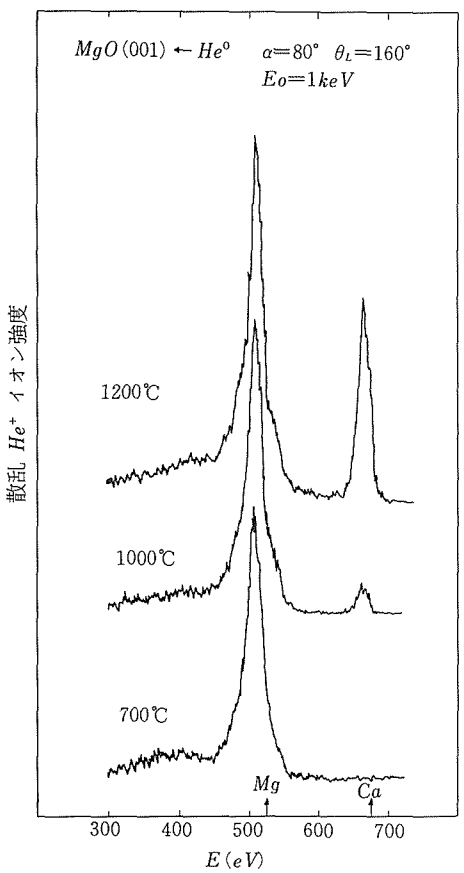


図5.14　MgO(001)表面のHe^0ビームを用いたNBISSスペクトル。試料の加熱温度上げるとCaが表面に偏析する。

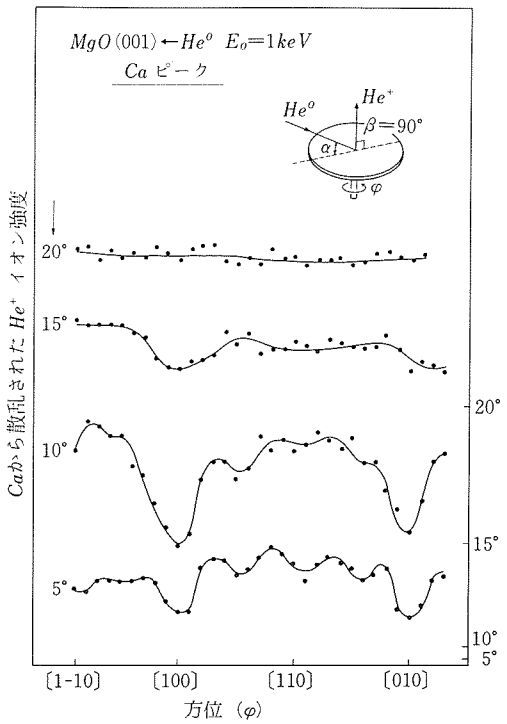


図5.16　Caが偏析したMgO（001）表面におけるCaのNBISS強度。測定は図5.15と同じ条件で行われた。

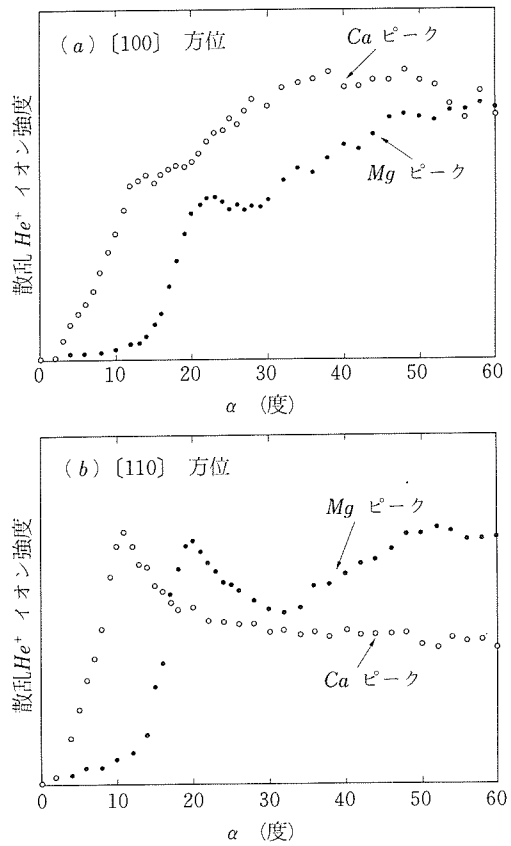


図5.17　Caが偏析したMgO(001)表面におけるMg及びCaのNBISS強度。測定は散乱角θ_Lを160°固定する条件で(a)〈100〉方位及び(b)〈110〉方位で行われた。

している。臨界角からCaの位置を求めると図5.18のようにMg列より約0.45Å上に存在する事がわかる。これは，Mg^{2+}のイオン半径（0.65Å）に比べて，Ca^{2+}のイオン半径が1.06Åと約1.6倍大きいためであると考えられる。

5.4　イオンの非弾性散乱

5.2節でイオンと固体表面の電子交換について述べたが，中性化と再イオン化は非弾性イオン散乱としての側面も合わせ持つ。イオンの固体表面における非弾性散乱には，図5.19に示したように，中性化や再イオン化のようにイオンと表面との間で電子の交換を伴うもの（CEE: charge-exchange excitationの略）と，イオンの運動エネルギーを使って表面価電子が励起される過程，（CIE: collision-induced excitationの略）が存在すると考えられる。本節ではこのCIE過程について述べる[26]。イオン散乱の過程で表面電子が励起されることは，金属表面に関してすでにいくつかの報告例があるが[55-60]，その機構は解明されていなかった。筆者らはこの問題を解くため，金属表面とイ

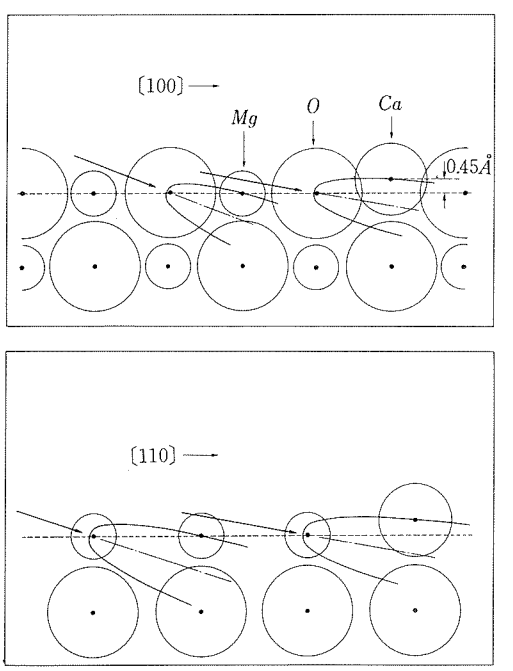


図5.18　Caが偏析したMgO（001）表面の構造モデル。

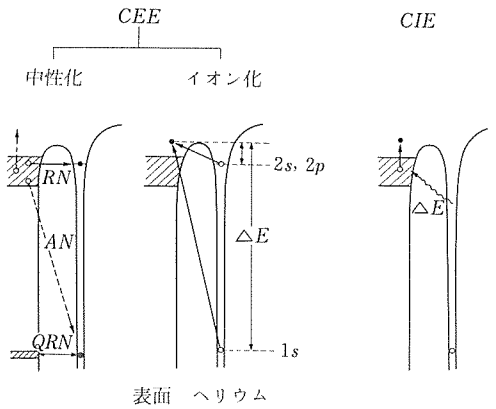


図5.19．イオンの固体表面における非弾性散乱。

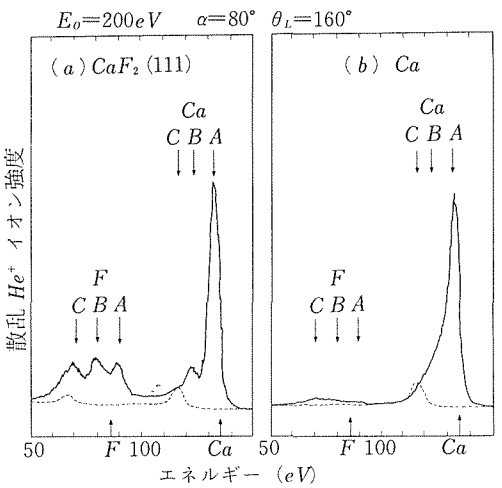


図5.20　(a)CaF_2 (111) 及び(b)金属Caの表面に200eVのHe^+（実線）及びHe^0（破線）のビームを入射し，散乱されたHe^+のエネルギースペクトルを測定したもの。入射ビーム強度に対して規格化した結果が示されている。測定は視射角80°、散乱角160°の条件で行われた。

オン結晶表面でのHe^+イオンの散乱実験を行った[26]。これは金属表面で電子励起がおこると，ロススペクトルは連続となるのに対し，イオン結晶表面ではバンドギャップに対応する不連続スペクトルが観測されるはずであるという発想に基く。

図5.20(a)は200eVのHe^+（実線）及びHe^0（破線）のビームをCaF_2 (111) 表面に照射し，散乱されたHe^+のエネルギースペクトルを測定したものである。図の横軸の矢印はCa及びF原子に対するHe^+の弾性散乱エネルギーを示す。Ca及びFいずれのピークもA，B，C 3本のピークから成ることがわかる。これらのピークは弾性散乱（ピークA）と非弾性散乱（ピークB，C）に対応する。従って，ピークAとピークB（ピークC）とのエネルギー差Q_B（Q_C）は非弾性エネルギー損失である・これらの非弾性散乱のピークに対する再イオン化の寄与は，He^0を入射ビームとする破線のスペクテルとの比較により評価できる。ここで破線のスペクトルはHe^+を用いた実線のスペクトルとビーム強度で規格化してある。このときの破線のスペクトルは，He^+入射の実線のスペクトル中に含まれる再イオン化He^0の極大値を与える。従ってCaからのピークCは再イオン化に基くものと考えられる。一方，Fからのピーク C は強度が破線のスペクトルと比べてかなり大きいため，再イオン化以外のロスが寄与していると考えられる。これについては本節の最後で論ずる。Q_Bの値はCaF_2のバンドギャップの値～10eVと非常によく一致する。また，ピークBは，CaF_2 (111) 表面にも電子ビーム照射した得られた金属Ca表面[61]では観測されない（図5.20(b)）。このことからピークBは，

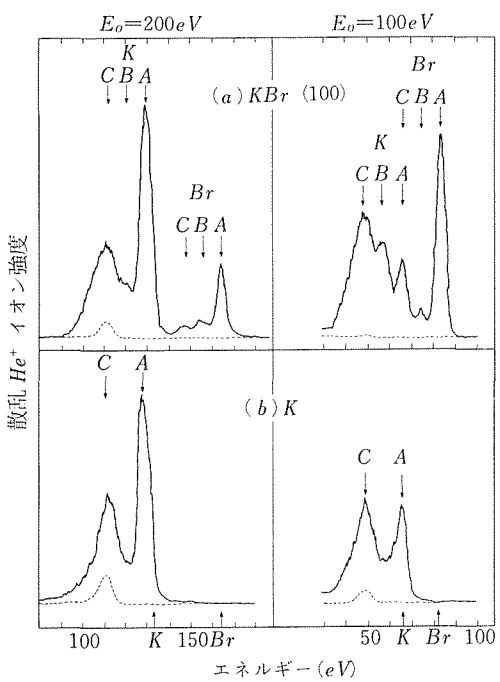


図5.21　(a)KBr (100) 表面と(b)金属K表面に200eV及び100eVのHe^+（実線）とHe^0（破線）のビームを入射し，散乱されたHe^+のエネルギースペクトルをビーム入射強度に対して規格化したもの。

He^+が散乱の過程でCaF_2の価電子を伝導帯に励起したことにより生じたロスピークであることがわかる。

図5.21は同様の測定を(a)KBr (100) 及び(b)K表面に対して行ったものである。実験では100eVと200eVのHe^+ (実線)，He^0 (破線) のビームが用いられた。K及びBrから散乱されたHe^+は各々3本のピークから成る。ピークBはやはり表面の価電子が伝導帯に励起されたために生じたピークである。Kからのピーク C は100eVという低エネルギーで最大のピークとなるが，それは再イオン化されたHe^0であるとしては説明できない（破線のスペクトルと比較)。同様にBrからのピークCも再イオン化He^0ではないと考えられる。

電子のバンド間遷移に伴うロスピークBが観測されるかどうかは標的原子の種類に強く依存する。即ち，ピークBはNa^+ (NaCl)，Mg^{2+} (MgF_2)，K^+(KBr, KI)，Ca^{2+}(CaF_2)，Rb^+(RbCl)，Sr^{2+} (SrF_2, $SrCl_2$)，Sn^{2+}($SnCl_2$)，Cs^+(CsCl)，Ba^{2+} ($BaCl_2$)，そしてPb^{2+} ($PbCl_2$) では100eVでも観測されたのに対し，Ag^+ (AgCl)，Cu^+ (CuCl)，そしてZn^{2+} ($ZnCL_2$) では観測されなかった。これらの結果から，図5.5に示した（再）イオン化のおこる確率と，バンド間遷移がおこるか否かが

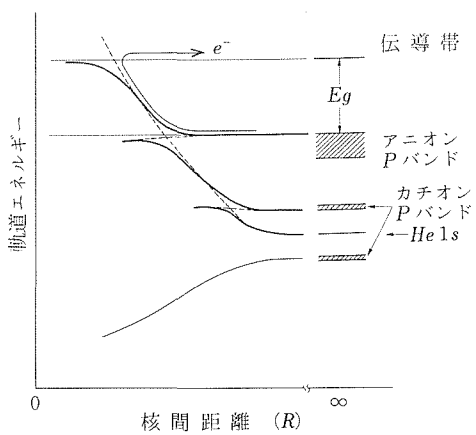


図5.22　無限遠でのイオン結晶及びHelsのエネルギー準位と，衝突の際の準分子状態における分子軌道を模式的に描いたもの。衝突によりHels軌道が昇位すると表面のP軌道との反結合性相互作用によりσ軌道が順次昇位する。衝突がゆっくりおこる場合には，電子は実線で示した断熱ポテンシャル曲線に沿って遷移するが，イオンの速度が大きくなると破線の透熱ポテンシャル曲線に沿って電子が励起される。

深く係わっていることがわかる。これらの実験事実を基に，我々は電子のバンド間遷移が図5.22に示す準分子軌道の昇位によっておこっているというモデルを提唱している。即ち，準分子状態でHels軌道が昇位すると，それより小さい束縛エネルギーを有する表面電子準位は影響を受ける。いま，断熱ポテンシャル曲線を考えると（これは衝突がきわめてゆっくり進行する場合に対応する)，同じ対称性を持った軌道は交差できないという非交差則のため，Hels軌道との反発により，同じ対称性を持つσ軌道が昇位する。このとき，衝突が十分短い時間におこれば破線で示した透熱ポテンシャル曲線によって電子は遷移する。従って，前述の再イオン化は，Hels電子が透熱ポテンシャル曲線に沿って伝導帯に遷移したものである。一方，交差点で電子が断熱ポテンシャル曲線に沿って遷移すれば，図に矢印で示したように表面の価電子励起がおこる。交差点での透熱遷移はイオンの速度が減少すると，その確率は急激に減少する。このことは低エネルギーのイオン散乱では再イオン化よりも価電子励起が高い確率でおこる事を示している。実際，図5.21の実験結果からこの事を確める事ができる。

KからのロスピークCはK3p電子の励起に基くものと考えられる。なぜなら，Q_Cの値がK3p電子の束縛エネルギーとよく一致するからである。K3p電子の束縛エネルギーはHels準位のそれより小さいため，Hels軌道の昇位によりK3p電子の励起がおこり得る。カチオンのP電子励起に伴うロスピークCはKの他にもRb^+（束縛エネルギー：15eV)，Cs^+ (13eV)，Ba^{2+} (16eV) を標的とした場合には観測されたが，Na^+(31eV)，Mg^{2+} (52eV)，Ca^{2+} (26eV) では観測されなかった。この実験事実は図5.22の電子励起モデルが正しい事を示唆している。

FやBr等のアニオンのスペクトルにはピークCが顕著に現れる。このピークは上述した電子励起では説明できない。いずれのアニオンにおいても，Q_Cの値はQ_Bの約2倍となるが，この事はピークCが2個の価電子を同時に伝導帯に励起したことによるロスピークであることを示す。イオン散乱において，1個ないし2個の電子励起が選択的におこる事は，図5.22のモデル，即ち，σ軌道の昇位によって電子励起がおこっている事を示す。な

ぜならσ軌道には2個の電子が入り得るからである。

以上述べたように，準分子軌道の昇位による電子励起がイオンの固体表面散乱において重要であることが判明した。この励起過程以外にも，Heの2s，2p励起準位を介してCEE過程による電子励起（図5.19参照）もおこり得ると考えられる。しかし，ここで論議したイオン結晶表面では，Heの励起準位がちょうどバンドギャップの中央あたりに位置するため，価電子帯からの電子の共鳴的な遷移が抑えられる。このため，CEE過程の寄与は小さいと考えられる。実際，CIE過程のおこらない標的元素を含む金属表面及びイオン結晶表面でのISSの実験からECC過程の寄与を評価することが可能である。

参考文献

1) F.P. Ziemba and E. Everhart, Phys. Rev. Lett. 2, 229 (1959).
2) W. Lichten, Phys. Rev. 131, 229 (1963).
3) J. Baudon, M. Barat, and M. Abignori, J. Phys. B-Atom Molec. Phys. 3, 207 (1970).
4) L.M. Blau, R. Novic, and D. Weinflash, Phys. Rev. Lett. 24, 1268 (1970).
5) M. Barat and W. Lichten, Phys. Rev. A6, 211 (1972).
6) C. Reinaud, J. Pommier, Vu Ngoc Tuan, and M. Barat, Phys. Rev. Lett. 43, 579 (1979).
7) M.J. Cardillo, Phys. Rev. B23, 4279 (1981).
8) J.A. Davis, J. Friesen, and J.D. Mclntyre, Can. J. Chem. 38, 1526 (1960).
9) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L829 (1981).
10) 松波紀明，応用物理48，686 (1979)
11) 青野正和，真空26，136 (1983).
12) 大規義彦，真空26，61 (1983).
13) 左右田龍太郎，青野正和，日本物理学会誌，41，633 (1986).
14) E. Taglauer, W. Englert, W. Heiland and D.P. Jackson, Phys. Rev. Lett. 45, 740 (1980).
15) S.H. Overbury, Surf. Sci. 112, 23 (1981).
16) D.P. Woodruff, Vacuum 33, 651 (1983).
17) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 150, L59 (1985).
18) R. Souda and M. Aono, Nucl. Instrum. Methods B15, 114 (1986).
19) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, Nucl. Instrum. Methods B15, 138 (1986).
20) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 176, 657 (1986).
21) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 179, 199 (1987).
22) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, M. Aono, S. Tsuneyuki, and M. Tsukada, Surf. Sci. 187, L592 (1987).
23) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 194, L119 (1988).
24) R. Souda, T. Aizawa, K. Miura, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Nucl. Instrum. Methods B33, 374 (1988).
25) R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Isjozawa, and M. Aono, Surf. Sci. 199, 154 (1988).
26) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 61, 2705 (1988).
27) H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 150, 495 (1966).
28) W. Bloss and D. Hone, Surf. Sci. 72, 277 (1978).
29) Y. Muda and T. Hanawa, Surf. Sci. 97, 283 (1980).
30) C.A. Moyer and K. Orvek, Surf. Sci. 114, 295 (1982).
31) R.L. Erickson and D.P. Smith, Phys. Rev. Lett. 34, 297 (1975).
32) T.W. Rusch and R.L. Erikson, J. Vacuum Sci. Technol. 13, 374 (1976).
33) N.H. Tolk, J.C. Tully, Krous, C.W. White and S. H. Neff, Phys. Rev. Lett. 36, 747 (1976).
34) J.C. Tully, Phys. Rev. B16, 4324 (1977).
35) A. Zartner, E. Taglauer, and W. Heiland, Phys. Rev. Lett. 40, 1259, (1978).
36) L.K. Verheij, B. Poersema, and A.L. Boers, Rodiat. Eff. 34, 163 (1977).
37) S. Tsuneyuki and M. Tsukada, Phys. Rev. B34, 5758 (1986).
38) S. Tsuneyuki, N. Shima, and M. Tsukada, Surf. Sci. 186, 26 (1987).
39) J.R. Peterson and D.C. Lorenets, Phys. Rev. 182, 152 (1969).
40) E.G. Overbosch, B. Rasser, A.D. Tenner, and J. Loss, Surf. Sci. 92, 310 (1980).
41) 左右田龍太郎，青野正和，応用物理54，917 (1985).
42) B. Poersema, L.K. Verheij, and A.L. Boers, Surf. Sci. 64, 554 (1977).
43) K. Komaki, A. Ostuka, and F. Fijimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L521 (1982).
44) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, K. Matsuda and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L670 (1982).
45) S.H. Overbury and D.R. Huntly, Phys. Rev. B32, 6278 (1985).
46) Th. Fauster and M.H. Metzner, Surf. Sci. 166, 29

(1986).
47) O. Firsov, Sov. Phys.-JETP6, 534 (1958).
48) H. Niehus, Surf. Sci. 130, 41 (1983).
49) K. Sato, S. Kono, T. Teruyama, K. Higashiyama, and T. Sagawa, Surf. Sci. 158, 644 (1985).
50) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 128, L236 (1983).
51) M. Aono, Y. Hou, C. Oshima, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 49, 567 (1982).
52) M. Aono, R. Souda, C. Oshima, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 51, 801 (1983).
53) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani, and Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 50, 1293 (1983).
54) 左右田龍太郎, 表面科学 7, 36 (1986).
55) O.S. Oen and M.T. Robinson, Nucl. Instrum. Methods 132, 648 (1976).
56) M. Hou, W. Eckstein, and H. Verbeek, Radiat. Eff. 39, 107 (1978).
57) W.L. Baum, Phys. Rev. A17, 849 (1978).
58) R.C. McCune, J.E. Chelgren, and M.A.Z. Wheeler, Surf. Sci. 84, L515 (1979).
59) P. Bertrand and M. Ghalim, Phys. Scr. T6, 168 (1983).
60) F. Shoji and T. Hanawa, Nicl. Instrum. Methods B2, 401 (1984).
61) R. Souda and Aono, in Proceedings of the Second International Conference on Structure of Surfaces, Amsterdam, 1987, edited by J.F. van der Veen and M.A. van Hove (Spriner-Verlag, New York, 1988), p581.

6．表面処理炭化物フィールドエミッターに関する研究

6.1 はじめに

フィールドエミッター（電界放射型冷陰極）は，熱陰極に比較して，輝度が100倍以上大きく，放射電子のエネルギー幅は約1/5と小さく（可干渉性が強く），しかも電子源の大きさが約1/100と小さい，という特徴をもつ。このような特徴をもつフィールドエミッターは，低加速走査型電子顕微鏡，分析電子顕微鏡などの電顕・分析機器やナノメートルリソグラフィーが可能な電子線描画装置などの電子源として利用できることが期待されており，装置によってはその実用化が既になされている。フィールドエミッター材料としては，現在，W単結晶チップが使われているが，応用範囲を拡げるには放射電流の一層の向上が必要となっている。

食塩型構造を有する遷移金属炭化物の単結晶を用いたフィールドエミッターについては，チップ軸方位を〈110〉とする表面処理TiC〈110〉フィールドエミッターが極めて安定な電子放射特性を示すことをこれまでに明らかにした[1~5]。本章では，Va族炭化物のNbC単結晶についてもTiCと同様な方法で表面処理効果（エミッションパターンの収束化，電流の増大，放射電流の安定化）が観測できるかどうか，を調べた。また，表面処理効果があれば，特に重要な放射電流の安定化条件と電流安定性についてTiCとの比較を試みた。結論的にいえることは，表面処理効果はNaCl型構造炭化物に共通的な現象である可能性が強くなったこと，さらにTiCよりもNbCの方が電流安定性がすぐれていることである。

6.2 電界電子放射特性の評価

遷移金属炭化物をフィールドエミッターとして利用する場合には，炭素原子空孔の少ない組成が物理・化学的に安定であるために有利である。均一組成をもつ炭化物単結晶はゾーンレベリングフローティングゾーン法で育成される。炭化物単結晶〈110〉チップは，放電加工機により0.2×0.2×3㎜³の直方体試料に切断した後，フッ硝酸を電解液とする電解研摩法を用いて作製した。図6．1が作製した炭化物〈110〉フィールドエミッターである。チップを囲んでいる金属シートと金属シートに溶接されている金属線はTa金属である。チップ先端の曲率半径と形状は走査型電顕を用いて評価する。通常は，チップ先端の曲率半径は～0.1μmである。

炭化物単結晶〈110〉チップは，図6．2に示すような電界電子放射特性評価装置で評価される。評価パラメータは，エミッションパターンと電流安定性（経時変化）である。エミッションパターンはビューイングポートより観察・記録する。図6．2の真空容器はステンレス鋼304で作られており，真空排気系は液体窒素冷却トラップ（VG社CCT100）付きの油拡散ポンプ（エドワーズ社E04）と液体窒素冷却可能なチタンサブリメーションポンプより構成される。放射電流の安定性の実験には，図6．2のほぼ中央に設置されている極高真空電子銃を用いた。図6．3は，極高真空電子銃の詳細断面図である。この電子銃には，液体窒素冷却可能なチタンサブリメーションポンプが内臓されているので真空度はさらに良くなる。この系では，2.5×10^{-10}Paの真空度が記録されている。カソードには表面処理炭化物〈110〉チップ，アノードにはグラファイトで作製した煙突形状アノードを使用している。実験の手順は次の通りである。炭化物単結晶〈110〉チップを図6．2の右側にあるスク

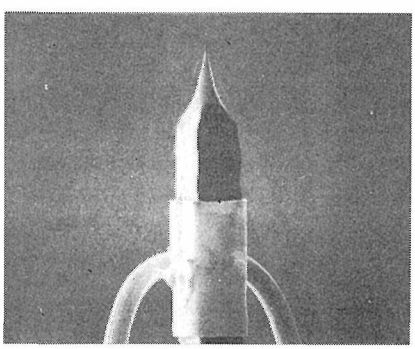


図6．1　炭化物単結晶〈110〉フィールドエミッター。

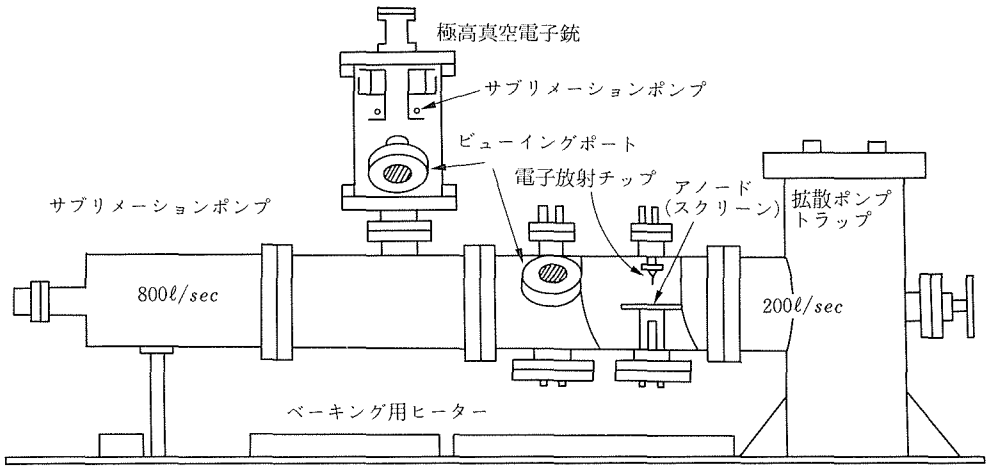


図6.2　電界電子放射測定装置の概念図。

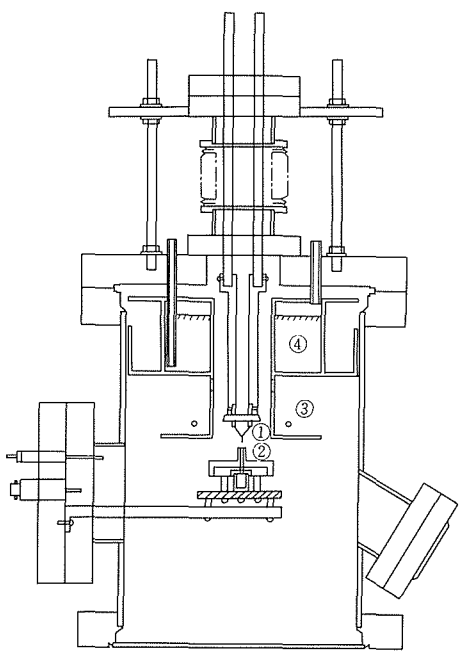


図6.3　極高真空電界放射型電子銃の断面図。

リーンアノードを用いたエミッションパターン観察専用の系にセットする。超高真空に排気後，エミッションパターンのフラッシュ加熱温度による変化を観測する。チップの加熱はTa線への通電電流により制御する。1500～1600°Cのフラッシュ加熱により対称性の良いエミッションパターンが得られたら，次の6.3で説明するするような表面処理を施す。表面処理によるエミッションパターンの変化を確認したら，チップを極高真空電子銃に移して放射電流の経時変化，圧力変化を調べる。注意すべき点は，電流安定性の実験はグラファイトアノードのガス出しを充分に行ってから行うことである。

6.3　表面処理効果

$NbC_{0.93}$ 〈110〉チップ（以下，NbC 〈110〉チップと略記）の電界放射に関する実験結果は次の通りである。$TiC_{0.96}$〈110〉チップ（以下，TiC〈110〉チップと略記）については，表面処理効果により放射電流の安定化がおこっていることは既に報告した[2-3]。TiC〈110〉チップの表面処理が成功したかどうかは，エミッションパターンの変化と放射電流の増加から判定できる。したがって，TiC〈110〉チップの表面処理効果は，(1)エミッションパターンの変化，(2)放射電流の増大，(3)放射電流の安定化，の3点である。NbCに関する結果を提示する前に，TiCの表面処理効果を先ず具体的に説明する。

TiC 〈110〉チップを超高真空中で1500～1600°Cの温度で加熱することにより清浄表面を作製する。このチップ加熱操作は，清浄表面作成と同時にチップ先端を（100），（111）のファセット構造に変化させる。TiC 〈110〉チップからのエミッショ

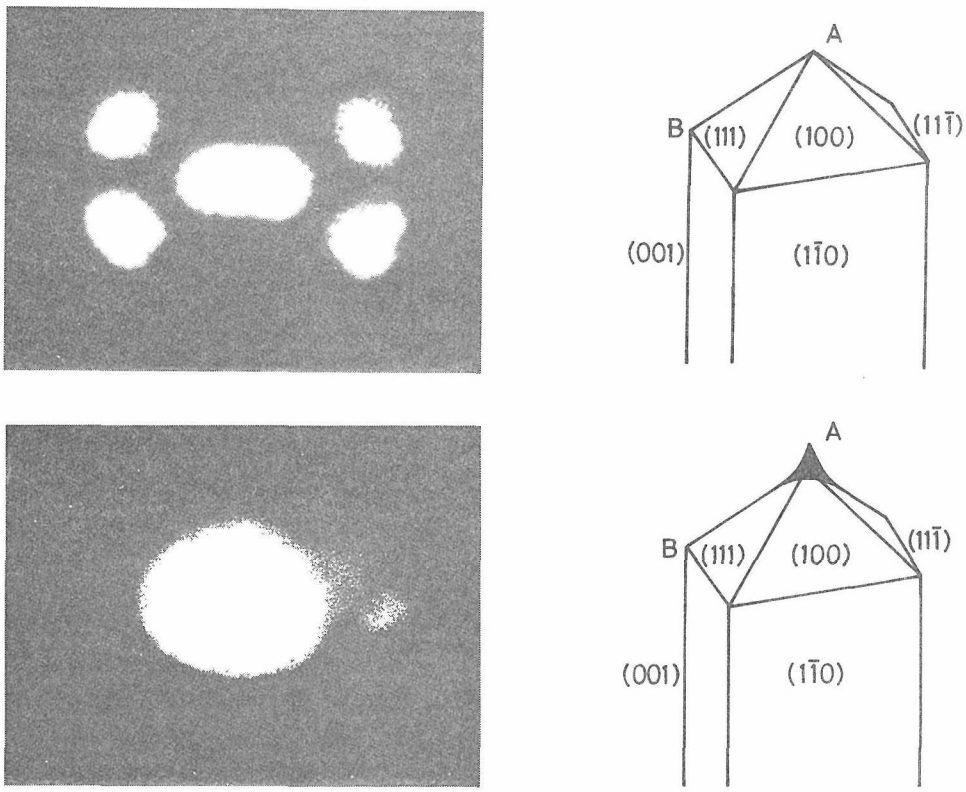


図6.4　TiC〈110〉チップからのエミッションパターンとチップ先端形状
(a)，(b)：清浄表面TiC〈110〉チップ
(c)，(d)：表面処理TiC〈110〉チップ。表面処理はO_2(8L，1100°C)。

ンパターンとチップ先端形状モデルを図6.4(a)と(b)に示す。図6.4(a)のエミッションパターンは図6.4(b)のチップ先端の電界強度の大きい局所部分A，Bからの電子放射に対応する。TiC〈110〉チップの表面処理操作は2段操作によりなる。前段の操作は，図6.4(a)のエミッションパターンを確認後，図6.2の真空槽に表面処理用ガスを導入して1.33×10^{-4}Paの圧力の下でチップを1100°Cに加熱することよりなる。加熱時間をx秒とした場合のガス露出量をxL（1L＝1.33×10^{-4}Pa・秒）とする。表面処理の前段操作だけでは，エミッションパターンの変化を含む表面処理効果は未だ現われない。次に超高真空に排気後，10μA，30分間の電子放射を行う。この後段操作でもって，表面処理が終了する。表面処理ガスとしては，エチレン，酸素，硫化水素が有効であることが見いだされている。したがって，酸素ガスを用いた20L，1100°C加熱の表面処理操作をO_2(20L，1100°C)と表記すれば，エチレンと酸素の2種類のガスを用いた2段表面処理，C_2H_4（100L，1100°C)＋O_2（20L，1100°C)，等が可能である。

TiC〈110〉チップの表面処理，O_2(8L，1100°C)後のエミッションパターンを図6.4(c)に示す。このようなパターン変化は，表面処理に用いるガスの種類と露出量に依存する。また，ガス露出時のチップ温度は1200°C以下，できれば1100°Cがのぞましい。1200°C以上ではパターン変化はおきない。表面処理TiC〈110〉チップのエミッションパターンは，図6.4(d)に示すように，チップ先端の先鋭化によるものと解釈できる。

TiC〈110〉チップに表面処理を施すことにより，定電流条件下において印加電圧も変化する。図6.5は，酸素ガスを用いた表面処理における印加電圧と露出量の関係である。図6.5(a)はガス露出直後の，未だパターン変化をおこす前の段階(前段操作）における印加電圧の変化である。酸素吸

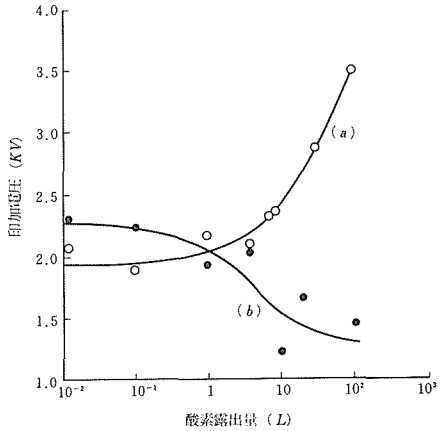


図6.5　定電流（5nA）条件下におけるTiC〈110〉チップの印加電圧と酸素露出量の関係。
(a)　1100°Cにおける酸素露出直後の印加電圧。
(b)　10μA，30分間の電子放射後の印加電圧。

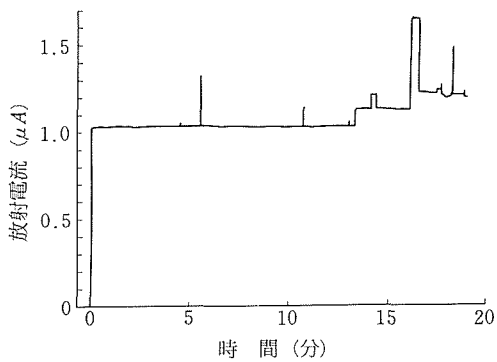


図6.6　清浄表面TiC〈110〉チップからの放射電流の経時変化。
$P=3.2\times10^{-8}$Pa。

着による仕事関数の増加に対応して印加電圧も増大する。図6.5(b)は，10μA，30分間の電子放射(後段操作)後の印加電圧である。7L以上の酸素露出で印加電圧が減少することを示す。すなわち，同じ電圧では放射電流が増えることを示す。この結果も表面処理によりチップ先端の先鋭化がおこったことを支持する。

TiC〈110〉チップの清浄表面からの放射電流の経時変化を図6.6に示す。電流変動はスパイク状およびステップ状雑音よりなり1/f雑音は存在しない。このような特徴的な電流変動はチップの表面処理により安定化される。図6.7に，エチレンと酸素の2種類のガスを用いた2段表面処理チップからの放射電流の経時変化を示す。表面処理により，スパイク状およびステップ状雑音は大巾に減少し，高安定状態では0.2%以下と極めて小さくなる。また，図6.7のように放射電流のドリフトが0.1%/hr以下と極めて小さいのも表面処理TiCの特徴である。

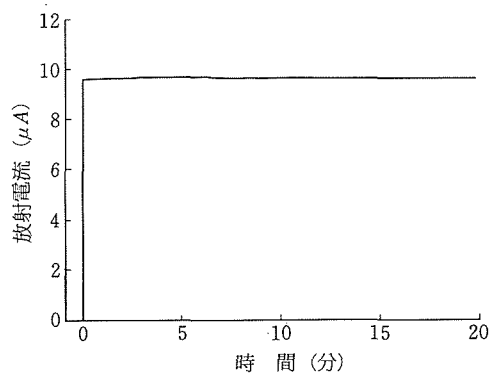


図6.7　表面処理TiC〈110〉チップからの放射電流の経時変化。
表面処理：C_2H_4(100L，1000°C)＋O_2(20L，1000°C)，
$P=2.0\times10^{-9}$Pa。

以上に，TiC〈110〉チップの表面処理法および表面処理効果について説明したが，次に，NbC〈110〉チップについて同様な表面処理を行い，表面処理効果かあるかどうかを調べたのでその実験結果を説明する[4]。

図6.8(a)はNbC〈110〉チップの清浄表面からのエミッションパターンである。このパターンは，超高真空中でチップを1800～1900°Cフラッシュ(数秒間）加熱を多数回行うことにより得られる。このエミッションパターンもTiCと同じように局所的な電界強度の大きい部分からの電子放射と考えられる。NbC〈110〉チップについてもTiCとほぼ同様な表面処理効果があることを以下に示す。表面処理法は，NbC〈110〉チップを1000°Cに加熱して表面処理用ガスに露出し(前段操作)，次に約20μA，1時間の電子放射を行う（後段操作）という2段操作よりなる。チップの温度は，TiCに比べて約100°C低い。また，後段操作の電流値，電子放射時間はTiCに比べると2倍となる。表面処理用ガスとして，エチレン，酸素，硫化水素が有効である。このようなチップの表面処理ににより，TiCと同じように，エミッションパターンの変化，放

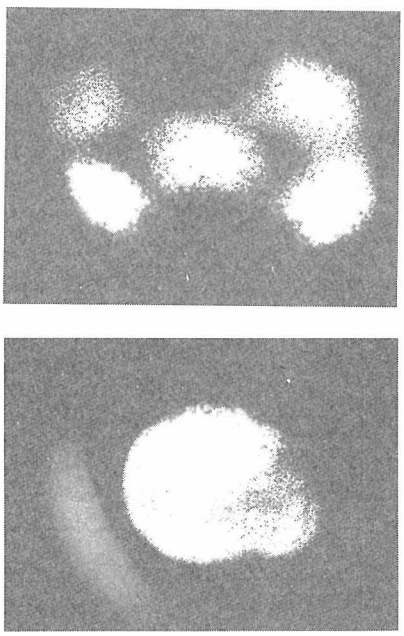


図6.8　NbC〈110〉チップからのエミッションパターン。
(a)　清浄表面NbC〈110〉チップ
(b)　表面処理NbC〈110〉チップ，表面処理：C_2H_4 (100L，1000°C)＋O_2(20L，1000°C)。

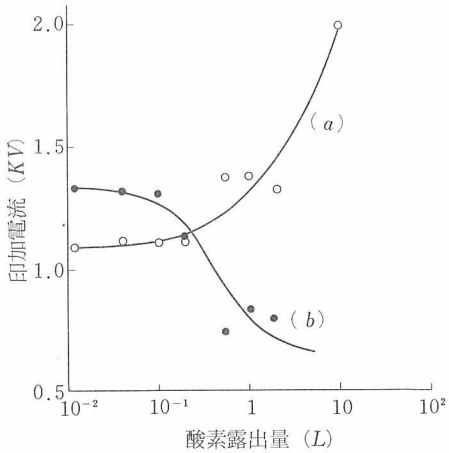


図6.9　定電流（10nA）条件下におけるNbC〈110〉チップの印加電圧と酸素露出量の関係。
(a)　1000°Cおける酸素露出直後の印加電圧。
(b)　10μA，30分間の電子放射後の印加電圧。

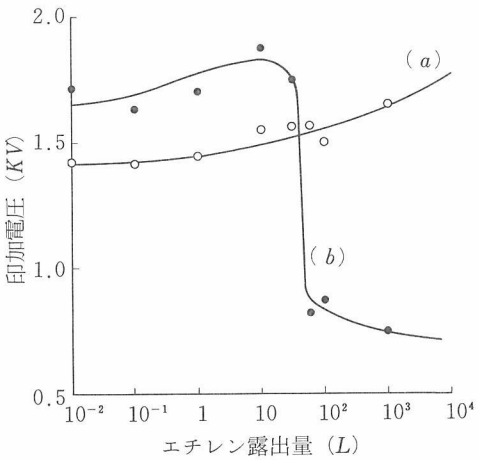


図6.10　定電流（10nA）条件下におけるNbC〈110〉チップの印加電圧とエチレン露出量の関係。
(a)　1000°Cおけるエチレン露出直後の印加電圧。
(b)　20μA，30分間の電子放射後の印加電圧。

射電流の増加，放射電流の安定化の3つの表面処理効果があらわれる。図6.8(b)は，エチレンと酸素の2種類のガスを用いた2段表面処理チップ，C_2H_4(100L，1000°C)＋O_2(20L，1000°C)のエミッションパターンである。これは中心部の電子放射がエンハンスした結果である。

次に，定電流条件下におけるNbC〈110〉チップの印加電圧とガス露出量の関係を，酸素，エチレン，硫化水素の3種類の表面処理用ガスについて，それぞれ，図6.9，6.10，6.11に示す。それぞれの図において，(a)は前段操作だけを行った場合の印加電圧の変化である。仕事関数の増加にともなった印加電圧の増大が観測されている。一方，(b)は後段操作が終了した段階の印加電圧の変化である。酸素や硫化水素の活性なガスに対しては，露出量が1L以下から急激に印加電圧が減少し，また，エチレンガスに対しては，数10L以上で印加電圧が急激に減少し(a)とは異なった変化を示す。この急激な印加電圧の変化は，エミッションパターンの変化にも対応している。これはチップの先鋭化がおこったことと関連している。このことは図6.12に示すように，清浄表面および表面処理チップのFowler-Nordheimプロットからも明らかである。Fowler-Nordheimプロットの勾配は近似的に$r\phi^{3/2}$（r：先端径，ϕ：仕事関数）に比例する。表面処理チップ(b)の勾配は明らかに清浄表面チップの勾配(a)より小さい。すなわち，これは表面処理により$r\phi^{3/2}$の値が小さくなったことを意味する。一方，表面処理の前段操作で停止ししたチップ（図6.9，6.10，6.11の(a)）については，ガス吸着による仕事関数の増大に併う印加電圧の増大がみられる。したがって，$r\phi^{3/2}$の値の減少は

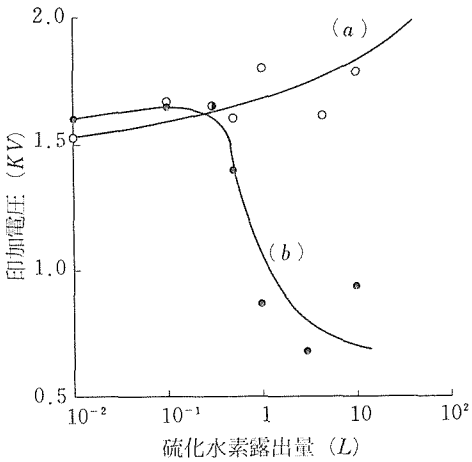


図6.11　定電流（10nA）条件下におけるNbC〈110〉チップの印加電圧と硫化水素露出量の関係。
(a)　1000°Cおける硫化水素露出直後の印加電圧。
(b)　20μA，30分間の電子放射後の印加電圧。

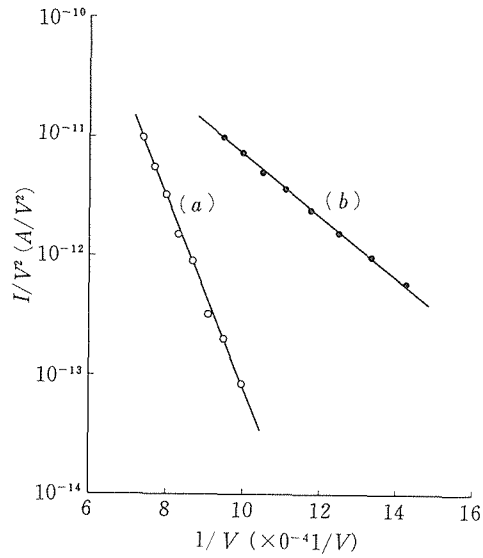


図6.12　NbC〈110〉チップのFowler-Nordheimプロット。
(a)　清浄表面NbC〈110〉チップ。
(b)　表面処理NbC〈110〉チップ
表面処理：C_2H_4（100L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C）。

先端径rの減少，すなわち，チップの先鋭化がおこったものと解釈できる。

NbC〈110〉チップの清浄表面からの放射電流の経時変化を図6.13に示す。図6.13は，チップを1900°Cでフラッシュ加熱した後，室温で電子放射させたものである。電流変動はスパイク状およびステップ状雑音よりなり，また，TiCとは異なり電流減衰が大きい。このような放射電流はチップの表面処理により安定化することが分った。図6.14は，エチレンと酸素を用いた2段表面処理C_2H_4（100L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C）チップからの放射電流の経時変化である。表面処理のチップからの放射電流は極めて安定であり，高安定状態では，電流変動幅は0.2%以下，電流減衰率も0.1%/hr以下と小さい。以上のように，NbC〈110〉チップについてもTiCと同様な表面処理効果があることが分った。次節では，NbC〈110〉チップか

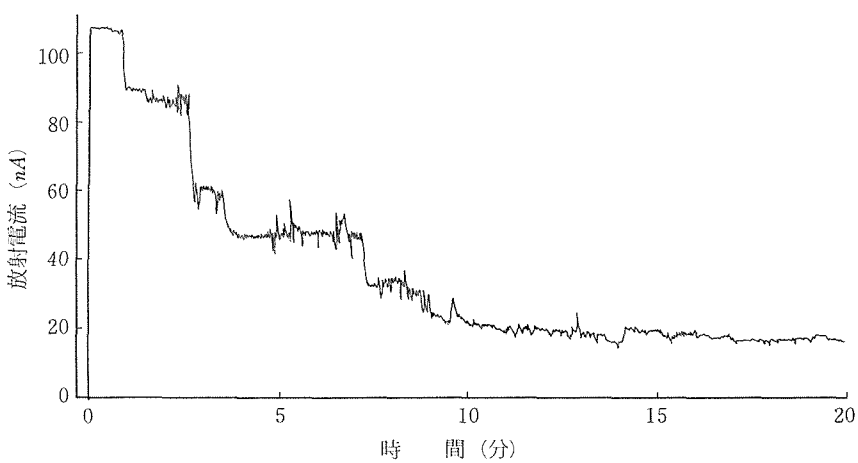


図6.13　清浄表面NbC〈110〉チップからの放射電流の経時変化。
$P=1.5\times10^{-8}$Pa。

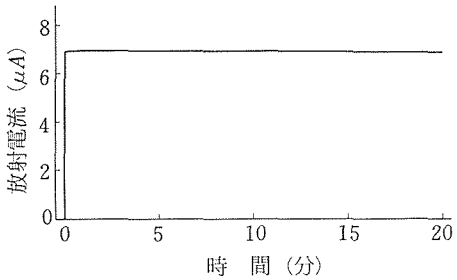


図6.14　表面処理NbC〈110〉チップからの放射電流の経時変化。
表面処理：C_2H_4（100L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C），
P＝1.9×10^{-8}Pa。

らの放射電流の安定性に関する実験結果を提示し，それらについて考察を加えることにしたい。

6.4　表面処理NbC〈110〉チップの電流安定性

表面処理チップからの放射電流は極めて安定である。したがって，instabilityの評価には新しい定義が必要である。これには，表面処理TiCチップの評価の際に用いた〝安定電流〟が適当である。〝安定電流〟は電圧印加直後の20分間に1％以上の電流変動のない最大全電流である。〝安定電流〟より大きい放射電流には20分以内に必らず1％以上の電流変動が観測される。〝安定電流〟より小さい放射電流では20分以上にわたって1％以上の電流変動のない安定な電流が得られる。図15は，エチレンと酸素を用いた2段表面処理，C_2H_4（100L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C）を施したNbC〈110〉チップからの放射電流の経時変化である。チップ環境の真空度は1.0×10^{-8}Paである。約14μAが20分間安定である。これより放射電流を大きくすると20分以内に1％以上の電流変動が観測される。したがって，この場合，14μAが〝安定電流〟である。

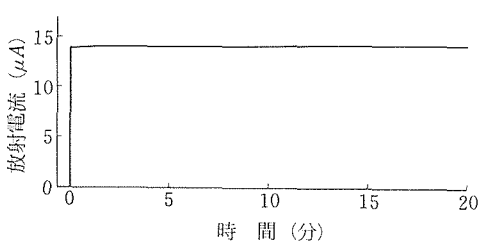


図6.15　表面処理NbC〈110〉チップからの放射電流の経時変化。
表面処理：C_2H_4（100L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C）。
P＝1.0×10^{-8}Pa。

安定電流は圧力が小さくなると大きくなる。NbCとTiCについて，種々の表面処理を施したチップの安定電流の圧力依存性を図6.16に示した。図6.16(a)，(b)，(c)は表面処理TiC〈110〉チップの安定電流，(d)，(e)の表面処理NbC〈110〉チップの安定電流である。この実験結果から，容易に以下の2点の情報を引きだせる。その一つは，安定電流をIとすると，logIは－logPに比例することである。すなわち，電流変動は安定電流と圧力の積，$P\times I$に比例する。この結果は，放射電子による残留ガスのイオン化が電流変動をひきおこす原因であることを示す。電流変動はチップ先端の電子放射領域へイオンが侵入することから生じる。電流変動のメカニズムは定性的に次のように説明できる[5]。超高真空中の残留ガスの主成分は水素ガスである。放射電子によってイオン化された，例えば水素イオンは約100eV[6]の運動エネルギーを

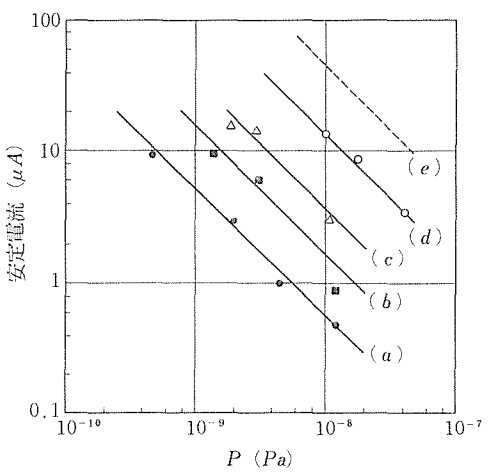


図6.16　表面処理したNbC〈110〉チップとTiC〈110〉チップの安定電流（20分間に1％以上の雑音の入らない最大電流）の圧力依存性。
(a)　TiC〈110〉：H_2S(10L，1100°C)，
(b)　TiC〈110〉：O_2(20L，1100°C)，
(c)　TiC〈110〉：C_2H_4(100L，1100°C)＋O_2(20L，1100°C)，
(d)　NbC〈110〉：C_2H_4(100L，1000°C)＋O_2(20L，1000°C)，
(e)　NbC〈110〉：C_2H_4(25000L，1000°C)＋O_2(20L，1000°C)。

もって電子放射領域に入って，炭素，酸素などの軽い原子をある確率でもって準安定サイトに励起する。このような表面原子状態は局所的に仕事関数を変化させる。有限時間δtが経過すると表面原子は元の状態に戻る。したがって，δtが大きければステップ状雑音，δtが小さければスパイク状雑音が発生する。表面処理チップの電流変動は清浄表面チップに比べるとはるかに小さい。このことは，表面処理チップの表面状態はイオンの侵入に対して極めて安定であることを示している。また，図6.16に示したように，表面処理チップの中で，例えば同じ圧力の下で比較すれば明らかなように，安定電流の大小がある。このことも放射電流の安定化には表面状態が敏感に影響していることを示す証拠である。2番目にいえることは，同じ表面処理チップでも，NbCの方がTiCより安定であることである。このことは図6.16の(c)と(d)を比較すれば明らかである。これはエチレンと酸素の2段表面処理で，エチレンと酸素のそれぞれの露出量を同じにしたケースであるが，表面処理NbCチップの安定電流がTiCに比較して約3倍以上大きい。換言すれば，表面処理NbC〈110〉チップはより悪い真空度でも放射電流が安定ある。

次に，大きな安定電流を得るための表面処理条件を検討した。TiC〈110〉チップと同様に，NbC〈110〉チップについても単独ガスを用いた表面処理よりは，2段表面処理の方が大きい安定電流が得られた。特に，エチレンと酸素の2種類のガスを用いた2段表面処理は，図6.16(d)に示したように，極めて大きい安定電流が得られた。この2段表面処理において，酸素の露出量は20Lに固定してエチレンの露出量を変えて電流安定性がどう変化するかを調べた。図6.17は安定電流のエチレン露出量依存性である。縦軸は安定電流Iと真空度Pの積，$P\times I$であり，同じ真空度での安定電流を見積るのに都合のよいパラメータである。エチレン露出量が100L以上で安定電流は1×10^{-8}Paで10μA以上となる。25,000Lのエチレン露出では，安定電流は約50μAである。このエチレン露出条件での安定電流は大きすぎてチップの放電の可能性があるため，図6.18に示すような実験を行い，電流安定性を評価した。すなわち，縦軸に放射電流（安定電流ではない）とチップ環境の真空度の積をとり，放射電流の1％以上の雑音が入るまでの経過

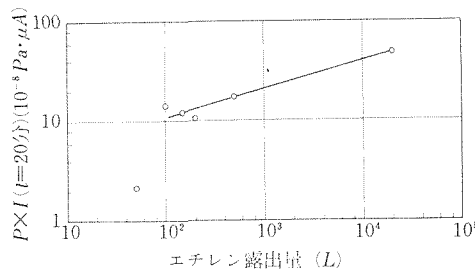


図6.17　エチレンと酸素の2段表面処理，C_2H_4(xL, 1000°C)＋O_2(20L, 1000°C)を施したNbC〈110〉チップの電流安定性のエチレン露出量依存性。縦軸は安定電流Iと圧力Pの積である。

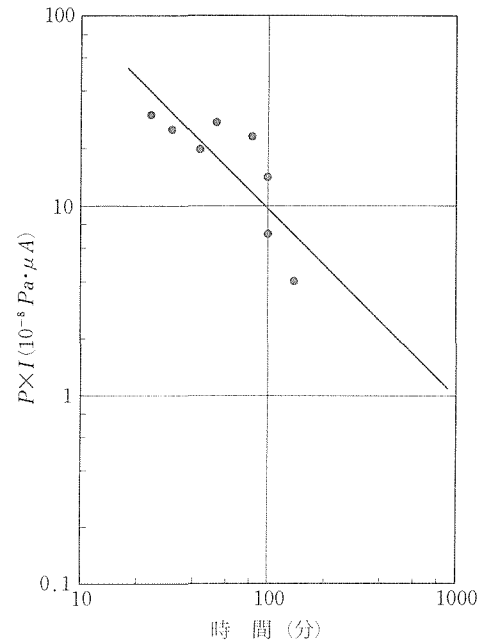


図6.18　表面処理NbC〈110〉チップからの放射電流Iと圧力の積P×Iの時間変化。横軸は1％以上の雑音が入るまでの時間である。表面処理はC_2H_4(25000L, 1000°C)＋O_2(20L, 1000°C)である。

時間を横軸にプロットした。図6.18は，通常の超高真空度，1×10^{-8}Paの下で10μAの放射電流を約100分間放射し続けることが可能であることを示しており，表面処理NbC〈110〉チップは極めてすぐれたフィールドエミッターであることが分った。この表面処理チップについての安定電流と圧力の関係（推定値）を図6.16(e)に示したが，図から明らかなように，他の表面処理チップに比べても格段にすぐれている。図6.19は，同じ表面処理チップからの放射電流の経時変化である。2.1×10^{-8}Paの真空度の下で約15μAの電流が25分間に

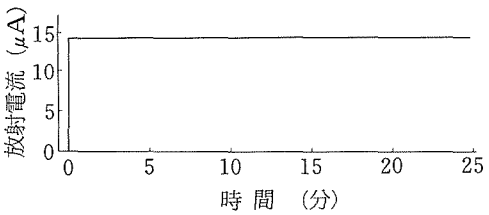


図6.19 表面処理NbC〈110〉チップからの放射電流の経時変化。
表面処理：C_2H_4（25000L，1000°C）＋O_2(20L，1000°C)，
$P=2.1\times10^{-8}$Pa

わたって安定に得られている。

NbC〈110〉の清浄表面チップに表面処理（導入ガス中におけるチップ加熱とそれに続く20μA，1時間の電子放射）を施すことにより，通常の超高真空下で電流変動が0.2%以下，ドリフトが0.1%/hr以下という極めて安定な電子放射特性を示すフィールドエミッターの作製に成功した。表面処理NbC〈110〉チップの表面には，〝安定表面〟が存在しており，表面研究手法等を駆使した〝安定表面〟の究明が今後の進展に大きく寄与することになろう。

参考文献

1) 石沢芳夫，青木進，大島忠平，大谷茂樹，真空**29**, 544 (1986)
2) 石沢芳夫，青木進，大島忠平，大谷茂樹，真空**29**, 578 (1986)
3) Y. Ishizawa, S. Aoki, C. Oshima and S. Otani, Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, p223 (1986)
4) Y. Ishizawa, M. Koizumi, C. Oshima and S. Otani, J. de Physique **48**, C6-9 (1987)
5) Y. Ishizawa, S. Aoki, C. Oshima and S. Otani, J. Phys. D: Appl. Phys. (1989) (in press)
6) R. Smith, J. Phys. D, **17**, 1045 (1984)

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的な研究が着実に進展している。この理由の一つとして，従来困難であった良質単結晶の育成が新技術新手法の導入により可能になってきたことをあげることができる。本報告では，炭化物の単結晶育成，バルクの輸送現象と電子構造，表面物性に関する研究成果と表面フォノン分光法の開発，イオンと表面との相互作用の新知見について詳細に記載した。また，表面処理NbC単結晶フィールドエミッターが通常の超高真空下でも極めて安定な電流特性を示すことを明らかにした。以下に主なテーマについて，残された問題点を指摘し，簡単に将来展望を試みる。

不定比組成領域が広く，且つ融点の高い化合物であるTaC等炭化物の単結晶育成では，組成の制御と均一性が単結晶の良質化にとっての重要課題である。これについては高周波加熱によるゾーンレベリング・フローティングゾーン法の採用と単結晶育成時における温度分布・蒸発現象の解析等を通して育成研究としてはほぼ解決した。将来は，固溶系も含めた他の高融点化合物へも適用されていくことになろう。また，固相分解化合物の単結晶育成についても，融帯に第三元素を添加して固相と融液との共存を実現し，フローティングゾーン法の適用を可能にするという新しい手法を開発した。これにより炭化タングステンの大型単結晶育成に道を拓くことができ，今後の炭化タングステン研究に大きく資することになるものと期待される。

炭化物のキャリア易動度は，原子空孔が多く入っているためかなり小さい。したがって，TaC，NbCではドハース・ファンアルフェン効果は観測されていない。しかし，V_8C_7，V_6C_5のような原子空孔がオーダリングしている炭化物では，原子空孔による散乱がなくなるため易動度は大きくなる。将来，このような炭化物の高純度単結晶が育成できれば，ドハース・ファンアルフェン効果が観測できるようになり，炭化物の電子構造の究明は飛躍的に進展するものと思われる。

第4章で詳細に報告した表面フォノン分光法は，固体表面に局在した表面フォノンのエネルギー分散関係を精度よく測定できる新手法である。この手法は，表面フォノンの分散関係だけでなく，表面近傍における電子—フォノン相互作用，表面構造相転移，表面化学反応などの表面科学の基礎研究分野で威力を発揮するものと期待されているが，一方においてエネルギー分解能(現在，約3 meV)の大巾な向上がこの分野の進展を加速することになろう。

低速イオンと固体表面との相互作用の研究では，イオンの中性化および再イオン化のメカニズムを解明するとともに，この再イオン化現象が，イオン散乱分光法による表面構造解析の定量化に極めて重要な役割をはたすことをTaC (100) 面の表面構造解析で具体的に示した。さらには，表面構造解析の新手法として中性原子を入射ビームとし，散乱イオンを検出するNBISSを提案し，特に絶縁体表面の構造解析に有効であることを実証した。イオンと固体表面の相互作用の研究は，表面物理，薄膜形成，プラズマ物理，半導体微細加工技術，超高真空技術等への波及効果の大きいテーマであり，今後の進展が期待される。

表面処理NbC〈110〉フィールドエミッターは，通常の超高真空下で電流変動が0.2%以下，ドリフトが0.1%/hr以下の極めて安定な電流特性を示し，10μA以上の実用電流が放射可能であることを示している。これは，表面処理TiC〈110〉フィールドエミッターの特性を凌ぐものである。表面処理の最適化をはじめとして放射電流の安定化機構の解明，チップの〝安定表面〟の組成・構造の決定など将来に残された課題は重要である。表面処理NbC〈110〉フィールドエミッターの研究は実用化に向けて着実に進展させていくことになろう。

8．研　究　成　果

8.1 研究発表

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Temperature Distribution in Crystal Rods with High Melting Points Prepared by a RF Floating Zone Technique"，J. Crystal Growth, **66**, 419 (1984)

田中高穂，大谷茂樹，石沢芳夫，"Preparation of High Purity Single Crystals of YB_4 and Its Application to the de Haas-van Alphen Effect Measurement" J. Less-Comm. Metals, **102**, 281 (1984)

侯　印春，大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Preparation of Vanadium Carbide Single Crystals by a Floating Zone Techniqne" J. Crystal Growth, **68**, 733 (1984)

K. Sato, S. Yamaguchi, Y. Fujino, M. Hirabayashi, H. Naramoto, K. Ozawa and S. Otani "Deuterium Retention in TiC Crystals Prepared by Chemical Vapor Deposition and Floating Zone Methods" J. Nuclear Materials, **128**, & **129**, 698 (1984)

大島忠平，左右田龍太郎，大谷茂樹，青野正和，石沢芳夫，"Experimental Observation of Microscopic Optical Surface Phonon: TaC(100)" Phys. Rev. **30**, 5361 (1984)

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Temperature Distribution in TiC Crystal Rods Prepared by RF Floating Zone Technique" J. Less-Common Metals **113**, 205 (1985)

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Preparation of TiCx Single Crystals with Nonstoichiometric Compositions by a Floating Zone Technique" J. Crystal Growth, **71**, 615 (1985)

田中高穂，大谷茂樹，石沢芳夫，"Preparation of Single Crystals of YB_{66}" J. Crystal Growth, **73**, 31 (1985)

田中高穂，石沢芳夫，"Fermi Surface Measurements of YB_4" J. Phys. C, **18**, 4933 (1985)

大島忠平，"表面フォノン"表面科学，**6**，2 (1985)

左右田龍太郎，青野正和，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，**"Mechanism of Electron Excharge between Low Energy He^+ and Solid Surfaces" Surf. Sci. Lett. 150**, L59 (1985)

左右田龍太郎，青野正和，"固体表面におけるイオンの中性化と再イオン化" 応用物理，**54**, 917 (1985)

財満鎮明，柴田幸男，安達　洋，大島忠平，大谷茂樹，青野正和，石沢芳夫，"Atomic Chemical Composition and Reactivity of the TiC (111) Surface" Surf. Sci. **157**, 380 (1985)

青野正和，左右田龍太郎，大島忠平，石沢芳夫，"Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy Using Noble Gas and Alkali Ions for Surface Structure Analysis" J. Vac. Sci. & Technol. A**3** (3), 1514 (1985)

青野正和，左右田龍太郎，"Quantitative Surface Atomic Structure Analysis by Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy (ISS)" Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1249 (1985)

I. Kojima, M. Orita, E. Miyazaki and S. Otani, "Adsorption of O_2, CO and CH_3OH on NbC(100) and (111) Single Crystal Surfaces by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" Surf. Sci. **160**, 153 (1985)

田中高穂，大谷茂樹，石沢芳夫，"Prepatation of Single Crystals of YB_{66}" J. Less-Common Metals, **117**, 293 (1986)

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Evaporation from Molten TiCx" J. Mat. Sci. **21**, 176 (1986)

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Electrical Resistivities in Single Crystals of TiCx and VCx" J. Mat. Sci. **21**, 1011 (1986)

大谷茂樹，"高温での単結晶育成" 応用物理，**55**, 373 (1986)

大谷茂樹，石沢芳夫，"遷移金属炭化物の単結晶安定育成技術とその応用" 材料フォーラム，**2**，124（1986）

石沢芳夫，田中高穂，"Fermi Surface Properties and Bonding Nature of TiB_2 and WC" Inst. Phys. Conf. Ser. No. 75 p. 29（1986）

大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，"Surface Phonons of the Superconducting Materials NbC(100) and TaC(100)" Phys. Rev. Lett. **56**, 240（1986）

大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，"Dispersion Relation of Surface Phonon of TaC(100) Studied by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy" Solid State Commun. **57**, 283（1986）

左右田龍太郎，青野正和，"Interactions of Low Energy He^+, He^0, and He^+ with Solid Surfaces" Nucl. Instrum. & Methods B**15**, 114（1986）

左右田龍太郎，青野正和，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，"Trajectory Dependent Neutralization Probability of Low-Energy He^+ Scattered from Solid Surfaces" Nucl. Instrum. & Methods B**15**, 138（1986）

青野正和，左右田龍太郎，大島忠平，石沢芳夫，"Structure Analysis of Ag Overlayers on Si(111) by Low Energy Li^+ Ion Scattering" Surf. Sci. **168**, 713（1986）

大島忠平，"New Type of Surface Atomic Vibrational Modes of the (100) Surface of the NaCl-type Lattice" Phys. Rev. B**34**, 2949（1986）

大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，"Dispersion Curves of the Surface Phonons of the TiC(100) Surface" Surf. Sci. **178**, 519（1986）

大島忠平，"電子放射材料"新機能材料の評価と技術（サイエンスフォーラム）p. 233（1986）

左右田龍太郎，青野正和，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，"Multiple Scattering of Low Energy Rare-Gas Ions at Solid Surfaces" Surf. Sci. **176**, 657（1986）

左右田龍太郎，青野正和，"低速イオンの固体表面における電荷交換" 日本物理学会誌，**41**，633（1986）

左右田龍太郎，"中性ビームを用いたイオン散乱分光法による表面解析"表面科学，**7**，404（1986）

石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，"極高真空電界放射型電子銃の試作"，真空，**29**，544（1986）

石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，"表面処理TiC〈110〉フィールドエミッターの特性"，真空，**29**，578（1986）

石沢芳夫，"単結晶材料における計測技術" 材料フォーラム，**2**，47（1986）

石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，"Carbide Field Emission Source"，Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, p. 223（1986）

M. Morinaga, K. Ohshima, J. Harada and S. Otani, "X-ray Determination of the Atomic Displacements in $NbC_{0.72}$" J. Appl. Cryst. **19**, 417（1986）

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Evaporation of VC and TiC in Floating Zone Melting" J. Crystal Growth, **80**, 241（1987）

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，"Preparation of TiC Single Crystal from Self-Combustion Rod by Floating Zone Method" J. Crystal Growth , **83**, 481（1987）

田中高穂，大谷茂樹，石沢芳夫，"Crystal Growth of WC by the Floating Zone Technique Using the Stabilization Effect of Boron Addition"，Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds, p. 317（1987）

H. Werheit, H. Haupt, U. Kuhlmann, V. Siejak and T. Tanaka, "Optical and Electrical Properties of YB_{66}"，Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds, p. 383（1987）

石沢芳夫，福長　脩，野崎浩司，田中高穂，"Superconducting Properties of Highly Oxidized Superconductor $Ba_{2-x}Y_{1+x}Cu_3O_{7-y}$" Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L676（1987）

福長　脩，石沢芳夫，田中高穂，"Synthesis of a Superconducting Perovskite-Like Phase in the System Ba-Y-Cu-O"窯業協会誌，**95**，

663 (1987)

小野 晃, 石沢芳夫, "Preparation and Properties of Three Types of Orthorhambic Superconductor $Ba_2YCu_{3-x}O_{7-y}$", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1043 (1987)

小野 晃, 田中高穂, 野崎浩司, 石沢芳夫, "Superconductivity in $Ba_{2(1-x)}Sr_{2x}YCu_3O_{7-y}$", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1687 (1987)

石沢芳夫, 福長 脩, 野崎浩司, 田中高穂, 小野晃, "Effect of Oxygen Concentration on Superconducting Properties of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$", Physica **148**B, 315 (1987)

石沢芳夫, "酸化物超伝導体の研究現状", 工業材料, **35**, 76 (1987)

石沢芳夫, "金属炭化物の新しい応用", 機能材料, **7**, 13 (1987)

石沢芳夫, 小泉 充, 大島忠平, 大谷茂樹, "Field Emission Properties of 〈110〉-Oriented Carbide Tips", J. de Physique **48**, C6-9 (1987)

左右田龍太郎, 青野正和, 大島忠平, 大谷茂樹, 石沢芳夫, "Shadowing and Focusing Effects in the Angular Distributions of Low Energy Rare-Gas Ions Scattered from Solid Surfaces", Surf. Sci. **179**, 199 (1987)

R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, M. Aono, S. Tsuneyuki and M. Tsukada, "Quasiresonant Charge-Exchange and Reionization in Low Energy He^+ Scattering from Sn", Surf. Sci. **187**, L592 (1987)

C. Oshima, T. Aizawa, M. Wuttig, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, H. Ishida and K. Terakura, "Surface Phonon Dispersion Curves of TiC(100)", Phys. Rev. B**36**, 7510 (1987)

大島忠平, "遷移金属炭化物の表面フォノン", 日本物理学会誌, **42**, 272 (1987)

大島忠平, "電子エネルギー損失分光法", 日本結晶学会誌**29**, 161 (1987)

M. Wuttig, C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa, "Surface Phonon Dispersion of HfC(100)", Surf. Sci. **192**, 573 (1987)

R. Franchy, C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa, "Surface Phonon Dispersion of ZrC(100)", J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **44**, 289 (1987)

相沢 俊, 築野 孝, 大門 寛, 井野正三, "Si(111) 7×7 and Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Al Surface Structure Analysis by Ion-Induced Auger-Electron Spectroscopy", Phys. Rev. B**36**, 9107 (1987)

大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫, "Controll of Heat Flow to Feed Rod in Floating Zone System", J. Crystal Growth, **87**, 175 (1988)

山田哲夫, 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫, "Composition Changes in TiCN Crystals due to Floating Zone Pass", J. Less-Common Metals, **136**, 201 (1988)

大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫, "Effect of W doping on the Growth of TiC Crystal by the Floating Zone Method", J. Crystal Growth, **92**, 359 (1988)

大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫, "Growth Conditions of High Purity TiC Single Crystal Using Floating Zone Method", J. Crystal Growth, **92**, 8 (1988)

田中高穂, 大谷茂樹, "A Survey on the Floating Zone Crystal Growth of the Monocarbides of IVa, Va and VIa Transition Metals", Prog. Crystal Growth and Charact. **16**, 1 (1988)

田中高穂, 大谷茂樹, 石沢芳夫, "Floating-Zone Crystal Growth of WC", J. Mat. Sci. **23**, 665 (1988)

石沢芳夫, "酸化物高温超伝導体の特性", FC Report, **6**, 47 (1988)

野崎浩司, 竹川俊二, 石沢芳夫, "Superconductivity of the System $Nd_{1+2x}Ba_{2(1-x)}Cu_3O_y$ ($0\leq x\leq 0.4$): Effect of the Magnetic Nd^{3+}Ion Occupying the Ba-Site", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L31 (1988)

小野 晃, 野崎浩司, 石沢芳夫, "Preparation and Properties of $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ Single Crystals Grown Using an Indium Oxide Flux" Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L340 (1988)

石沢芳夫, "新しい酸化物超伝導体", 石膏と石灰, №214, 16 (1988)

A. Ono, K. Kosuda, S. Sueno and Y. Ishizawa,

"A 105K Superconducting Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1007 (1988)

石沢芳夫，"材料評価法"，先端材料ハンドブック（朝倉書店）p. 90 (1988)

石沢芳夫，"金属酸化物の新しい展開"，炭素応用技術の新展開（シーエムシー）p. 291 (1988)

石沢芳夫，大谷茂樹，"遷移金属炭化物の単結晶育成と電子放射材料への応用"，人工鉱物と先端技術材料（講談社）p. 120 (1988)

石沢芳夫，大谷茂樹，"炭化チタンフィールドエミッター"，セラミックス，**23**，223 (1988)

石沢芳夫，"電子放射材料"，新素材ハンドブック（丸善）p. 552 (1988)

M. Wuttig, C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa, "Surface Phonons of TiC(310)", Surf. Sci. **193**, 180 (1988)

左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，"Reionization Contributions in Low-Energy Scattering of He, Ne and Ar Ions from Sn, Au and $BaTiO_3$", Surf. Sci. **194**, L119 (1988)

左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，石沢芳夫，"Band Effect on Inelastic Scattering of Low-Energy He^+ from Ionic Crystals", Phys. Rev. Lett. **61**, 2705 (1988)

左右田龍太郎，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，青野正和，"Structure Analysis of Oxygen Adsorbed TiC(111) by Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy", Surf. Sci. **199**, 154 (1988)

左右田龍太郎，相沢　俊，三浦浩治，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，"Adsorbate Induced Charge-Exchange of Low-Energy He^+ Scattered from a TiC(111) Surface", Nucl. Inst. & Methods, B**33**, 374 (1988)

大島忠平，相沢　俊，左右田龍太郎，石沢芳夫，住吉義博，"Surface Phonon Dispersion Curves of Graphite (0001) over the Entire Energy Region", Solid State Commun., **65**, 1601 (1988)

大島忠平，相沢　俊，"表面フォノン"，応用物理，**57**，1698 (1988)

大島忠平，"表面フォノン"，パリティ，**3**，No. 12，2 (1988)

相沢　俊，築野　孝，大門　寛，井野正三，"イオン励起オージェ電子分光法による表面構造の解析"，応用物理，**57**，253 (1988)

石沢芳夫，田中高穂，大谷茂樹，"単結晶育成技術の進歩（FZ法）"，ファインセラミックス'89（三晃社）p. 112 (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，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，"Field Emission Properties of Surface-Prodessed TiC Tips", J. Phys. D: Appl. Phys. (1989) (in press)

8.2　試料提供

提供年月	提供者	提供先	試料名
昭和60年1月	田中高穂	デュイスブルグ大学（西独）	YB_{66}結晶
昭和60年12月	田中高穂	Exxon Research and Engineering Co.（米国）	$TiC_{0.94}$単結晶
昭和61年1月	田中高穂	理化学研究所	TiC単結晶
昭和61年1月	石沢芳夫	山梨大学	$TiC_{0.93}$単結晶
昭和61年4月	石沢芳夫	アルゴンヌ研究所（米国）	$TiC_{0.95}$単結晶
昭和61年12月	田中高穂	コルツアンドシリス社（フランス）	YB_{66}結晶
昭和62年1月	石沢芳夫	デレフト大学（オランダ）	TiC単結晶
昭和63年1月	大谷茂樹	カリフォルニア工科大学（米国）	TiC単結晶
昭和63年6月	大谷茂樹	UNESP-Instituto de Quimica（ブラジル）	NbC単結晶
昭和63年7月	大谷茂樹	GTE Valenite Corporation（米国）	TiC単結晶
昭和63年7月	田中高穂	ジェット推進研究所（米国）	YB_{66}単結晶
昭和63年7月	田中高穂	日本大学	YB_{66}単結晶
昭和63年8月	田中高穂	コーネル大学（米国）	YB_{66}単結晶

昭和63年9月	田中高穂	ローレンスリバモア研（米国）	YB_{66}単結晶
昭和63年11月	大谷茂樹	カーボランダム社（米国）	TiC単結晶

8.3 特許出願

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
昭和60年7月2日	60—145635	中性原子ビームを用いた極表面解析装置	左石田龍太郎 青野正和 大島忠平 石沢芳夫
昭和60年8月26日	60—187078	タングステンカーバイトの結晶体の製造法	田中高穂 大谷茂樹 石沢芳夫
昭和62年4月14日	62—091364	炭化チタン単結晶の育成法	大谷茂樹 田中高穂 石沢芳夫
昭和62年5月1日	62—109521	希土類含有超電導物質の製造法	牧島亮男 浅見光昭 石沢芳夫 福長脩
昭和62年5月8日	62—113334	炭窒化ニオブフィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫 大島忠平 大谷茂樹 小泉充
昭和62年5月8日	62—113335	超伝導酸化物焼結体の製造方法	福長脩 石沢芳夫
昭和63年2月18日	63—035794	炭窒化ニオブフィールドエミッターの作製方法	石沢芳夫 大島忠平 大谷茂樹 小泉充
昭和63年5月10日	63—113361	炭化チタン単結晶の育成法	大谷茂樹 田中高穂 石沢芳夫
昭和63年8月3日	63—194115	炭化チタン単結晶の育成法	大谷茂樹 田中高穂 石沢芳夫
平成元年1月26日	1—17075	高周波電源出力安定化装置	大谷茂樹 田中高穂 石沢芳夫
平成元年1月26日	1—17076	単結晶自動育成法	大谷茂樹 田中高穂 石沢芳夫

8.4 受賞

受賞者名	受賞名	受賞内容	年月日
石沢芳夫 大島忠平 大谷茂樹	科学技術庁業績表彰	炭化チタンフィールドエミッターの開発	昭和60年5月19日
石沢芳夫	科学技術庁長官賞	表面処理炭化チタンフィールドエミッターの研究	昭和62年4月23日
石沢芳夫 大島忠平 大谷茂樹	第12回真空技術賞	電界放射型電子銃のための極高真空装置の開発	昭和62年11月12日
大島忠平	日本IBM科学賞	低速電子エネルギー損失分光法による表面フォノンの研究	昭和62年12月18日

発　行　日　　平成元年11月28日

無機材質研究所研究報告書第59号

炭化タンタルに関する研究

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