

炭化ジルコニウムに
関する研究

1984

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第40号

目 次

1. 研究概要および構成	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 電子放射研究会	2
1.5 執筆分担	3
2. 単結晶育成に関する研究	4
2.1 はじめに	4
2.2 加圧不活性ガス雰囲気下における浮遊帯域法	4
2.3 均一組成をもつ単結晶の育成原理	6
2.4 単結晶育成	6
2.5 単結晶評価	7
2.6 単結晶育成時の結晶棒内部の温度分布の計算	10
2.7 金属フラックス法による単結晶育成	15
2.8 粉状タングステンカーバイドの合成と性状	18
3. 結合と電子構造に関する研究	24
3.1 はじめに	24
3.2 ドハース・ファンアルフェン効果	24
3.3 磁気抵抗効果	28
3.4 結合と電子構造	30
4. 表面物性に関する研究	32
4.1 はじめに	32
4.2 TiCの表面構造と安定性	32
4.3 仕事関数とその異方性	37
4.4 気体の吸着特性	38
4.5 TiC_xO_{1-x} 層の形成	45
4.6 タングステン不純物について	48
5. 直衝突イオン散乱分光	50
5.1 はじめに	50

5. 2	原理および装置	52
5. 3	イオン-原子相互作用ポテンシャルの研究	55
5. 4	表面原子構造の解析	58
5. 5	表面吸着構造の解析	63
5. 6	表面欠陥構造の解析	65
5. 7	表面原子熱振動振幅の解析	66
5. 8	イオン-表面電子交換の研究	69
5. 9	表面電子二次元空間分布の解析	77
6.	電界電子放射特性に関する研究	80
6. 1	はじめに	80
6. 2	極高真空強電界電子放射測定装置の試作	80
6. 3	遷移金属炭化物フィードエミッター	83
7.	関連高融点化合物に関する研究	88
7. 1	はじめに	88
7. 2	YB_4 単結晶の育成	88
7. 3	YB_{66} 単結晶の育成	90
7. 4	YB_4 のドハース・ファンアルフェン効果	92
8.	残された問題と将来の展望	97
9.	研究成果	98
9. 1	研究発表	98
9. 2	試料提供	101
9. 3	特許出願	101
9. 4	受賞	102

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

本報告は、第12研究グループが昭和53年4月から昭和59年3月までに行なった、炭化ジルコニウム(ZrC)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、従来、超硬材料の分野で利用されてきたが、本研究は、IVa族炭化物を主要対象として、一部Va, VIa族炭化物も含めて、単結晶育成、バルクの電子構造・結合状態、表面の原子構造・電子状態、および電界電子放射特性等を調べたものである。本報告書が今後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MC(MはIVa, Va, VIa族遷移金属元素)は、3000°C以上の融点をもつとともに、硬度が大きく、イオン衝撃にも強い安定な化合物である。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。炭化物のこのような性質は、LaB₆電子源よりも2桁以上の輝度をもつと期待される電界電子放射材料として有望であることを示している。本研究グループは、主としてZrCをはじめとするIVa族炭化物およびWCについて、電子放射材料としての利用を期待して、単結晶育成、バルクの電子構造、表面物性、および電子放射に関する研究を行った。

ZrC等のNaCl型構造を有する炭化物は広い不定比組成領域をもつ。単結晶育成の研究ではこのNaCl型構造炭化物の大型で且つ組成の制御された良質単結晶の育成法としてゾーンレベリング・フローティングゾーン法を新たに開発した。この育成法により、従来にない均一組成を有する高純度炭化物単結晶が育成可能となった。育成結晶は、ZrC_x, TiC_x, HfC_x, VC_x, NbC_x, TaC_xである。単純立方格子のWCの単結晶はCoフラックスを用いて、フラックス法により育成した。純度の高い単結晶が得られた。これらの単結晶について、組成均一性、酸素、窒素、金属不純物、格子定数、エッチピット密度、蒸発効果等を調べ、また

結晶育成時の固液界面(結晶内部の温度分布)も実験・理論の両面から検討した。更に、ゾーンレベリング・フローティングゾーン法は、炭化物単結晶の育成ばかりでなく、固溶系にも適用できる一般的な方法であることを指摘した。

炭化物の電子構造の研究では、炭化物でははじめての、WCのドハース・ファンアルフェン効果の観測に成功した。ドハース・ファンアルフェン振動の振動数解析より、WCはフェルミエネルギーでの状態密度の小さい耐熱性半金属であることを提案した。また、WCの結合状態は、NaCl型構造炭化物の場合と同様に、W5d-C2pの共有結合が重要な役割をはたしていることを指摘した。

炭化物の表面物性の研究では、TiC_{0.94}単結晶の(100), (111), (110), (210), (310)の各結晶面について、表面原子構造・電子状態、仕事関数、吸着特性等について詳細に研究した。この結果、(100)面と(111)面の性質はかなり異なり、表面最外層に炭素原子の存在している(100)面は、炭化物特有の不活性な性質をもち、最外層にTi原子のみが存在する(111)面は、Ti金属に似た活性な性質を示すことがわかった。仕事関数も(111)面の値が最も大きく4.7 eVであるのに対し、(100)面を含む他の面は3.7~3.8 eVであることを見いだした。また、(100)面と(111)面は、他の結晶面に比較すると表面エネルギーの小さい安定な面であることを明らかにした。

表面原子構造の定量的解析を可能にする新しい表面研究手法として、直衝突イオン散乱分光法を開発した。この手法は、原子構造の決定を容易に行うだけでなく、表面欠陥の構造や表面電子の二次元空間分布の解析にも有効であり、表面原子の熱振動幅についても定量的な情報を得ることを示した。この手法を用いて、TiCの表面に存在する炭素原子空孔の観測に成功した。

炭化物の電界電子放射に関する研究では、TiC単結晶エミッターからの放射電流が、ノイズレス(0.1%以下の電流変動)、ドリフトレス(-0.05%/h)と呼べる極めて安定な特性を示すことを見い

だした。また、炭化物エミッターからの放射電流は、チップ先端が(100)面と(111)面に囲まれることにより生ずる電界強度の大きい局所部分から放射されることが、エミッションパターンの解析から明らかにした。

本研究の推進に当たり、御指導、御協力いただいた客員研究官の河合七雄、柴田幸男、原 昭夫、土井良彦、伊藤昭夫、志水隆一の各先生方に厚く御礼申し上げる。また、所内外の多くの方々にも御助言、御協力をいただいた。ここに深く感謝したい。なお、後藤 優所長、河合七雄教授(阪大産研)には、当研究グループの当初の総合研究官として研究推進に御尽力いただいた。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

炭化ジルコニウム (ZrC) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第12研究グループ 昭和53年4月発足

総合研究官 河合七雄 (53年4月～54年3月)
後藤 優 (54年4月～55年3月)
石沢芳夫 (53年4月～59年3月)
(55年4月総合研究官)

主任研究官 塩田 勝 (53年4月～59年3月)
田中高穂 (53年4月～59年3月)
青野正和 (53年4月～59年3月)

研究員 大島忠平 (53年4月～59年3月)
大谷茂樹 (53年4月～59年3月)
左右田龍太郎

客員研究官 伊藤昭夫 (53年4月～54年3月)
志水隆一 (53年4月～54年3月)
河合七雄 (54年4月～59年3月)
原 昭夫 (54年4月～57年3月)
柴田幸男 (55年4月～59年3月)
土井良彦 (57年4月～59年3月)

1.4 電子放射研究会

所内外の多くの研究者の参加を得て研究討論会及び講演会を行った。議題及び出席者は次の通りである。

回	年月日	議 題	出 席 者
1	53. 5. 9	高輝度電子源と表面物性について	中村勝吾 (阪大産研)
2	54. 7. 5	電子放射材料の合成とキャラクターゼーション	伊藤昭夫(電総研) 権田俊一(電総研) 伊原英雄(電総研)
3	54. 8. 6～7	○電子放射材料の特性と表面 ○化合物半導体表面デバイスの研究の進歩	柴田幸男 (東北大工)
4	55. 3. 26	○電子放射材料の合成について ○電子放射材料の評価について	柴田幸男 (東北大工) 針生 尚 (東北大工)
5	55. 5. 12	電界イオン顕微鏡による LaB ₆ の研究	陳 千寿 (北京大学)
6	55. 7. 19	電子及びイオン源材料の最近の研究	L.W. Swanson (Oregon Graduate Center, 米国)
7	55. 11. 20	遷移金属炭化物及び窒化物の工業的利用	原 昭夫 (住友電工) 土居 陽 (住友電工)
8	55. 12. 16	遷移金属炭化物の触媒作用	安盛岩雄(東工大) 宮崎栄三(東工大) 井上泰宣(東工大) 河合七雄 (阪大産研)
9	56. 4. 18	凝一次元物質 Hg ₃₋₃ AsF ₆ の合成と物性	W.R. Datars (Mc-Master Univ. カナダ)
10	56. 8. 26	X線光電子分光法による表面原子構造の研究	C.S. Fadley (ハワイ大, 米国)
11	56. 9. 16～17	○第28回国際ワールドエミッションシンポジウム報告 ○遷移金属炭化物の電子放射特性	安達 洋 (東北大工)
12	56. 11. 9	アトムプローブによる遷移金属炭化物の表面分析	西川 治(東工大) 和田 稔(東工大)
13	57. 1. 29	遷移金属炭化物の電子放射特性	柴田幸男 (東北大工) 安達 洋 (室蘭工大)

炭化ジルコニウムに関する研究

1457. 5. 14	遷移金属炭化物単結晶の機械的性質	土井良彦 (住友電工) 土居 陽 (住友電工)
1557. 11. 17	仕事関数による酸化物材料の表面研究	J. Nowotny (触媒・表面化学研究所・ポーランド)
1658. 4. 23	遷移金属炭化物の電子放射特性	柴田幸男 (東北大工) 安達 洋 (室蘭工大)
1758. 9. 19	○ Zr-W エミッター ○ 液体金属イオン源	L.W. Swanson (Oregon Graduate Center, 米国)
1858. 10. 31	上海光学精密機械研究所に於ける材料研究について	鄧 珮珍 (上海光学精密機械研究所)
1958. 11. 22	W(110) 表面による低速アルカリ金属イオン及び希ガスイオンの散乱	E. Bauer (クラウスタール工科大, ドイツ)

1.5 執筆分担

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。ただし、研究内容は、いうまでもなく執筆者以外の研究分担者の寄与も含んでいることをつけ加えておきたい。担当区分は次の通りである。

- | | | | |
|---------|----|----|---------|
| 1. | 石沢 | 4. | 大島 |
| 2.1 | 石沢 | 5. | 青野, 左右田 |
| 2.2~2.6 | 大谷 | 6. | 石沢, 大島 |
| 2.7 | 田中 | 7. | 田中 |
| 2.8 | 塩田 | 8. | 石沢 |
| 3. | 石沢 | 9. | 石沢 |

2. 単結晶育成に関する研究

2.1 はじめに

遷移金属炭化物 MC_x (M は IV_a~VI_a 族遷移金属元素) は、表1に示すように、融点が2700°C~4000°Cと高く、機械的性質のすぐれた、電気や熱の良導体である。しかもイオン衝撃に強く、仕事関数も比較的小さいなどの性質をもつ。IV_a, Va族炭化物は NaCl 型構造をとり、VI_a 族炭化物の WC は単純六方格子をとる。NaCl 型構造炭化物は、広い不定比性を示すことが特徴で、たとえば ZrC_x は $x=0.60\sim0.98$ の組成領域で NaCl 型構造が安定である。

このような性質をもつ炭化物材料は、主に切削工具などの超硬材料の分野での利用がすすめられてきた。最近では、電子放射材料、核融合炉第一壁材料、触媒材料等の広い分野においてもその有用性が期待されている。

炭化物の性質は、従来、バラツキが大きいことが指摘されている。その原因は、主に炭化物のもつ広い不定比性と酸素等の不純物による。それゆえに、単結晶を育成する場合には、組成、純度、結晶性を考慮に入れる必要がある。

NaCl 型構造炭化物の大型単結晶を育成するには、炭化物が高い融点をもち、しかも電気の良導体であることから、るつぼを必要としない高周波

によるフローティング・ゾーン法が最適である。ところが通常のフローティング・ゾーン法により単結晶を育成すれば、広い不定比性のため、炭素が固液界面において再分配され、得られる結晶棒の成長方向に組成勾配が生じてしまう。したがって、組成の均一な単結晶を得るために、新しい手法であるゾーンレベリングフローティングゾーン法を開発し、炭化物単結晶の育成を行った。この成果を 2.2~2.6 に詳細に記述する。

VI_a 族炭化物の WC の単結晶はフローティング・ゾーン法では育成できない。Co をフラックスとするフラックス法により高純度 WC 単結晶を育成することができた。この成果を 2.7 に記載する。

2.8 では、溶融塩攪拌法により作製した炭化物の接触作用について報告する。

2.2 加圧不活性ガス雰囲気下における浮遊帯域法

FZ 法による高融点化合物の単結晶育成は、およそ20年前の Johnson¹⁾ の実験 (Y-B 系に適用) にまでさかのぼる。その後、雰囲気ガスを加圧することにより、放電を抑え蒸発を少なくして、単結晶を育成しようと試みられてきた^{2)~5)}。ところが化合物単結晶を育成する場合には、さらに、構

表1 遷移金属炭化物の性質^{*1}

	IV _a 族			V _a 族			VI _a 族
	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	WC
融点 ^{*2} /°C	3067	3420	3928	2648	3600	3983	2776
硬度 (室温, kg/mm ²)	2900	2700	2300	3000	2400	1600	2300
電気抵抗 (室温, $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	130	40	34	46	32	18	17
仕事関数 (eV)	3.8 ^{*3}	3.5 ^{*3}	3.4	3.8	3.8	3.8	3.7
不定比組成領域 (炭素/金属)	0.55~0.96	0.60~0.98	0.6~0.98	0.72~0.88	0.72~0.98	0.75~0.99	1.0

*1 定比組成に近い炭化物について記した。

*2 融点の最も高い値を示す組成での値

*3 単結晶 (100) 面の仕事関数, 他は多結晶体の仕事関数

成元素の蒸発速度の差や結晶・融帯界面における再分配により融帯組成が変化するという問題が生じる。IVa 族及び Va 族炭化物の場合、後述するように、広い不定比組成領域をもつため、育成される結晶組成が変化するという問題が生じる。良質の大型単結晶を育成するためには、まずこれらの問題を解決し、次に高純度化、良質化の研究が必要となる。

2.2.1 単結晶育成装置

図1に、焼結炉及び単結晶育成炉の概念図を示した。両者に共用の電源として、200 kHz、40 kW の高周波発振機を用いている。

焼結棒の作成には、黒鉛サセプターを用いている。焼結の際には、ガス発生をとまなうので、十分排気速度の大きい真空排気系が必要である。

単結晶の育成には、Awther D. Little 社製の高圧型単結晶育成炉を用いている。炉本体は100気圧加圧可能なステンレス鋼製圧力容器である。この炉は、比較的小型(内容積14L)ながら、試料の取り付けや炉内の清掃が容易なように、大きな取り出し口(180 mmφ)が設けられている。又、4000°C 近い高温融帯からの輻射による温度上昇を防ぐため、覗き窓にはその内側に赤外線吸収フィルターが、試料取り出し口の内側には金属遮蔽板が取り付けられてある。さらに、炉体外側には密に水冷管を巻き、炉体の昇温防止には十分な対策を施してある。

覗き窓の外側には、育成中の融帯を直接観察できるように、遮光フィルター(偏光フィルター+ND フィルター)を付けた。

炉内への高圧ガスの導入はボンベより行う。雰囲気圧が100気圧以下であるため、減圧弁を用い

ることにより、容易に望む圧力に調整できる。

2.2.2 焼結棒の作製

FZ 法による単結晶育成では、融帯移動の成否が焼結棒の出来具合に大きく依存する。焼結棒としては、60%以上の相対密度をもち、均一で真直ぐな丸棒が理想的である。焼結密度を高めるためには、原料粉末として数 μ 以下のものが望ましい。

焼結棒の作製は通常次の手順で行う。原料粉末に結合剤として樟腦のエタノール溶液を少量添加する。この粉末を300~400 kg/cm² の圧力で冷間型押しを行い、角柱状(1×1×20 cm³)に成型する。さらに、均一な密度の成形体を得るために、1 t/cm² の静水圧(ラバープレス)を行う。これを円柱形に切削成形後、真空中で焼結を行う。この際、充分脱ガスを行い、酸素、窒素不純物をできるだけ除去する。焼結温度は試料の融点に応じて選ぶが、通常1700—2300°Cである。

2.2.3 浮遊帯域法による単結晶育成

上記の方法によって作製した焼結棒を図1のBN 製支持具に固定し、高周波コイルの中心に設置する。炉内を充分時間をかけて排気したのち、ヘリウムガスを5~15気圧まで充填する。次に、焼結棒を加熱し、約20分間で融帯を形成する。融帯移動は、上下シャフトを逆方向に回転(数 rpm)させながら、上方あるいは下方に5~15 mm/h の速度で行う。良質単結晶を育成するには、安定に融帯移動を行うことが必要不可欠である。その安定性は、融帯の形状から判断している。融帯の形状変化は直接に覗き窓から観察できるが、コイルに流れる高周波電流の変化を観察する方が感度が良い。一般に、電力が過大であれば、融帯が長くなり中央部が細まる。したがって、コイル電流は増加する。電力不足の状態では、逆にコイル電流が減少する。すなわち、コイル電流をモニターすることにより、融帯が不安定になる徴候を早目に察知することができる。この場合、小さな電力制御で融帯を安定化できるので、安定な融帯移動が可能である。以下に単結晶育成の考慮すべき諸点を述べる。

雰囲気圧を高くすることは、融帯からの蒸発を抑え、またコイル間や炉壁との間での放電を防ぐために有効である。しかし圧力が過大となると結晶に粒界が入りやすくなり、結晶性が低下する。現在、融点の低い TiC, VC は5気圧、融点の高い

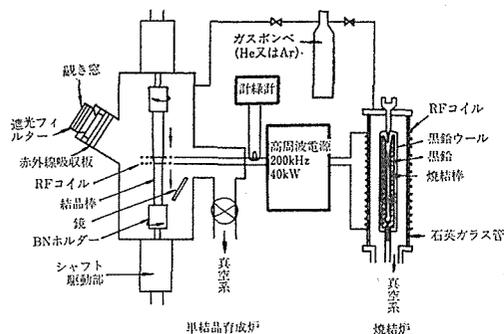


図1 高圧型単結晶育成炉および焼結炉の概念図。

HfC, TaC は10気圧のヘリウムガスを用いている。

コイルの形状も単結晶育成上重要な因子である。コイルとしては、①効率よく加熱でき、②短い融帯を形成し、③蒸発物がコイル内側に殆ど付着せず、融帯と接触しないことが理想的である。実際問題としては、コイルを構成している銅パイプ(外径3mm, 内径2mm)の全長には制限があり、これが長すぎれば冷却水量が減少し沸騰するなどの問題が生ずる。現在、内径15~20mmφ, 3巻2段のコイルを使用している。

育成速度については、それが小さい程良質の単結晶を育成できるので、トラブルの生じない範囲で最も小さい速度を選んでいる。融点の低いTiC, VCでは5mm/h, 融点が高く蒸発の激しいHfC, TaCでは比較的大きな速度(15mm/h)で、育成を行なっている。

上下シャフトの逆回転は、融帯中の温度や組成分布を均一にするため必要である。たとえば、融点の高いHfC, TaCのように、結晶育成時の炭素の蒸気圧が1気圧近くになるものでは、回転を加えなければ不均一な蒸発がおこり、融帯表面の組成が不均一となる。時には、融帯表面の一部が固化し、融帯移動が不可能になることもあるので、安定な融帯移動を行うには適度な回転が必要である。

2.3 均一組成をもつ単結晶の育成原理

IVa族及びVa族遷移金属炭化物は、広い不定比組成領域をもつため、通常フローティング・ゾーン法(以下FZ法と略す。)を用いる限り、均一組成をもつ単結晶は育成できない。

図2において、組成 X_1 (=C/Ti)の焼結棒を用いて通常FZ法による結晶育成を考える。焼結

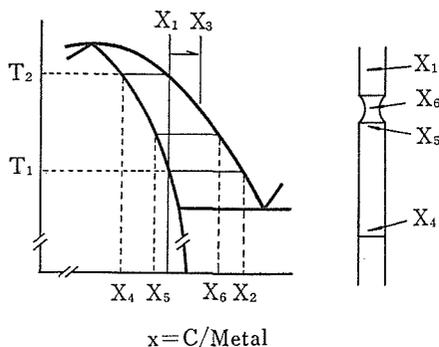


図2 均一組成単結晶の育成原理図。

棒(X_1)が加熱され、温度 T_2 において初期融帯が形成され、その融帯(X_1)より組成 X_4 の結晶が析出する。融帯が移動するにつれ、融帯とそれから析出する結晶の組成が共存関係を保ちながら液相線と固相線に沿って変化する。定常状態は融帯組成が X_2 に達した時に実現し、以後組成 X_1 の結晶を析出し続ける。これがゾーン・レベリング(zone leveling, ZLと略記)状態である。ところが、一般には融帯移動距離に限りがあるので、定常状態には至らず途中の状態(例えば、結晶終端部組成 X_5 , 融帯組成 X_6)で終わってしまうことが多い。そのため育成結晶の組成は X_4 から X_5 までの組成勾配をもつことになる。

均一組成をもつ単結晶を育成するためには、結晶育成の間常に融帯の組成を一定に保つ必要がある。たとえば、組成 X_1 をもつ結晶を育成するためには、初期融帯形成時から融帯組成を共存する液相組成 X_2 に制御することが必要となる。さらに均一組成をもつ単結晶育成に際して注意しなければならないことは、蒸発により融帯の組成が変化することである。我々は融帯の組成が蒸発により変化しないように、蒸発で失われる炭素(あるいは金属)をあらかじめ焼結棒に添加し供給棒の組成を調整(図では X_3)することで、この問題を解決した。

以上、上記二点に注意すれば原理的には均一組成をもつ単結晶の育成が行なえる。しかしながら、実際には、融帯移動が安定に行なわれてはじめて可能となる。育成中に、たとえば融帯の体積が変化すれば融帯組成の変化を招き、育成結晶の組成変化をひきおこすからである。この方法は本質的にはZL状態での結晶育成法であるが、供給焼結棒の組成が結晶組成と異なることから、Modified ZL法と名付けている。この方法の大きな特長は、初期融帯が液相組成となるため、 T_2 よりも低い温度 T_1 において形成し、しかも、育成中融帯の組成が一定なため育成温度が一定となり安定に結晶育成が行えることである。なお、この方法は固溶体単結晶の育成にも適用できる一般的な方法である。

2.4 単結晶育成

イ) 固相-液相の組成関係

実際に、目的組成を持つ結晶を育成する場合、

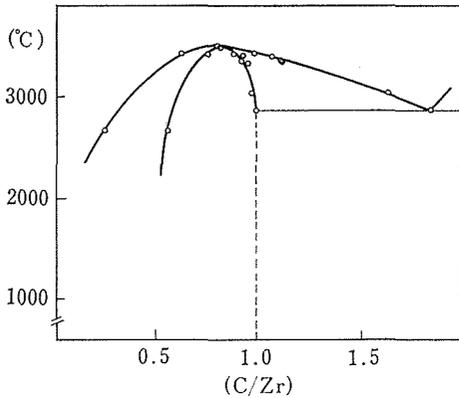


図3 ZrCの組成図。

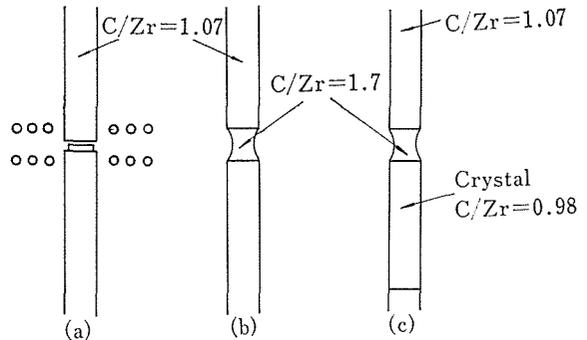
2.3 で述べたように、融帯と供給焼結棒の2つの組成を決めなければならない。結晶の組成と、それに対応する融帯の組成との関係は、育成条件により、固相-液相組成関係の相図より多少ずれる可能性もあるため、次のように実験から決めた。各組成を持つ焼結棒を用意し、通常のFZを行った。得られる結晶棒の結晶始端部と焼結棒、結晶終端部と融帯、各部の組成分析を行った。これら両者は、図2から、この育成条件における固相-液相関係にあたることからわかる。このようにして得られた関係をZrCの場合について、図3に示す。

ロ) 供給焼結棒組成の決め方

育成中、蒸発により融帯の組成が変化するため、それを打ち消すように、焼結棒の組成を制御する必要がある。その焼結棒組成の決め方の1つの方法は、初期融帯組成を、希望する結晶組成と共存する液相組成とし、種々の組成を持つ焼結棒を用意し、融帯移動を行い、融帯組成が変化しない焼結棒を試行錯誤的に決めるものである。

ハ) 単結晶育成

単結晶育成として、 $ZrC_{0.98}$ 単結晶育成の場合の具体的例を示す。得られた図3の固相-液相組成関係から、 $C/Zr=0.98$ の固相と共存する液相組成は $C/Zr=1.7$ であることがわかる。初期融帯形成時からその組成となるように、上下焼結棒の間に適当な大きさの黒鉛円板をはさみ(図4(a))、その部分を溶解することにより、 $C/Zr=1.7$ 組成をもつ融帯を形成した(図4(b))。焼結棒の組成は試行錯誤的に決めた $C/Zr=1.07$ のものを用いた。上記のZL法を用いることにより、融帯移動中、融帯組成は $C/Zr=1.7$ 近くに保たれた(図4

図4 $ZrC_{0.98}$ 単結晶育成法。

(c))。即ち融帯へは $C/Zr=1.07$ の焼結棒が溶け込み、 $C/Zr=0.98$ 組成の結晶が析出し続け、したがって、組成の均一な単結晶が得られた。焼結棒と結晶の組成差は、融帯からの蒸発により炭素成分が失われるために生じている。この場合、融帯の組成がZrC-C共融温度より少し高い温度において、ほとんど加熱電力の調整もする必要がなく安定に育成することができた。

2.5 単結晶評価

2.5.1 組成の均一性

定比に近い遷移金属炭化物に注目して、単結晶育成結果を整理してみると、育成温度により、炭素蒸気圧の比較的低い領域で育成される炭化物と高い領域で育成される炭化物に分けることができる。

(1) 炭素蒸気圧の低い領域で育成される結晶は、 3000°C 以下の融点をもつ炭化物であり、TiC、ZrC、VCがその例である⁹⁾⁻¹⁰⁾。融帯の蒸発による組成変化には、炭化物の蒸発は効かず、主に炭素の蒸発により決まっているが、この場合、炭素の蒸発は小さいため、蒸発による融帯の組成変化はそれ程大きくない。TiCの場合育成条件にもよるが、焼結棒と得られる結晶の組成差は最大3%程度である。

ZL法により得られる定比組成に近いTiC単結晶の育成結果を表2(a)に示している。焼結棒の始端部、中央部、終端部の組成がそれぞれ $C/Ti=0.962, 0.959, 0.955$ と、成長方向にはほぼ一定な組成をもつ結晶であることがわかる。又、結晶棒の径方向の組成変化を見るため、中心部と周辺部を

表2 TiC_{0.98} 分析値

(a) TiC_{0.98} 分析値

T.C.=全炭素, F.C.=遊離炭素, C.C.=結合炭素, x=炭素/チタン, cry-I, M, F=結晶棒始端部, 中央部, 終部部. M=融帯, S=供給焼結炭

	T.C. (wt%)	F.C. (%1M)	C.C. (wt%)	組成 (x)
cry-I	19.44	0.00	19.44	0.962
cry-M	19.39	0.00	19.39	0.959
cry-F	19.38	0.00	19.38	0.959
M	24.29	—	—	1.28
S	19.86	—	—	0.988

(b) TiC_{0.98} 分析値

	T.C. (wt%)	F.C. (wt%)	C.C. (wt%)	組成 (x)
周辺部	19.47	0.00	19.47	0.964
中心部	19.35	0.00	19.45	0.957

表3 ZrC_{0.98} 分析値

	T.C. (wt%)	F.C. (wt%)	C.C. (wt%)	組成*1 (x)
cry-I	11.50	0.07	11.43	0.981
cry-M	11.52	0.06	11.46	0.983
cry-L	11.52	0.04	11.48	0.985
M	18.72	> 8	—	1.749*2
S	12.38	0.95	11.42	1.073*2

*1 結合炭素より求めた組成

*2 全炭素より求めた組成

分析したところ、表2(b)に示すように、それぞれ C/Ti=0.957, 0.964 の値を得た。これらの結果は、得られる結晶棒が約1at%以内の均一性を持った単結晶であることを示している。

ZrCはTiCより少し高い融点を持ち、又、ZrC-C共融点における炭素含量が多いため(C/Zr≒1.8)、炭素の蒸発量が多くなる。表3に、2.4で

実施例として述べた ZrC_{0.98} 結晶の分析値を示している。焼結棒と得られる結晶の組成差は、TiCに比べ2倍の育成速度で育成しているにもかかわらず、約10at%の差が生じている。この場合の成長方向の組成は C/Zr=0.981, 0.983, 0.985と、ほぼ一定である。

(2) このグループには HfC, TaC, NbC が含まれる¹¹⁾⁻¹³⁾。HfC, TaCは最も融点が高く、組成により4000°C近い融点を示す。育成温度領域が3500~4000°Cであるため、炭素の蒸気圧が1気圧以上となり、炭素の蒸発が非常に激しい。そのために炭素は融帯から蒸発するだけでなく、融帯へ溶け込む直前の焼結棒からも蒸発している。表4に NbC_{0.95} の例を示しているが、焼結棒と得られる結晶の組成差が25at%である。融帯に溶け込む直前の焼結棒(S')の組成が C/Nb=1.06となっており、焼結棒(S)の組成(C/Nb=1.20)との比較から、添加された炭素の大部分が、融帯へ溶け込むまでに既に蒸発していることがわかる。得られた結晶棒の組成は、始端部から終端部にかけて、C/Nb=0.929, 0.950, 0.950と、ほぼ一定な組成を持つ単結晶が得られた。

2.5.2 精製効果

(i) 酸素・窒素不純物 これら炭化物は酸化物・窒化物(ex, TiC-TiO-TiN)と固溶体を形成するため、酸素・窒素を炭素空孔に収容する。特に、酸素不純物が炭化物の各性質に強い影響を与える。

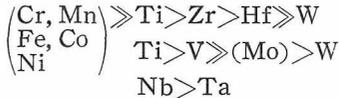
酸素不純物は結晶化にともない減少するが、窒素不純物はほとんど変化しない。後者は、遷移金属窒化物が炭化物に近い融点を持ち高温で安定な物質であることに関連している。定比組成に近いVla-Va族炭化物結晶では、ともに、酸素が200ppm以下、窒素は200~300ppm程度である。結

表4 NbC_{0.95} 分析値
(S'=融帯直上の焼結棒)

	TC (wt%)	FC (wt%)	CC (wt%)	Ta/Nb(Ta)	Composition C/Nb(Ta)
cry-I	10.57	0.000	10.57	0.017	0.929
cry-M	10.79	0.000	10.79	0.016	0.950
cry-F	10.79	0.000	10.79	0.016	0.950
M	13.70	—	—	0.010	1.24
S'	11.90	—	—	0.016	1.06
S	13.30	—	—	0.016	1.20

晶中の両不純物量は、供給焼結棒中のそれらの量に影響されるため、供給焼結棒作成の時充分にガス抜きを行ない、焼結を行なう必要がある。

(四) 金属不純物 蛍光 X 線を用いて、原料粉末、供給焼結棒、育成時の蒸発物及び単結晶について、金属不純物の精製のされ方を調べた。単結晶の育成温度が 2700°C 以上の高温であるため、蒸発による精製効果が顕著である。不純物の蒸発速度をまとめてみると、以下のようになる。



この傾向は不純物の炭化物としての蒸気圧のデータ¹⁴⁾と一致している。Cr, Mn, Fe, Cr, Ni 等は、焼結過程では一部、単結晶育成の過程では完全に蒸発により精製されている。蒸発精製の期待できない不純物として、IVa~VIa 族金属がある。なかでも W 不純物は、ホスト化合物である炭化物に比べ蒸発速度が低く、逆に融帯に濃縮される傾向にある。また、これらの不純物金属は、炭化物と固溶体を形成するため、分配係数が 1 に近く、帯域精製効果も期待できない。

得られる結晶の純度は、出発物質に含まれる VIa~VIa 族の不純物量により決っている。表 5 に ZrC_{0.98} 単結晶のスパーク・マスによる不純物分析値を示したが、主な不純物が W, Hf, Ti となっており、このことをよく表わしている。より高純度の炭化物結晶を得るためには、出発物質に

表 5 ZrC_{0.98} 単結晶中の不純物

W	900		
Hf	380		
Ti	130	Nb	10
		Mo	10~7
Ta	30	Mg	7
Fe	30~10	Cu	7
Al	20~10	Zn	7
B	20~10		
Si	<20	Co	3
		Cr	<3
K	20		
Cl	20	V·Ni·Mn	<1
Ca	20	Ga·P·As	
Na	5		
F	1		

(Weight-ppm)

VIa~VIa 族の金属不純物を含まない原料を用いなければならない。又、Cr, Mn, Fe などの不純物は蒸発により取り除かれるとはいえ、出発物質に多量に含めば、主成分の炭化物と共融状態となり、初期融帯の形成ができないことがあり注意が必要である。

2.5.3 結晶外観及び断面

このようにして得られた結晶を図 5 に示す。外径 8~10 mm、長さ 6 m 程度の単結晶である。融点の高い炭化物程、結晶表面が荒くなっている。この原因は、高温である程蒸発が激しいため、結晶表面にデンドライト状のものが成長し、その部分がヒートシンクとなることや、一般に供給焼結棒の融帯への溶け込みがスムーズでなくなるためと考えられる。

図 6 に IVa 族の ZrC_{0.98} と Va 族の TaC_{0.95} の断面写真をのせた。IVa 族の結晶には、常に多結晶体の外皮が存在するが、Va 族の結晶には存在していない。又、急冷した結晶の縦断面の写真から、結晶棒始端部は多結晶体であるが、融帯が移動するにつれ、中央グレインが成長し、単一のグレインになることがわかる。

2.5.4 成長機構

得られる IVa 族と Va 族結晶の大きな違いは、

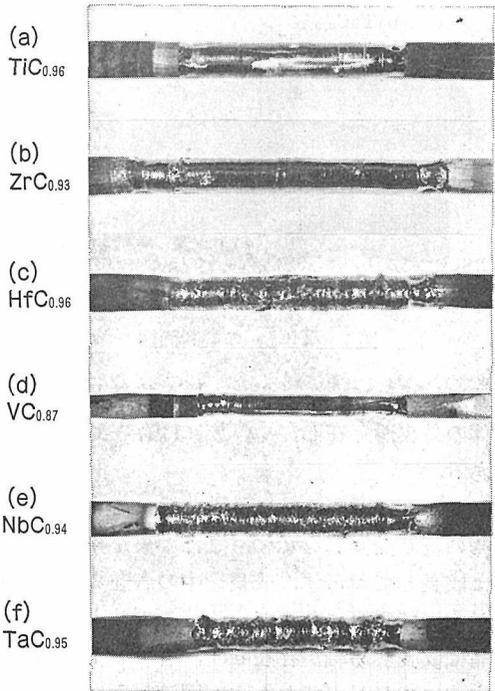


図 5 炭化物単結晶。

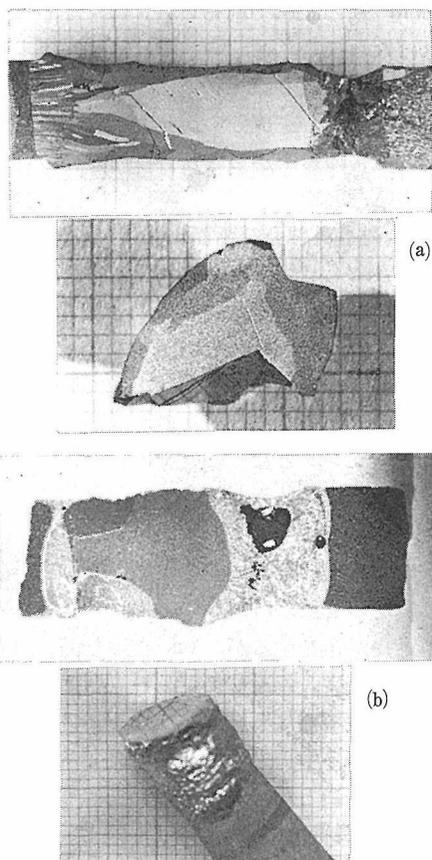


図6 炭化物結晶の断面と壁開面。(a) $ZrC_{0.95}$,
(b) $TaC_{0.95}$.

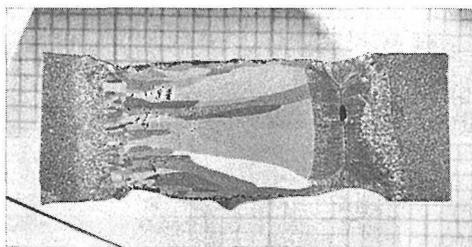


図7 $TiC_{0.95}$ の縦断面図.

図6に示されているように、IVa族結晶には多結晶体の外皮が存在し、Va族には存在しないことである。

図7に、約1cm融帯移動を行った $TiC_{0.95}$ 結晶棒の縦断面写真を示す。また中央が単一グレインに成長しておらず、成長途中の各粒界と固液界面がすべて垂直になっている。このことは、TiC結晶は成長容易軸が存在せず、各グレインが任意の方位に成長が可能のため、固液界面に垂直方向に成長していることを示している。TiCの固液界

面の形状は、図7にみられるように、中心部では融帯に向って凸状になっているが、界面の両端では凹状となっている。他のIVa族炭化物もTiCと同じ固液界面の形状をしており、この界面の形状から、IVa族炭化物には何故多結晶体の外皮が存在するのか、又、中央のグレインが大きく成長するのか等々が説明できる。一方、図6にTaCの縦断面写真を示したが、固液界面の形状が融帯に対して凸型となっており、中央グレインが結晶棒の表面まで成長し、外皮ができないことを示している。

固液界面の形状は、界面付近における径方向の温度分布と組成分布により決っている。TiCの場合、界面の形状からいえることは、表面付近がその内側に比べて、温度が低くなっているか、或は炭素含量が少ない(=融点が高くなっている)か、である。TiCの組成分析によれば、表2に示したように、結晶の中心部と周辺部の組成がほぼ変わらないことから、温度分布が界面の形状を大きく決めていると思われる。TaCの場合も、同じように、温度分布が大きく効いているという結果が得られている。このことは、後で述べる温度分布の計算より確認した。

2.5.5 エッチピット密度

得られた各結晶のヘキ開面(100)におけるエッチピット密度を調べた。各エッチングは、電界液をフッ酸-硝酸溶液として、電解法によって行った。エッチピット密度は結晶各所でバラツキがあるが、平均的な値を示すと、融点の低いTiC、VCは、 $10^6/cm^2$ 程度、融点が高くなるにつれ増加し、ZrCでは $5 \times 10^6/cm^2$ 、NbC、HfC、TaCでは $10^7/cm^2$ であった。

2.6 単結晶育成時の結晶棒内部の温度分布の計算

2.6.1 はじめに

FZ法は高融点物質の大型単結晶を育成するのに適した方法であるが、高融点ゆえに結晶は急激な温度勾配のもとで育成されることになり、結晶棒内部の温度分布が結晶性に影響を与えている。温度分布は直接測定することは、高融点ゆえにむづかしく、計算により求めるのが唯一の方法である。

今までに、一次元モデルを用い、軸方向の温度

分布と融帯を保持するのに必要な電力が計算されている¹⁶⁾。又3次元のモデルを用い、表面加熱の場合における、必要なエネルギーと、融帯の形が計算により求められ、議論されている¹⁷⁾。しかしながら、RF加熱の場合、エネルギーが表面だけでなく、内部にも与えられるため、このモデルを適用することができない。よって、この章では、RF加熱によりエネルギーが与えられた時の温度分布を計算した。特に、育成される結晶の質に影響を与える成長方向の温度分布と界面形状に注目して、温度分布の計算を行なった。

2.6.2 モデルと計算法

図8に、モデルを示した。十分に長い円柱棒の中央部分を、直径と同じ幅だけ一様に加熱し、融帯の幅が加熱幅の60%になるように加熱電力を調整した。このように加えられた電力は、棒の表面より輻射のみによって失なわれるとした。加熱される棒の性質は、その融点における値を採用し、温度に依存しないとした。物質は等方的で、棒と融帯の物質定数は同じとした。融帯は円柱型で、中では対流が生じていないとし、界面においては、熱の発生も消費もないと仮定した。

径方向の加熱分布は、参考文献[18]に従い、正弦波状に交番する均一磁場を被加熱物に加えた時の内部に誘導される電流を計算により求め、その電流により行なわれるとした。

その結果を図9に示す。径方向の加熱分布は、高周波表皮深さ(δ)と棒の半径(a)の比(δ/a)により決定される。その比の値が小さい時、即ち、表面付近のみに電流が誘導されるとき、誘導電流

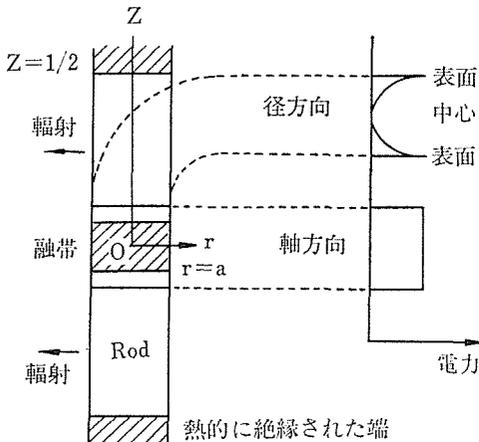


図8 フローティングゾーンモデル。

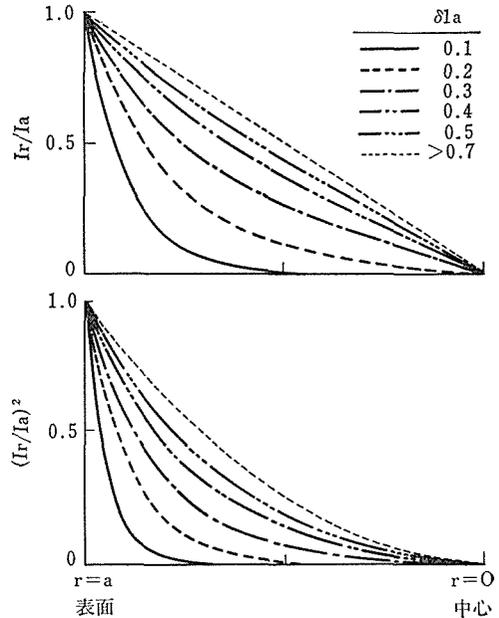


図9 誘導される電流と加熱電力の径方向分布。

は次の式によって近似される。

$$|I_r/I_a| = (a/r)^{0.5} \exp \{- (a-r)/\delta \}$$

その比の値が0.7より大きくなると、誘導される電流は、表面から中心に向い直線的に減少してゆき、中心においては常に誘導されない。又、図9は、径方向の加熱エネルギー $(I_r/I_a)^2$ も示している。

円柱座標で表わされた、定常状態における熱伝導方程式は、無次元化すると次のように表わされる¹⁹⁾。

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} + \frac{P}{K T_m a} = 0$$

ここで、 $R=r/a$, $Z=z/a$, $\theta=T/T_m$, k は熱伝導率, P は、電力 ($=Wa^3$) である。 a は棒の半径, T_m は融点, W は、単位時間、単位体積当り加えられる熱である。境界条件は、中心軸上において ($R=0, 0 \leq Z \leq L/2$)

$$\partial \theta / \partial R = 0,$$

中央面において、 ($0 < R < 1, Z=0$)

$$\partial \theta / \partial Z = 0,$$

棒の表面において ($R=1, 0 \leq Z < L/2$)

$$-\partial \theta / \partial R = B_i \cdot \theta^4,$$

棒の端において ($0 < R < 1, Z=L/2$)

$$\partial \theta / \partial Z = 0,$$

表6 代表的な高融点物質の融点における性質
(半径が0.5cm, 周波数が200KHz)¹⁴⁾²⁰⁾

Material	T_m (K)	k (cal cm ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	e	ρ (μg/cm)	Bi	δ/a
Mo	2883	0.2	0.28	81.4	0.02	0.20
W	3650	0.22	0.34	123	0.05	0.25
LaB ₆	2988	0.07	0.7	210	0.18	0.33
ZrB ₂	3310	0.09	0.7	110	0.19	0.24
ZiC	3100	0.084	0.75	340	0.18	0.41
TaC	3800	0.167	0.52	195	0.12	0.31

ここで, L は, 無次元された棒の長さ ($=l/a$),

Bi はビオ (Biot) 数 ($=\frac{e\sigma a}{k} \cdot T_m^3$) である. ビオ

数は, 棒表面における, 輻射の伝導による熱伝導の比を示している. e は放射率, σ はステファン・ボルツマン定数である. 径方向の加熱分布は図2に従い, 軸方向には $Z=0$ から1まで均一に加熱した.

この熱伝導方程式は, 緩和法により解いた. 棒を仮相的なブロックに分け, 各ブロックに初期温度を与える. 各ブロックの温度は, 順番に, 熱の収支が一致するように, 計算により求めてゆき, すべてのブロックにおいて, 一回の計算により温度(θ)が 1.6×10^{-5} 以下の変化を示すようになるまでくり返した.

融帯を保つのに必要なエネルギーは, 棒表面から逃げるエネルギーを積分することにより求めた.

2.6.3 計算結果

結晶中の温度分布は, 加熱のされ方 (加熱パラメータ δ/a) と熱のにげ方 (ビオ数) によって決定される. 表6に, 主な高融点物質の融点における熱的な性質と電気抵抗を示している. 結晶の半径が0.5cmの場合, これらの物質のビオ数は0.02—0.2の値を示す. MoやWのような耐熱金属の場合, 高い熱伝導度をもつため, 化合物に比べ, 低いビオ数をもっている. 加熱パラメータ (δ/a) は, 高周波数が200kHzの場合, 0.2—0.6の値となる. それ故に, 我々は, $Bi=0.01, 0.1, 1.0$ と $\delta/a=0.2, 0.7$ の各場合についての温度分布を計算した.

イ) 結晶の軸方向の温度分布

図10に, 結晶棒の成長方向の, 表面における温度分布を示している. 実線は, 加熱パラメータ

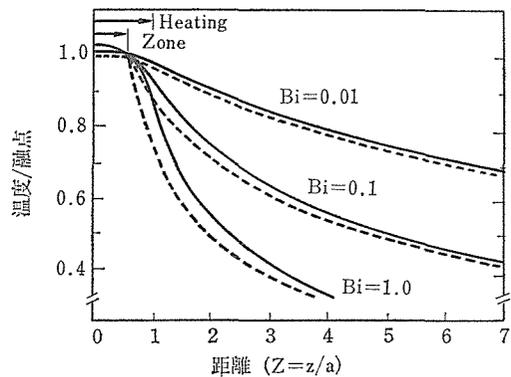


図10 成長方向の温度分布. 実線は加熱パラメータ (δ/a) が0.7の時の成長方向の表面における温度分布. 破線は一次元モデルより得られる成長方向の温度分布.

(δ/a) が0.7の時 (最も深くパワーが入った時) の温度分布を示している. 破線は一次元モデル¹⁶⁾より得られる結果を示している.

$$T(Z) = T_m(1 + Z/\lambda_0)^{-2/3}$$

Z は結晶・融帯界面からの距離 λ_0 は $(5ka/9e\sigma T_m^3)^{0.5}$ を示している. 温度分布は, 一次元モデルより得られる結果より少し高く, ビオ数が大きくなる程, この傾向が強くなっている. この差は, 2つのことより生じている. 1つは, 融帯直下 ($Z=0.6-1.0$) の部分が我々のモデルでは加熱されているが, 一次元モデルでは加熱されていないためである. 第2の理由は, 我々のモデルでは径方向の温度分布を考慮しているためである. 我々のモデルにおいて, 加熱パラメータが小さくなる程, 一次元モデルの結果に近づいて行く. ビオ数が0.01の場合 (耐熱金属の場合), 温度勾配が小さく, 限られた長さの結晶を育成する時, 結晶棒の両端の熱的な条件により温度分布が影響さ

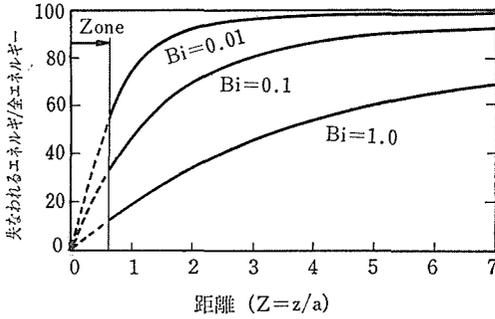


図11 融帯中央よりその距離までに失うエネルギーの割合。

れることを示している。ビオ数が0.1の場合、ほとんどの耐熱化合物に相当する。融帯直下の温度勾配が非常に大きくなっていることがわかる。融点が3100 K、半径が0.5 cmの結晶が育成される時、最大の温度勾配が160 K/mmとなり非常に大きいことがわかる。ビオ数が1.0の場合、融帯直下の温度勾配が急で、育成される結晶の質に影響を与え、熱応力により結晶中にクラックが発生すると予想される。

図11に、加えられた全エネルギーに対する、融帯中心よりその距離までに失われるエネルギーの割合を示している。ビオ数が1.0の場合、加えた全エネルギーの50%が融帯表面より失われ、

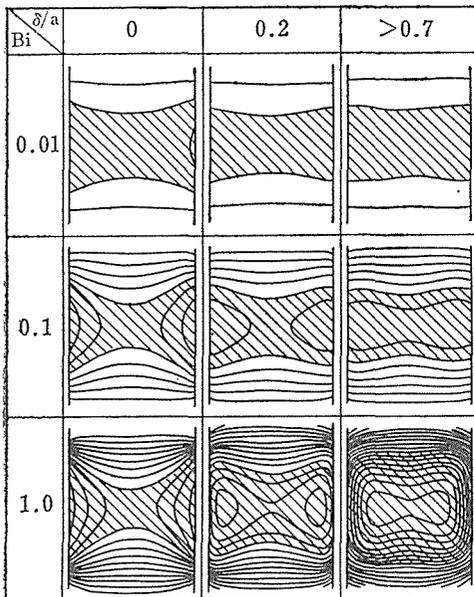


図12 結晶-融帯界面の形状。斜線部分が融帯。等温線は $\theta=0.0322$ 間隔で示している。

$Z=2$ の距離までに90%以上のエネルギーが失われている。加えられたエネルギーの大部分が、加熱された部分（融帯と融帯直下の結晶部分）から、失われていることがわかる。これは、輻射エネルギーが温度の4乗に比例するためである。

ロ) 結晶-融帯界面の形状

図12に、ビオ数が0.01, 0.1, 1, 加熱パラメータが0, 0.2, 0.7の各場合における結晶-融帯界面形状を示している。斜線の部分が融帯を示し、等温線は、 $\theta=0.032$ 間隔で示してある。

表面加熱の場合、即ち、加熱パラメータ(σ/a)が0の場合、界面形状は常に融帯に対して凸型となる。何故ならば、表面が加熱され表面の温度が最も高いためである。ビオ数の小さい結晶を育成する場合には、界面形状が比較的ゆるやかな凸型となり、育成上有利であることを示している。しかしながら、ビオ数が大きくなるにつれ、界面形状がより凸型となり、界面付近における径方向の温度勾配が大きくなり、育成上、この加熱方法では問題があることを示している。

高周波加熱の場合、即ち、加熱パラメータが0.2から0.7の場合、界面形状は、波状かあるいは融帯に対し凹型となる。高周波加熱は、図9にも示すように、表面が最も加熱されているにもかかわらず、表面からの輻射により、表面の温度がその内部に比べ低くなる傾向にあることを示している。ビオ数が0.01の場合、温度勾配がゆるやかで、界面形状がほぼ平らになることを示している。ビオ数が大きくなるにつれ、表面温度が輻射により冷されるようになる。又、高周波加熱の場合、界面形状が凹型となるのは、大きなビオ数をもつ結晶を大きな加熱パラメータで加熱した時のみであることを示している。

2.6.4 実験結果との比較

計算結果を検証するために、ビオ数の最も小さいMoと最も大きいTiCの200 kHzの高周波で加熱された時の界面形状を、計算結果と比較した。

高融点物質の単結晶育成を、高周波誘導加熱により行なう場合、3-5気圧の不活性雰囲気ガスが、放電と蒸発を抑えるため必要である。炭化物の場合、放電がしやすく、イオン化ポテンシャルの最も大きいHeガスを用いる必要があった。そのため、結晶棒表面が雰囲気ガスによっても冷却

されることになる。この効果を調べるため、融帯温度（界面での）と加熱電力の関係を、計算結果を図13に示す。2500 K 以上において、融帯温度と加熱電力の傾きが、計算結果とほぼ一致するようになり、2500 K 以上においては、雰囲気ガスによる冷却の効果が小さいことが予想される。よって、Mo, TiC の場合について、実験結果との比較を行なった。Mo の場合、結晶化速度が高く、融

帯を急冷しても、結晶・融帯界面を観察することができなかつたため、多結晶体の棒(半径 0.5cm)を熔かし、初期融帯を観察した。又、TiC の界面は、2 回パスの後に、調べた。

結晶棒に沿った温度分布は、二色温度計を用い、測定した。結晶棒に 1.5 mmφ、深さ 2 mm の穴をあけ、炉壁からの反射の効果及び、二色の波長 ($\lambda=0.58, 0.5 \mu$) における放射率の差を小さくし、温度分布の測定を行なった。

図14と15に、Mo と TiC 棒に沿った温度分布を示す。図16と17に、それらの温度分布と、融帯の縦断面を示す。ともに、結晶棒表面は、雰囲気ガスにより冷却されているにもかかわらず、実験結果とより一致を示す。このことは、加えられたエネルギーの大部分は、輻射エネルギーとして失な

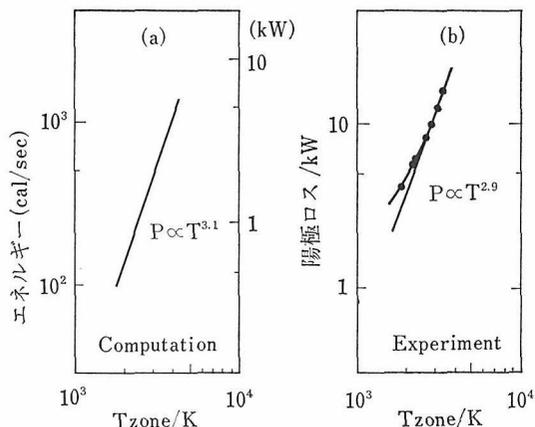


図13 (a) 計算より得られる融帯の温度と加熱パワーの関係。(b) 融帯の温度と発振管の陽極ロスの関係。

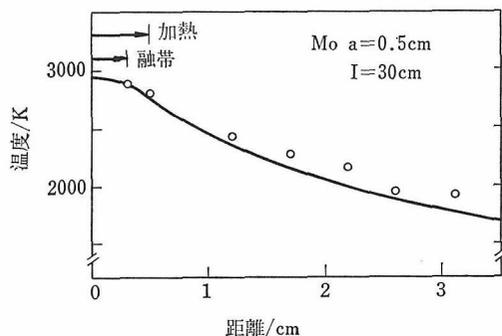


図14 Mo 棒の成長方向の温度分布。実線は計算結果、○印は測定温度。

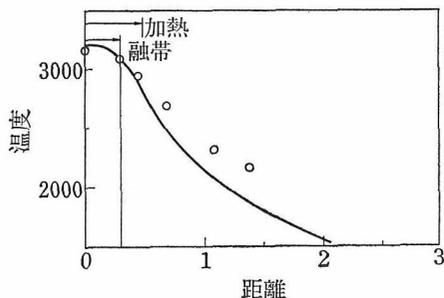


図15 TiC 結晶棒の成長方向の温度分布。実線は計算値、○印は温測定度。

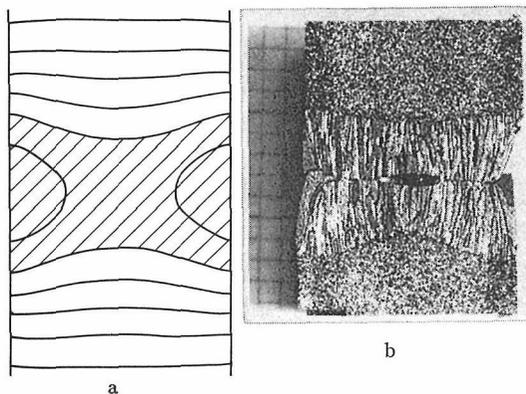


図16 (a) Mo 棒の温度分布。界面での温度を 2883 K、等温線は 100 K 間隔を示した。(b) Mo 棒の初期融帯の縦断面写真。

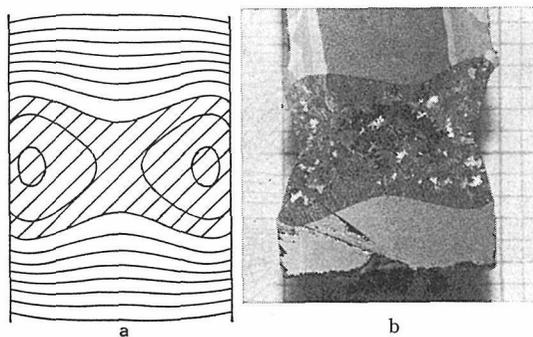


図17 (a) TiC 結晶棒の温度分布。界面の温度を 3100 K、等温線を 100 K、間隔で示した。(b) TiC 結晶棒の融帯部分の縦断面図。中央の黒い部分が融帯、下部が結晶である。

われているためである。それ故、このモデルは、結晶棒の高温部分の温度分布をよく反映している。

2.6.5 議論及び結論

結晶棒中の温度分布は、加熱パラメータ (δ/a) とビオ数 (Bi) によって決定される。ビオ数が小さい場合、どのような加熱をされようと、温度勾配がゆるやかとなり、界面形状は平らに近くなる。このことは育成上、有利なことである。一方、ビオ数が大きい場合には、温度勾配が大きくなり、温度分布は加熱パラメータに強く影響をうける。よって、良質の大型単結晶を育成するためには適当な加熱パラメータを選び、少なくとも中央部分の界面形状を融帯に対しわずかに凸形とする必要がある。

半径 0.5 cm の結晶を育成する場合、ビオ数が 0.2 以下のため、界面形状は波型かほぼ平らとなる。凹型の界面は赤外線集中加熱炉により YAG 結晶を育成する場合報告されている²¹⁾が高周波誘導加熱においては存在しない。このことは、我々の硼化物、炭化物、耐熱金属の単結晶を育成した経験からも、凹型の界面は存在せず、実験的に確認されている。このことは高周波誘導加熱の大きな利点である。

融帯中の対流は育成中観察できるが、図16と17から、対流が温度分布に影響を与えていないことがわかる。これは、Mo や TiC などの物質は比較的熱伝導が良いため、対流が温度分布に影響を与えなかったためと思われる。

実際の融帯は、このモデルのような円柱ではなく、中央部分がくびれている。高周波加熱の場合、その部分において RF カップリングが悪くなり、界面形状は凸型となる傾向にある。このことは、実験において確認している。一方、表面加熱の場合、たとえば、電子ビーム加熱の場合、界面形状は常に凸型となるが計算により得られる界面より平らになるとと思われる。何故ならば、仮想的な円柱形の融帯に比べ、加熱されている、くびれた融帯の表面が、界面に近づくためである。

高融点物質の単結晶は、放電と蒸発を抑えるため、数気圧の不活性ガス（ヘリウムかアルゴン）のもとで、育成されなければならない。そのため、育成される結晶の表面は輻射のみならず対流によっても冷されることになるが、高融点物質の

単結晶育成の場合加えられたエネルギーの大部分が輻射として逃げるため、真空中で結晶を育成するこのモデルが、高融点物質の単結晶育成に適用できる。

2.7 金属フラックス法による単結晶育成

2.7.1 はじめに

IV, V 族の炭化物が NaCl 型構造をとり、ゾーンレベリング FZ 法を用いれば広い不定比組成領域にわたって組成均一な単結晶を育成できることは既に述べた。これに比し VI 族炭化物、なかでも炭化タングステン(WC) は六方の対称性を持ち、不定比領域をほとんど持たないという点でこだわった対比を示す。また WC が超硬工具材料として最も広く使われてきたことは衆知である。しかし WC の基礎的な物性に関する知見は乏しい。その原因のひとつに良質単結晶を育成することの困難さがある。WC 単結晶の育成についての報告²²⁾⁻²⁴⁾は少なく、いずれも金属 Co を用いたフラックス法によっている。なかでも Gerk ら²⁴⁾ は Co フラックスから引き上げることにより、約 1 cm の大きさをもち残留抵抗比38の結晶を得ている。

WC 単結晶の育成において、Rudy²⁵⁾ の W-C 系相図によれば、WC は約 2800°C で分解溶解するとされており、これが正しければ FZ 法による単結晶育成の可能性もある。しかし Sara ら²⁶⁾ は WC は炭素と立方の β -WC_{1-x} に分解し、 β -WC_{1-x} が液相と共存するとしている点から WC の FZ 法による単結晶育成には相図の検討が必要になる。結論から言えば、後者の相図が正しいということであり、WC 単結晶の育成には FZ 法は適用できず、フラックス法によらねばならないという事であった。フラックス法による結晶育成は不純物混入などが起きやすいが、育成条件の最適化により、残留抵抗比70という従来にない高純度単結晶を育成することができた。

2.7.2 相図の検討

市販の WC 粉末（東京タングステン、公称純度 3 N, 粒度 0.5 μ m）を、10 mm ϕ × 150 mm の棒状に 1 ton/cm² で静水圧加圧成形後、黒鉛サセプターを用い高周波加熱により真空中約 1800°C で焼結、多結晶棒を得た。棒の密度は約90%である。

FZ 法は高温高压型 ADL 炉を用い高周波誘導加熱によった。雰囲気は He5~10 atm. である。WC の比重は 15.6 と非常に大きく、FZ 法を行う時、融帯は下方に大きくふくらみを持った形になる。このため融帯移動方向を下方にとると安定な移動できない。上方に移動させることにより安定に通過できた。融帯移動速度を 3.5 mm/h にとり、結晶育成軸に 10 rpm の回転を加えた。融帯は非常に安定であり、蒸発も僅かであるので融帯移動は容易であった。

融帯移動後の棒を X線回折により同定したところ、WC, W₂C, C の三相が共存していることがわかった。2800°C という高温域での FZ 法において固液界面ではほとんど平衡相図に一致した形で固相は出現する筈であり、二成分系であるにもかかわらず三相が共存していることは、固相が析出した後に、何らかの相変態があったものと見て良い。図18に示すこの棒の縦断面を見ると、融帯固相化部分直上に約 3 mm 幅の比較的均一に見える部分があり、その上方は結晶粒が発達しあった粗な構造になっている。番号を付してある部位について X 線回折を行い、図19に示す結果を得た。即ち

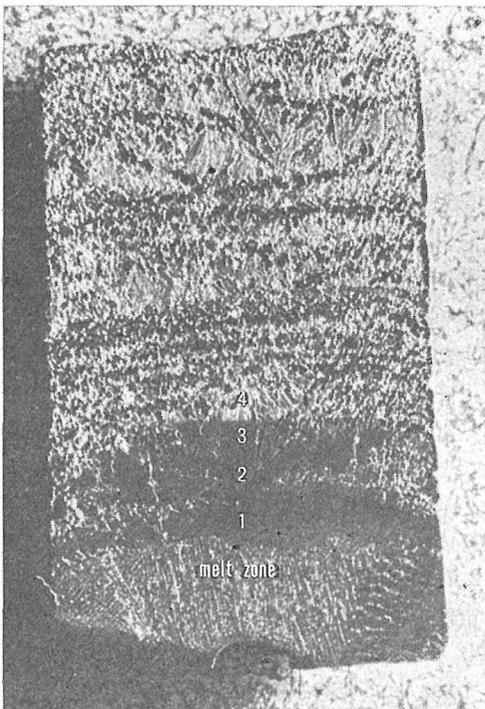


図18 WC 単体棒に融帯を通過させた後、急冷した時の状態。

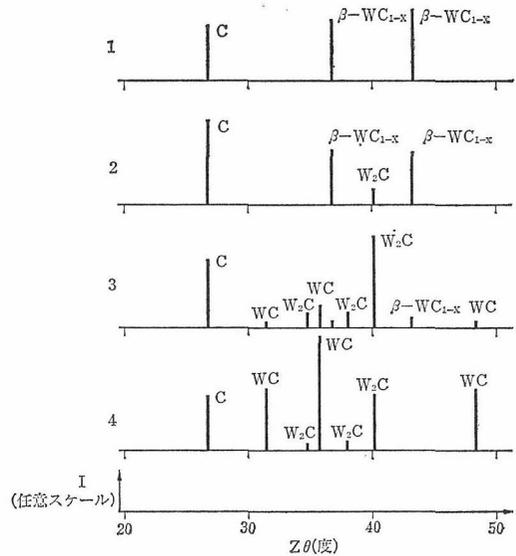


図19 図18 に示した各部位の粉末 X線回折パターン。

1. 多量の黒鉛と β-WC_{1-x} の共存領域
2. 多量の黒鉛、β-WC_{1-x} が減少しそれに伴って W₂C が出現
3. 多量の黒鉛、β-WC_{1-x} はほとんどなくなり、多量の W₂C が存在、一方、WC も存在するようになる。
4. 黒鉛及び W₂C が減少し、WC が主成分となる。この部分では成長した黒鉛及び WC が粗粒として認められる。

図18に示す棒は融帯を急冷して得たものであり、以上の結果は、液相と共存するのは β-WC_{1-x} であるという Sara らの相図を支持している。即ち、WC 単体棒に融帯通過を行うと、最初に黒鉛が生成し、融帯組成は WC 過剰側に移行する。融帯組成が β-WC_{1-x} との包晶点に到達した時から β-WC_{1-x} 及び黒鉛を生成するようになる。これらは融帯から離れ、温度の下降と共に β-WC_{1-x} が主に W₂C に変態し、さらに温度が下降した時、過剰の黒鉛と W₂C が固相反応し WC が生成してくる。この時 WC のみならず、一部の黒鉛も結晶粒が成長してくる。3 と 4 の領域の境界は図でも見られるようになりにかなりはっきりしたもので、融帯移動中にも観察できて、融帯通過直後は平滑であった棒の表面に、4 の領域に移行する段階で黒鉛の微結晶が析出してくるのが認められた。いずれにしる WC は液相とは共存していないという結

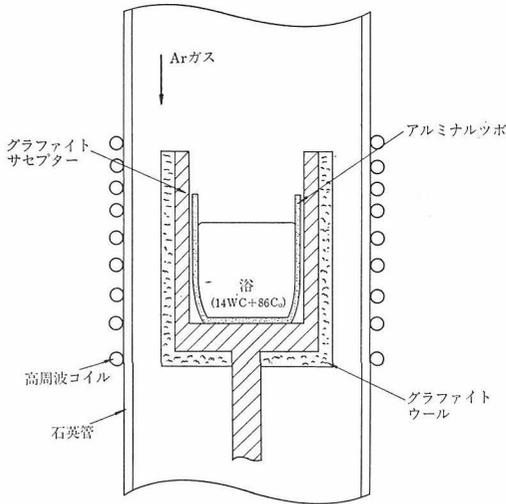


図20 金属 Co を浴にしたフラックス法による WC 単結晶育成システム概念図.

論を得た訳で FZ 法を用いての単結晶はできないことがわかった。

2.7.3 フラックス法

FZ 法を用いた単結晶育成が困難なことから、金属 Co を浴に用いたフラックス法による単結晶育成を行った。Co-WC 擬二元系相図は Gerkr²⁴⁾によれば、WC 12~13 at% の所に共晶点がある。単結晶育成は 14 at% WC の組成で行った。図20に示すように、ルツボはアルミナ (SSA-S) を使用し、これを黒鉛サセプターに挿入し、高周波誘導加熱した。Co 及び WC は粉末を混合、加圧成型後、あらかじめ焼結しておいたものを用いた。約 1350°C で融解するが、脱酸素などのため 1650°C まで加熱、2時間保持した後、1450°C まで 100°C/h で降温、1450°C から 4°C/h で徐冷を行った。ルツボ底部は上部に比し、-10°C の温度差をつけた。1250°C まで降温し、浴が完全に固化しているのを確認後、100°C/h で室温まで冷却した。取り出した Co ブロックから、結晶の成長していると思われる部分のみを放電加工により切断、取り出し、HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 3 : 1 液で Co フラックスを除去した。得られた結晶は図21に示すように、一辺 2~3 mm、厚さ約 1 mm の三角板状のものが大部分であった。板面は (0001) 面である。

取り出した結晶について残留抵抗比 ($R_{300K}/R_{4.2K}$) を測定したが、同一バッチ内でもバラつきがあり、平均的には 30~40、最も良いもので 70 と従来の報告値に比し、高い残留抵抗比を示す結晶

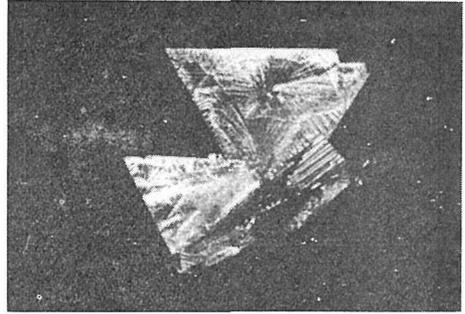


図21 フラックス法により育成した WC 単結晶、一辺 2~3 mm、底面は (0001) 面。

を得ることができた。この結晶を用いることにより、次章で述べるように遷移金属炭化物に於て始めてドハース効果の測定に成功し、電子状態の研究を行うことができた。

WC 単結晶において観測したドハース振動と電子濃度との相関を調べるため、Ta をドーピングした WC 単結晶の育成も行った。原料に TaC/WC = 1~0.05 at% の比で TaC をドーピングし、上に述べたのと同条件で結晶育成を行った。結晶に取り込まれた Ta 量は、得られた結晶を粉碎し、蛍光 X 線分析を行う事によって求めた。このため、Ta 量は同一バッチに於ける平均値を求めることになった。Ta の分配係数は濃度依存性を示し、原料におけるドーピング量 1, 0.3, 0.05 at% に対し、それぞれ、0.4, 0.5, 0.9 (結晶内 Ta 量, 0.40, 0.15, 0.045 at%) を示した。結晶の残留抵抗比は対応して、2.2, 3.9, 5.4 (いずれも平均値) と増大した。このうち最も Ta ドーピング量の少い結晶で残留抵抗比が 7 のものについてドハース振動を観測することができたが、振動数の変化は認められなかった。

2.7.4 まとめ

WC が分解溶解するという相図をもとに始めた FZ 法による単結晶育成実験であったが、結果は WC は固相のまま分解し、液相と接することはないという結論を得て、FZ 法による単結晶育成はできないことが明確になった。代替する方法としてフラックス法を用い、主目的としたドハース振動測定の可能な純度を持つ結晶の育成に成功した。Ta ドーピング単結晶については、計算によれば、振動数変化は 0.1 at% 以上 Ta がドーピングされねば観測できないので、残留抵抗比とのかね合いもあ

り難かしい問題であるが、残留抵抗に寄与する Ta 不純物以外の要因を除去することが今後の解決すべき問題点である。

2.8 粉状タングステンカーバイドの合成と性状

はじめに

以下の様なタングステンカーバイドの合成⁶⁹⁾法が知られている。

固相反応法²⁷⁾⁻³³⁾；金属または酸化物と炭素を高温下で反応させる。

固-気相反応法^{27),34),35)}；水素を炭化水素の混合気で主として金属を炭化させる。

気-気相反応法³⁶⁾⁻³⁹⁾；タングステンヘキサカルボニルやハロゲン化物を気化させ、それと水素、一酸化炭素や二酸化炭素と反応させる。

液相反応法；高温下で融解させたり⁴⁰⁾、炭化物を作らない低融点金属、例えばアルミニウム、ニッケル、コバルト融体中で反応させたり⁴¹⁾⁻⁴²⁾、あるいは熔融塩中で電解生成させる^{43),53)}。

本項では、合成温度を低くし、得られた物の接触作用⁵⁴⁾⁻⁶⁷⁾を調べる目的で、熔融塩電解法を採用した。電解法では原料として、タングステン酸^{43),53)}と炭酸⁴³⁾(投入しない場合には原料兼用の炭素電極を用いる⁵³⁾)を用い、媒体としてホウ酸^{43),53)}、フッ化物⁴³⁾、塩化物⁵³⁾、水酸化物⁵³⁾が用いられた。

炭酸は高温になるにしたがって分解が早くなるので、可能な限り低温で用いたい物質である。またフッ化物は腐蝕性が強く、リチウム塩は難水溶性であり、除去の難しい物質である。これらのことを考慮して、炭酸-タングステン酸-ホウ酸系の融点図を作った。

電析操作はチッソ気流中で、黒鉛または金ルツボ中で行った。

接触作用試験試料のカーバイド及びタングステン、タングステンブロンズは電解によって調製し、二酸化チタン、三酸化タングステン、三酸化モリブデン、酸化亜鉛、炭酸カルシウムは市販品を用いた。

2.8.1 合成

2.8.1.1 炭酸-タングステン酸-ホウ酸系の融点図

カチオンについては、カリウム-ナトリウムが

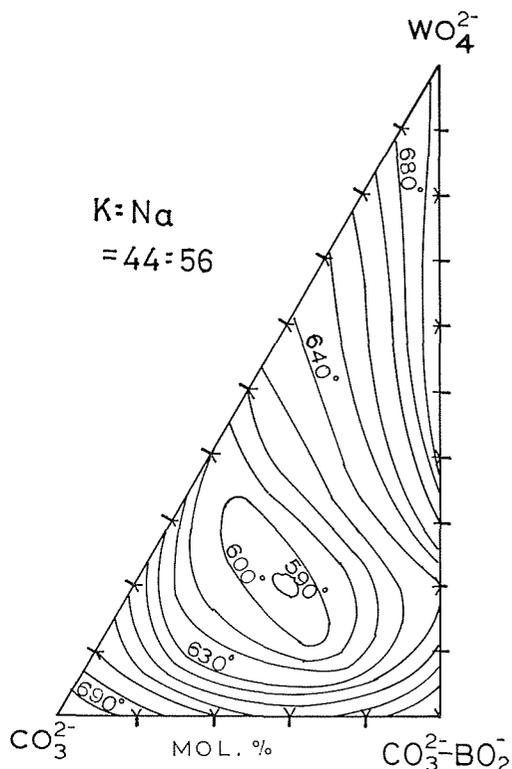


図22 融点図, K, Na(原子比44:56), WO_4^{2-} , CO_3^{2-} , BO_2^{2-} 系。

原子比44:56になる様に三種類の酸塩を秤量採取し、金ルツボ中でそれらの融点を検出した。検出は熱電対による昇降温時の温度変化異常及び望遠鏡による相変化の目視によった。炭酸-ホウ酸座標については50モル%よりも高炭酸域についてのみ実測した。結果を図22に、三種酸を正三角の各頂点に配する座標系で示した。

同図に示す様に高炭酸域に約590°Cの低温域がある。

また、カチオンをカリウム-ナトリウム-リチウムが原子比25:31.4:43.6にした場合の三種酸塩の融点図を図23に示す。

同図に示す様に、タングステン酸の添加によって炭酸-ホウ酸混合塩の融点は急上昇する。図22の場合と比較すると、タングステン酸リチウムの溶解度が小さいことがわかる。

2.8.1.2 基本浴の電圧-電流特性

数種類の浴について、温度と極材質を変えて、電圧-電流特性を電圧走査法で求めた。設定条件を表7に、結果を図24, (a)~(h)に示した。なお参照極には参照作用のみの場合を指示極に比して大

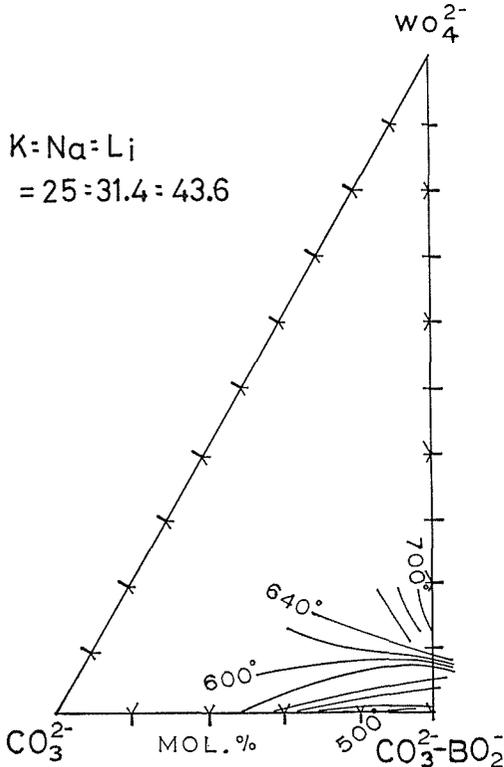


図23 融点図, K, Na, Li (原子比 25:31.4:43.6) $-\text{WO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{BO}_2^{2-}$ 系.

面積の対極併用の場合がある。指示極には 1 mmφ の金属線あるいは 2 mmφ の黒鉛棒を用いた。対極は大面積の線あるいは片を用いた。

図24(a)と(b)は炭酸アルカリの特性である。(a)は $-1.2 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 間を反復させたもので、同図に示した数字は開始時からの反復回数を表わす。(b)は $-0.6 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 間を反復させたものである。(a)と(b)を比較すると、 -1.2 V まで還元すると、酸化方

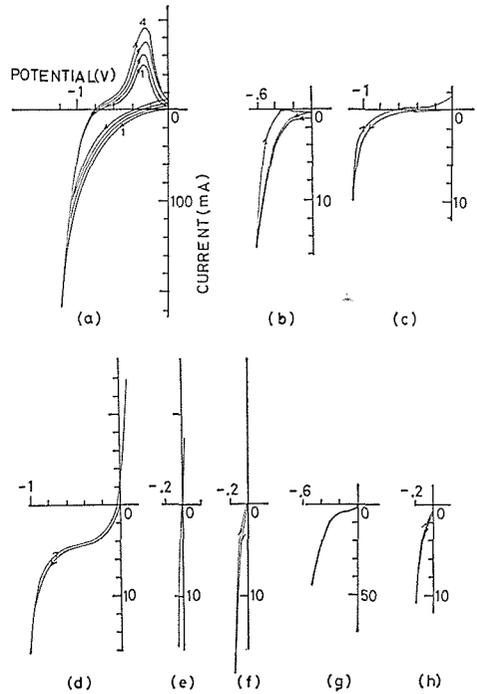


図24 電圧—電流関係, 条件は表7に示す.

向への走査時に、 -0.3 V 附近に極大を持つ酸化電流が観測される。またその値は回数を重ねるにつれて大となる。 -0.6 V より低位でアルカリ金属が析出するので、酸化電流のピークはアルカリ金属に面するものと思われる。 -0.3 V より低位では単体炭素が析出する。

(c)~(f)図はタングステン酸アルカリ浴中の曲線である。(c)~(e)の違いは極表面の差が表われ、酸化物膜のない(e)では可逆性が示される。還元生成物にはタングステンブロンズ及び金属がある。(f)図は浴に三酸化タングステンを 1 mol% 添加した

表7 電圧—電流特性の条件

図名	温度 (°C)	浴組成		極種と材質			走査速度 sec/V
		酸種	カチオン種 及び原子比	対極	指示極	参照極	
a	724	CO_3^{2-}	Na:Li=1:1	黒鉛	黒鉛	対極	60
b	"	"	"	黒鉛	黒鉛	対極	60
c	740	WO_4^{2-}	K:Na=22:78	タングステン	タングステン	タングステン	60
d	"	"	"	タングステン	金	タングステン	60
e	"	"	"	タングステン	黒鉛	タングステン	60
f	"	$\text{WO}_4^{2-} + \text{WO}_3$ 1%	K:Na=35:65	タングステン	タングステン	タングステン	60
g	820	Andrieux	浴組成	黒鉛	金	対極	60
h	"	"	"	タングステン	金	対極	60

(注) Andrieux 浴組成: $\text{LiF}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaBO}_2:\text{WO}_3 = 2, 25:1:1:1/12$ モル比

表 8

電着物	添加物 (モル比対NaBO ₂)								温度 (°C)	印加電圧 (V)
	WO ₃	ZrO ₂	TiO ₂	CoO	FeO _{1.5}	NiO	ReO ₃	MnO ₂		
WC									909	0.35
WC+Zr		0.008							780	0.40
WC+Ti			0.008						730	0.40
WC+Co				0.01					845	0.25
WC+Fe					0.01				730	0.40
WC+Ni						0.009			795	0.32
WC+Re							0.008		890	0.28
WC+V									730	0.35
WC+Mn	0.09							0.017	730	0.35

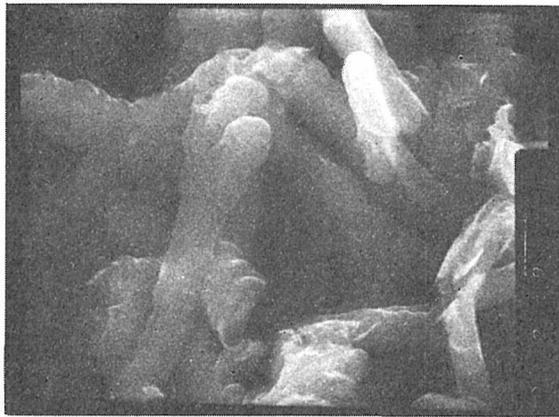


図25 WC電析物 (840°C—0.38V, Andrieux組成浴) SEM写真 (原寸×5000倍, 堤正幸氏撮影)

場合のものである。

(g)と(h)はタングステンカーバイドの電析に適した浴のもので、(g)は後述の実行電析の一端を表わす。

2.8.1.3 タングステンカーバイドの電析

基本浴組成 (LiF : Na₂CO₃ : NaBO₂ : WO₃ = 2.25 : 1 : 1 : 1/12 モル比) に少量の金属酸化物を添加した。広面積の黒鉛片を対極とし、1mmφの金線に電析させた。その他の実験条件を表8に示した。表8の温度と印加電圧条件は後述の酸素電極反応で最も高い活性を示した際のものである。電析物は、大凡そ20mm長、数mm太さに成長させた。電析物の一例を図25に示す。

2.8.2 表面化学反応

2.8.2.1 酸素電極特性

図26に示す電池⁶⁶⁾を作り、前述の電析試料を十分水洗しただけのもの等について、酸素電極特性

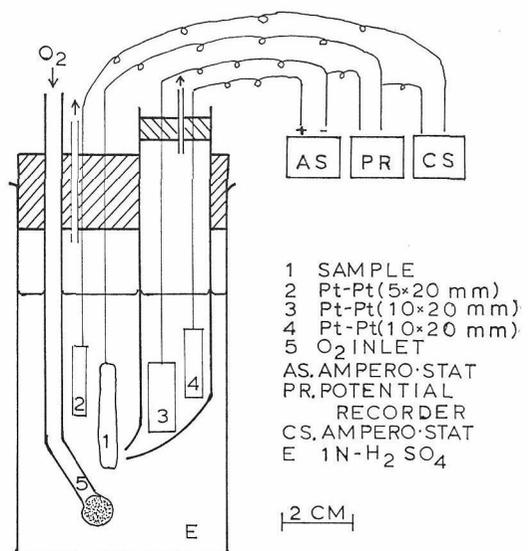
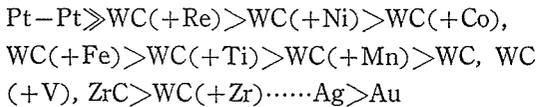


図26 酸素極試験セル。

を測定した。電池の構成要素(附記号)と結線を図26に示した。電解液⑥は1規定硫酸水溶液とした。試験極①の下方に置いたボール状ガラスフィルター⑤から酸素ガスを細気泡として液中に導入した。排ガスは上部細管から大気中に放出した。キャピラリーによって連絡された別のセル(20 mmφ のガラス管の先端を細孔とし、試験極の近くに位置させた)中で、1規定硫酸水溶液中で、2本の白金黒付白黒極(各々 10 mm×20 mm 面積)③及び④に安定電流(30 mA)をAS. から通じ、その際の水素発生極を基準極⁶⁸⁾とした。通電特性をみるために、試験極と対極②(白金黒付白黒極 5 mm×20 mm 面積)の間に一定電流をCS. から通じた(北斗電工 HA 101 型をポテンシオスタット法で作動させた)。試験極の大きさは、電折試料間で量及び表面積に若干の差があると思われるが、数倍の範囲にあるものと見做し、金属極は $\approx 1 \text{ cm}^2$ である。酸素1気圧飽和、室温下で試験を行った。その結果を図27に示す。

概して、次の様な活性の順となった。



この様に WC 単味のものに比較して、Fe, Ni, Co 等の添加は活性を高めることが示された。

2.8.2.2 イソプロパノールの接触分解

一定温度に保った試料上に、イソプロパノールを流すと試料表面の酸-塩基性の量に応じて、プロピレンあるいはアセトンが生じる。電折試料等を粉状にし、内径 4 mm の透明石英管に数 mm 長さに詰め、常時ヘリウムガスを通じ、その中へイソプロパノール 0.5 μl を注入し、分解生成ガスをガスクロマトグラフ(大倉理研, 熱伝導型 802)

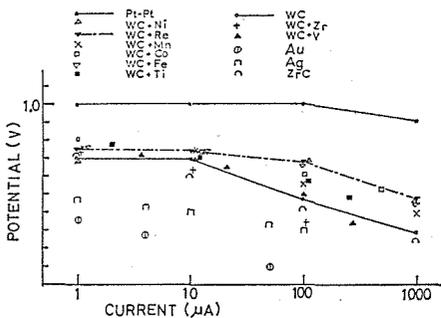


図27 酸素電極特性。

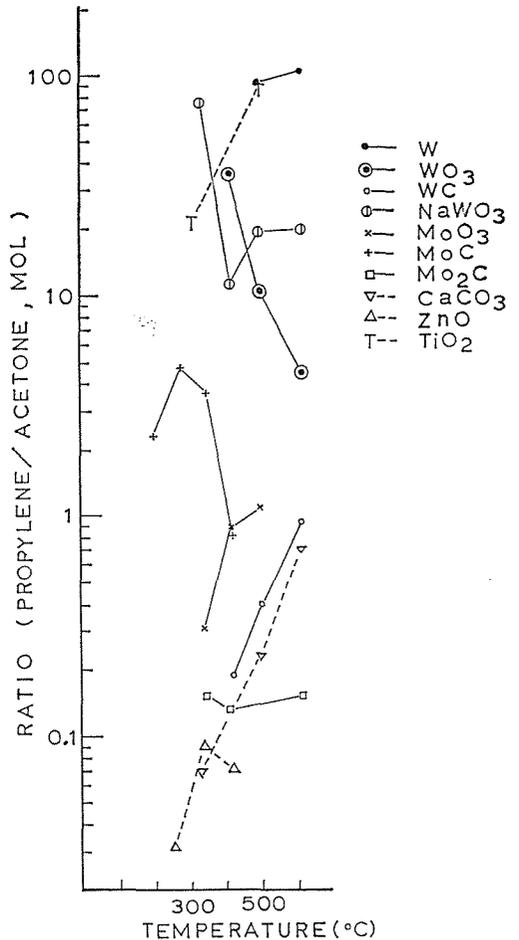


図28 イソプロパノール分解特性。

で分析した。

その結果を図28に示す。前出の添加物入りのタングステンカーバイドは単味のものと同じ分解性を示した。温度の影響は物質によって異なる。概して見ると、次の様に塩基性の多い順になる。ZnO > CaCO₃ > Mo₂C > WC > MoO₃ > MoC > WO₃ > NaWO₃ > TiO₂ > W

特徴的に、タングステンカーバイドが塩基的であることが示された。

参考文献

- 1) R.W. Johnson: J. Appl. Phys. 34 352 (1963).
- 2) J.S. Haggerty, D.W. Lee and J.F. Wenckus: Tech. Report-AFML-TR-68-228 (Air Force Materials Laboratory, Ohio, 1968).
- 3) W. Precht and G.E. Hollox: J. Cryst. Growth 3, 4 818 (1968).
- 4) Y. Kumashiro, A. Itoh and S. Misawa: J. Less-Common Met. 32 21 (1973).

- 5) A.N. Christensen: *J. Cryst. Growth* **33** 99 (1976).
- 6) F. Yajima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai, *J. Crystal Growth* **47** 493 (1979).
- 7) S. Otani, S. Honma T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Cryst. Growth* **61** 1 (1983).
- 8) S. Otani, T. Tanaka and A. Hara: *J. Cryst. Growth* **51** 164 (1981).
- 9) Y. Hou, S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Cryst. Growth* **68** (1984).
- 10) S. Otani and T. Tanaka: *J. Less-Common Met.* **82** 63 (1981).
- 11) S. Otani and T. Tanaka: *J. Cryst. Growth* **51** 381 (1981).
- 12) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Cryst. Growth* **62** 211 (1983).
- 13) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Cryst. Growth* **55** 431 (1981).
- 14) エル・ベ・カテリニコフ, エス・エヌ・バシルイコフ, ゼ・ゲ・ガリアクパロフ, ア・イ・カシタノフ, “超高融点材料便覧” 日・ソ通信社
- 15) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Cryst. Growth* **66** 419 (1984).
- 16) D.K. Donald, *Rev. Sci. Instr.* **32** 811 (1961).
- 17) N. Kobayashi, *J. Crystal Growth* **43** 417 (1978).
- 18) S. Nakamura, *Induction Heating* (Kohsei, Tokyo, 1970) (in Japanese).
- 19) H.S. Carslaw and I.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1959).
- 20) Y.S. Touloukian, Ed., *Thermophysical Properties of Matter* (Plenum, New York, 1970).
- 21) K. Kitamura, S. Kimura and K. Watanabe, *J. Crystal Growth* **57** 475 (1982).
- 22) T. Takahashi and E. Freise, *Phil. Mag.* **12** 1 (1965).
- 23) D.N. French and D.A. Thomas, in “Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds,” eds F.W. Vahldiek and S.A. Mersol, vol. 1 (Plenum, New York) p. 55 (1968).
- 24) A.P. Gerk and J.J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **39** 4497 (1968).
- 25) E. Rudy, “Compendium of Phase Diagram Data,” AFML-TR-65-2, Part V (1969).
- 26) R.V. Sara, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 251 (1965).
- 27) F. Skaupy: *Z. Electrochem.* **33**, 487 (1927).
- 28) K. Becker and R. Hoebbling: *Z. Angew. Chem.* **40**, 512 (1927).
- 29) K. Becker: *Z. Electrochem.* **34**, 640 (1928).
- 30) H. Krainer and K. Konopiky: *Berg-u. Huttenmann Mh.* **92**, 166 (1947).
- 31) M. Pirani: *J. Inst. Met.* **73**, 385 (1947).
- 32) G.F. Huttig and V. Fattinger: *Powder Met. Bull* **5**, 30 (1950).
- 33) J.D. Mettler: *U.S.P.* **2**, 800, 393 (1957).
- 34) K. Becker: *Z. Physik.* **51**, 481 (1928).
K. Becker: *Z. Metallkunde* **20**, 437 (1928).
- 35) C.W. Horsting: *J. Appl. Phys.* **18**, 95 (1947).
- 36) I.E. Campbell, C.F. Powell, P.H. Nowichi and B.W. Gonser: *J. Electrochem. Soc.* **96**, 318 (1949).
- 37) A. Just and F. Hanamann: *U.S.P.* **1**, 018, 512 (1912).
- 38) A.E. Van Arkel: *Physica.* **3**, 76 (1923).
- 39) K. Moeres: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **198**, 243 (1931).
- 40) R.M. Parke and J.L. Ham: *Trans. AIME* **171**. 416 (1947).
- 41) P.W. Shimer: *Chem. News* **55**, 156 (1887).
- 42) P.M. McKenna: *Metal Progress* **36**, 152 (1939).
P.M. McKenna: *U.S.P.* **2**, 113, 333 (1937).
- 43) G. Weiss: *Ann. Chem.* **1**, 446 (1946).
L. Andrieux and G. Weiss: *Bull. Soc. Chim. France* **15**, 598 (1948).
L. Andrieux and G. Weiss: *Rev. Met.* **45**, 49 (1948).
L. Andrieux and G. Weiss: *Compt. Rend.* **219**. 550 (1949).
- 44) N.N. Agar and F.P. Bowden: *Proc. Roy. Soc. A* **169**, 206 (1939).
- 45) H. Flood and T. Forland: *Discussions Faraday Soc.* **1**, 302 (1947).
- 46) E. Bauer and R. Brunner: *Z. Electrochem.* **41**. 794 (1935).
- 47) H. Flood and T. Farland: *Acta. Chem. Scandinav.* **6**, 252 (1952).
- 48) Lorentz. Peter. Klaus: *Rensselaer Polytechnic Institute PhD.* 1968, Chemistry Physical.
- 49) H.E. Bartlett and K.E. Johnson: *J. Electrochem Soc.* **114**, 457 (1967).
George, J. Janz, Francisco, Colorn, Fumihiko. Saegusa: *ibid.* **107**, 581 (1960).
- 50) George, J. Janz, Francisco, Colorn, Fumihiko, Saegusa: *J. Electrochem. Soc.* **108**, 663 (1961).
- 51) 藤田 信, 今井 昇, 吉村 清: *日本大学文理自然科学研究紀要*, **1**, (1977).
- 52) 藤田 信, 今井 昇, 吉村 清, 石川 修, 藤沢和幸: *ibid.* **6**, 9 (1971).
- 53) 内田健二: *東京工業大学学位論文*
- 54) G. Schuly-Ekloff and D. Baresol: *J. Electroanal Chem.* **35**, 73 (1972).
- 55) D.V. Sokolsky, V. Sn. Palanker and E.N. Baybatyrov: *Electrochimica Acta* **20**, 71 (1975).
- 56) H. Bohn: *ibid.*, **15**, 1273 (1970).
- 57) 土本皓二, 鈴木正臣, 八巻直臣: *日化誌*, 1420 (1979).

炭化ジルコニウムに関する研究

- 58) 米山 宏, 兼田光輝, 田村英雄: 電化誌, **41**, 719 (1973).
- 59) R.B. Levy and M. Boudart: *Science* **181**, 547 (1973).
- 60) G. Horangi and E.M. Rizmayer: *J. Electroanal Chem.* **70**, 377 (1976).
- 61) Isao Kojima, Eizo Miyazaki, Yasunobu Inoue, Iwao Yasumori: *J. Catalysis* **59**, 472 (1979).
- 62) R.D. Armstrong and M.F. Bell: *Electrochimica Acta* **23**, 111 (1978).
- 63) Gyorgy Vertes, Gyorgy Horangi and Sandor Szakacs: *J.C.S. Perkin II.* 1400.
- 64) P.N. Ross, Jr., J. Macdonald and P. Stonehart: *J. Electroanal Chem.* **63**, 450 (1975).
- 65) Harald, Bohm: *Nature* **227**, 483 (1970).
- 66) U.S. Department of Commerce, Bureau of Mines, Reno, NV: PB 297261, Bureau of Mines Report of Investigations 11979, 8341.
- 67) Robert, E. Riecker, Thomas, P. Rooney: *Nature* **224**, 1299 (1969).
- 68) J. Giner: *J. Electrochem. Soc.* **111**, 376 (1964).
- 69) 久保輝一郎, 神力喜一: 工化誌, **63**, 1108 (1960).

3. 結合と電子構造に関する研究

3.1 はじめに

遷移金属炭化物 MC (M は IVa, Va, VIa, 族遷移金属元素) の優れた性質として,

- 1) 融点が 3000~4000°C と高く, しかも硬度が大きく, イオン衝撃にも強い.
- 2) 電気および熱の良導体であり, バンド的には金属あるいは半金属である.
- 3) 仕事関数が 3~4 eV と比較的小さい.
- 4) 超伝導転移温度が高い.

などがあげられる. これらの性質は炭化物の結合と電子構造に密接に関連しているので, 炭化物の特質を理解すると共に一層優れた性質や新しい性質を設計するためには, 結合と電子構造を明らかにする必要がある. 結晶構造としては, IVa, Va 族金属の炭化物 (ZrC, NbC など) は NaCl 型構造をとり, VIa 族金属の炭化物である炭化タングステン (WC) は室温で単純六方格子 (WC 型構造) をとることが知られている.

炭化物の結合と電子構造は, NaCl 型構造炭化物について理論的に究明されているが, 実験的には X 線・紫外線光電子分光法による価電子帯の研究¹¹⁻¹⁵⁾ 及び角度分解型光電子分光法による TiC の電子エネルギーの分散曲線の決定⁹⁾ が主なものである. フェルミ面の直接観測は未だ実現していない. 以下の議論の展開の必要上, ここで NaCl 型炭化物の結合と電子構造について概観する^{7), 8)}.

炭化物の物理的性質を理解するには, M-C の共有結合が重要であることは多くの計算から確かめられている. Md(t_{2g})軌道は Csp 軌道と結合して σ 結合を形成するし, Md(t_{2g})軌道は Cp 軌道と結合して π 結合を形成する. M→C への電荷移動は, Md(t_{2g}) から Cp への電子移動の結果である. IVa 族炭化物 MC_{1.0} では, Md(t_{2g}) からの電子移動により M-C 結合が極めて強くなり, M-M 結合が弱くなる. 炭素空孔が増加すると (炭素濃度が減少すると) Md(t_{2g}) 状態へ電子が戻るので M-M 結合が強化される. Va 族炭化物では, 余分の電子が Md(t_{2g}) 状態を占めるため,

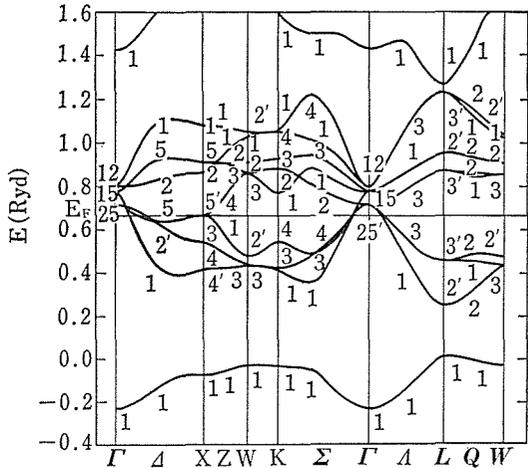


図1 TiC の電子構造⁹⁾

IVa 族炭化物に比較すると M-M 結合が強い. 図1に Neckel 等による self-consistent APW 法による TiC の電子構造の計算結果を示す⁹⁾. フェルミエネルギーは bonding band と anti-bonding band の境界に位置し, バンド的には半金属となる.

WC 型構造を有する炭化物の結合と電子構造については, 殆ど研究されていない. WC について, 電気抵抗, ホール効果¹⁰⁾, の報告があり, Pt に似た WC の触媒作用を明らかにするために X 線分光の実験^{11), 12)} がなされているだけで電子ある.

ここでは, WC 単結晶を用いて, 炭化物ではじめてドハース・ファンアルフェン効果の観測に成功したので, 磁気抵抗効果の測定結果をも合わせて, 以下に詳述する.

3.2 ドハース・ファンアルフェン効果

3.2.1 ドハース・ファンアルフェン効果の実験より得られる情報

1930年に発見されたドハース・ファンアルフェン効果¹³⁾ (de Haas-van Alphen 効果, 以下 dHvA 効果と略す) は, 現在では金属のみならず化合物に於いても観測可能な一般的な現象であり, 特に化合物では, 固体内電子運動量を直接的に且つ精密に測定できる数少ない有力な手法であ

る。いわゆる電子構造の決定手法として重要な働きをするものとして、その実験上の意義は益々大きくなっている。

dHvA 効果は、磁場(H)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、一般に次式で表わされる。

$$\vec{M}(H, T, \theta) = \sum_i \vec{A}_i(H, T, \theta) \cos(\pi g_i m_i^* / 2m_0) \times \sin(2\pi F_i(\theta) / H + \beta_i(\theta)) \quad \dots\dots(1)$$

$$\vec{A}_i(H, T, \theta) = \vec{C}_i(\theta) H^{-1/2} T \exp(-2\pi^2 m_i^* / k_B T_D / e\hbar H) \times [\sin h(2\pi^2 k_B T / \hbar w_{ci})]^{-1} \quad \dots\dots(2)$$

ここで A_i 及び $2\pi F_i / H + \beta_i$ は与えられた磁場及び温度(T)における振動数 F_i をもつ振動の振幅及びその位相であり、 C_i はフェルミ面の形状によって決まる量である。(1), (2)式の中の記号は、 g_i : 電子の g 因子, m_i^* : 電子の有効質量, m_0 は静止質量, T_D : デイングル温度, w_{ci} : サイクロトロン周波数である。なお、 θ は磁場方向を表わすパラメータである。

dHvA 振動数は磁場方向に垂直なフェルミ面断面面積の極値 $S_i(\theta)$ に比例する。すなわち、

$$F_i(\theta) = (\hbar c / 2\pi e) S_i(\theta) \quad \dots\dots(3)$$

の関係 (Onsager の関係式¹⁴⁾) にある。dHvA 振動数を実験的に決定することにより、フェルミ面の断面面積 (極大値或いは極小値) が Onsager の関係式より求まる。種々の角度方向からみたフェルミ面断面面積が得られると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る。フェルミ面の体積より伝導電子の密度が求まる。フェルミ面の対称性より、ブリルアンゾーンにおけるフェルミ面の位置を決定することが可能である。

dHvA 効果より得られるもう一つの大きな測定量は、一定磁場中の振動振幅の温度依存性より求められる電子の有効質量である。すなわち、

$$A_i \propto [\sin h(2\pi^2 C k_B m_i^* T / \hbar c H)]^{-1} \quad \dots\dots(4)$$

の関係式より有効質量を実験的に決定することができる。

dHvA 効果の実験より得られる情報としては、フェルミ面の形状、大きさ(電子密度)、位置、有効質量以外に、g 因子、デイングル温度があり、更には、位相 β_i より断面面積が極大値か或は極小値かを定めることが可能である。振動振幅の絶対

値からも情報が得られる。

3.2.2 ドハース・ファンアルフェン効果の測定法

dHvA 効果の測定には磁場変調法を採用した。測定装置のブロックダイアグラムを図2に示す。実験条件としては、試料温度 1.5 K, 磁場発生は 60 KOe まで、磁場変調周波数は 400 Hz, 検出周波数は 800 Hz である。ピックアップコイルの出力は T-T 回路を用いて基本周波数を除去したのち、倍周波数成分のみを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。本研究では、dHvA 信号と磁場強度をデータ集録装置に集録し、電算機でフーリエ解析 (digital filtering operation, fast-Fourier analysis) することにより dHvA 振動数を求めた。有効質量は、Kamm¹⁵⁾ の方法を採用し、Harmonic mean field に於ける振動振幅の温度依存性より求めた。

3.2.3 ドハースファンアルフェン効果の観測

炭化タングステン (WC) は、1926年に Co を結合剤とした WC-Co 超硬合金の誕生以来の、長い研究歴史をもつ炭化物である。その用途は、切削用材料等として現在でも重要な役割を果しているが、WC 化合物としての物質研究は、機械的性質に関連する研究を除いては極めて少ない。しかし近年になって、WC が Pt に類似した触媒作用¹⁶⁾、燃料電池の電極¹⁷⁾などの新しい応用研究で注目を集めている。

WC の結晶構造は、図3に示すような単純六方格子 (空間群 $P\bar{6}m2$) で単位胞当たり2個の原子

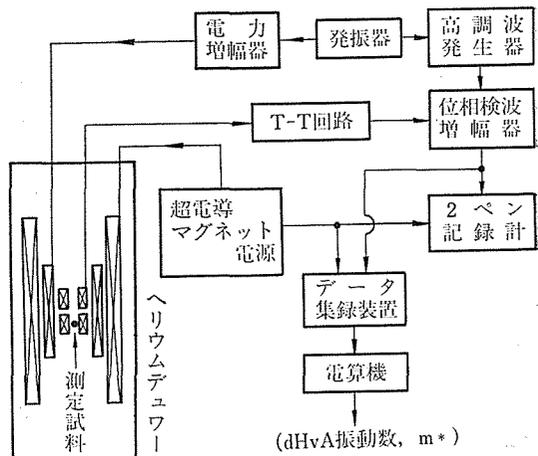


図2 dHvA 効果測定装置のブロックダイアグラム。

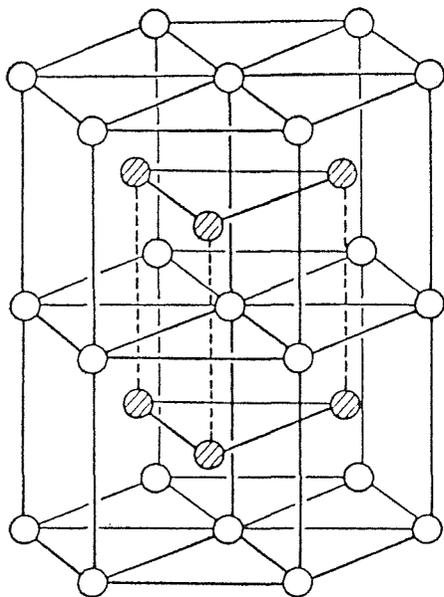


図3 WCの結晶構造. ○W, ⊗C

を含む。格子定数は $a=2.906 \text{ \AA}$, $c=2.837 \text{ \AA}$ である。炭素位置は1961年に中性子回折で決定された¹⁸⁾。WCは高温で、NaCl型炭化物とグラファイトに分解する。WC単結晶は第2章(2.6)で説明したようにCoをフラックスとしたフラックス法により育成した。dHvA効果の観測に用いた結晶は、純度が報告値の中で最もよいもので残留抵抗比は約70である。

次にWCの電気抵抗とホール係数の値を調べる。Bachmannらの測定¹⁰⁾に用いた最もよい試料での300Kにおける(0001)面内の電気抵抗 ρ_{\perp} は $17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、残留抵抗比は38である。この時の残留抵抗値は $0.45 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と小さく、この値は、NaCl型構造炭化物が多量の炭素空孔をもつがゆえの大きな残留抵抗値 ($\sim 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) に比較すれば、かなり小さく、したがって、WCは炭素空孔のかなり少ない炭化物であるといえる。dHvA効果の測定試料の残留抵抗比が70であることを考慮すれば、WCは定比組成炭化物と考えてよいことを示す。WCのホール係数は負の値を示し、300Kでは $R_{H//}=4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, $R_{H\perp}=3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, 4.2Kでは、 $R_{H//}=7.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, $R_{H\perp}=5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ である。キャリアが一種類であるとすれば、伝導電子密度は、室温で単位胞当たり0.03個となる。(0001)面内のキャリア易動度は、室温で $235 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, 4.2Kで

は $17,400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ と大きい。このことから、WCは高易動度耐熱化合物であることがわかる。

WCのキャリア易動度が4.2Kで $20,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上と大きいことから、dHvA効果の検出を試みた結果、振動振幅の大きいdHvA信号の観測に成功した¹⁹⁾。図4に示したdHvA信号は、磁場を(10 $\bar{1}$ 0)面内で[11 $\bar{2}$ 0]軸から $\theta=6^\circ$ の方向にかけた時のものである。一般にdHvA信号は20KOe以上で観測できる。

観測したdHvA振動数は $10^6 \sim 10^7 \text{ G}$ にまたがる。実験結果を図5,6に示した²⁰⁾。WCのdHvA振動数は、低振動数ブランチ、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ と高振動数ブランチ、 $\epsilon, \mu, \nu, \lambda$ よりなる。一般に、低振動数ブランチの振動振幅は強く、高振動数ブランチの振幅はかなり小さい。図から容易に判るように、振動数の角度依存性は(11 $\bar{2}$ 0)面内と、(10 $\bar{1}$ 0)面内ではほぼ同様である。 α と β ブランチ

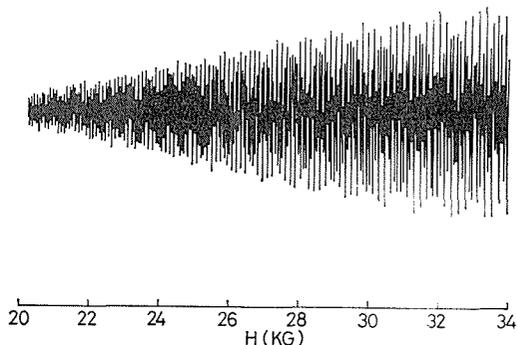


図4 WCのdHvA振動, $T=1.5 \text{ K}$, $H//\theta=6^\circ$ ((10 $\bar{1}$ 0)面内で[11 $\bar{2}$ 0]軸から測った角度)

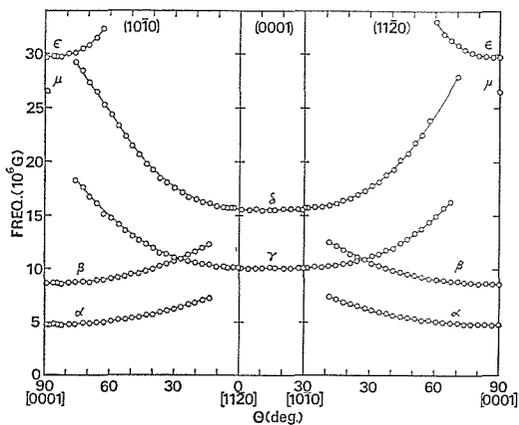


図5 WCのdHvA振動数の角度変化. λ と ν ブランチはこの図には入っていない。

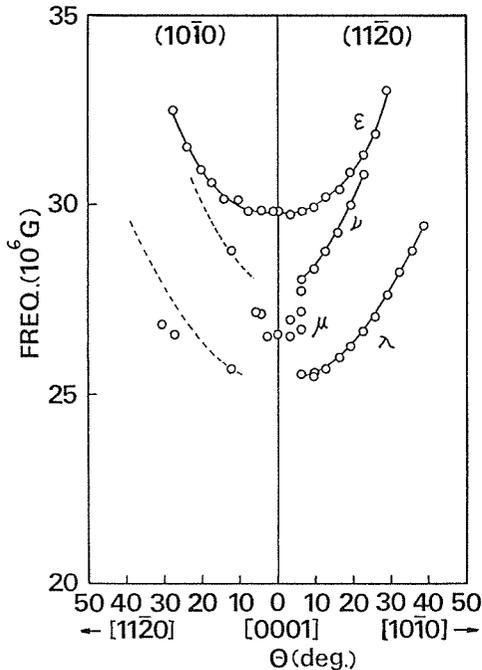


図6 [0001] 近傍における $25 \times 10^6 \text{G}$ 以上の dHvA 振動数. $\epsilon, \mu, \nu, \lambda$ の各ブランチの角度変化.

の振動は $(11\bar{2}0)$ 面と $(10\bar{1}0)$ 面内で $\theta \sim 78^\circ$ ($[0001]$ 軸からの角度) で急激に振幅が小さくなり, $\theta > 78^\circ$ の角度領域では振動は検出できない. γ と δ ブランチの振動数は, (0001) 面内では $\pm 0.5\%$ 以内で一定であり, γ 振動数は $10.08 \times 10^6 \text{G}$, δ 振動数は $15.59 \times 10^6 \text{G}$ である. γ, δ ブランチも α, β ブランチと同様に, $(11\bar{2}0)$ 面内及び $(10\bar{1}0)$ 面内で消滅する. 振動が検出できない角度領域は, $(11\bar{2}0)$ 面では $\theta > 70^\circ$ であり, $(10\bar{1}0)$ 面内では $\theta > 76^\circ$ である. なお, α と β ブランチ, γ と δ ブランチは, 各々, 対を形成しているようにみえる. ϵ ブランチは, $[0001]$ 方向で振動数は極小値を示し, $[0001]$ 軸よりはなれると大きくなる. ϵ 振動は $\theta \sim 30^\circ$ まで観測できる. λ ブランチは, 図5に示すように, $\theta = 6 \sim 40^\circ$ の角度領域で観測できる. $[0001]$ 近傍 ($\theta < 6^\circ$) では振動は検出感度以下である. ν ブランチは, 振動の観測領域が $\theta = 6 \sim 23^\circ$ である. しかも, λ ブランチと同様に $[0001]$ 近傍 ($\theta < 6^\circ$) では振動検出はできなかった. この λ, ν ブランチの信号強度は $(10\bar{1}0)$ 面内では, $(11\bar{2}0)$ 面内の強度よりもかなり小さく, したがって, データ数も少ないため, その角度依

表1 WC の dHvA 振動数とサイクロトロン質量

H	ブランチ	振動数 (10^6G)	m^*/m_0
[0001]	α	4.78	0.18
[0001]	β	8.66	0.34
$[10\bar{1}0]$	γ	10.08	0.35
$[10\bar{1}0]$	δ	15.59	0.43
[0001]	ϵ	29.77	
[0001]	μ	26.56	

存性は点線で示したように, $(11\bar{2}0)$ 面内の角度依存性を仮定した. μ ブランチは $[0001]$ 近傍でのみ観測できる. 特に, 振動振幅は $[0001]$ 軸方向でかなり強い. μ と ν ブランチが同一のブランチかどうかは判然としない. ここでは分離して説明した. なお, 各ブランチの高周波成分, および和或は差振動数成分も観測しているが, 図5, 6には見やすくするためにのせていない. 表1に, 高対称軸方向の dHvA 振動数, サイクロトロン質量のデータをまとめた. 低振動数ブランチのサイクロトロン質量は $0.2 \sim 0.4$ と小さい. 測定には, 異なる条件下で育成した3個の試料を用いたが, dHvA振動数は, 試料による差異はなく, 実験誤差内で一致している.

図5, 6に示した dHvA 振動数の角度変化は, 複雑ではなく, むしろ単純であると考えられるが, 単純なフェルミ面モデルでは解釈できない要素も持っている. ここでは, フェルミ面モデルの提唱はやめ, 振動数ブランチ (或はフェルミ面) の特徴を考察することにする. 図5から明らかのように, 観測したフェルミ面は ΓA 軸 (図7参照) のまわりでかなり等方的と考えられる. 特に, γ, δ ブランチは (0001) 面内で振動数が一定で

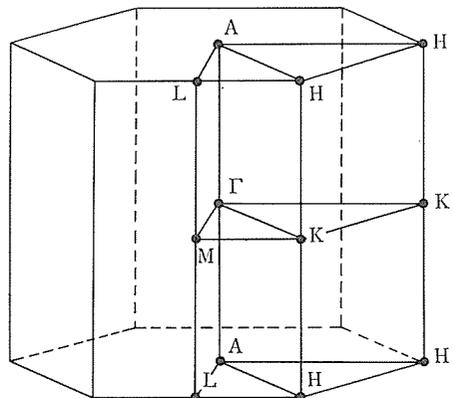


図7 WC のブリルアンゾーン.

あることから、 ΓA 軸に関して最も等方的といえる。 α と β , γ と δ の対様ブランチは dHvA 振動数ブランチ中で目立つ存在である。これらの対様ブランチは、W のような重い金属で重要な働きをするスピン-軌道相互作用によるものと解釈できる。フェルミ面の形状は、

$$1/F^2 = A + B \cos^2 \theta \quad \dots\dots(5)$$

の形にまとめると定性的に把握できる。解析結果を図 8, 9 に示す。 ν ブランチのみが $A < 0$ で双曲面の形状に近いが、他のブランチはほぼ楕円体形状と考えてよい。しかし、 α , β ブランチのフェルミ面は、他のフェルミ面よりも楕円体からのズレが大きい。

WC のフェルミ面が小さいということは重要な情報である。 ϵ ブランチより大きい振動数をもつ振動が存在するかどうかは、実験的には否定的で

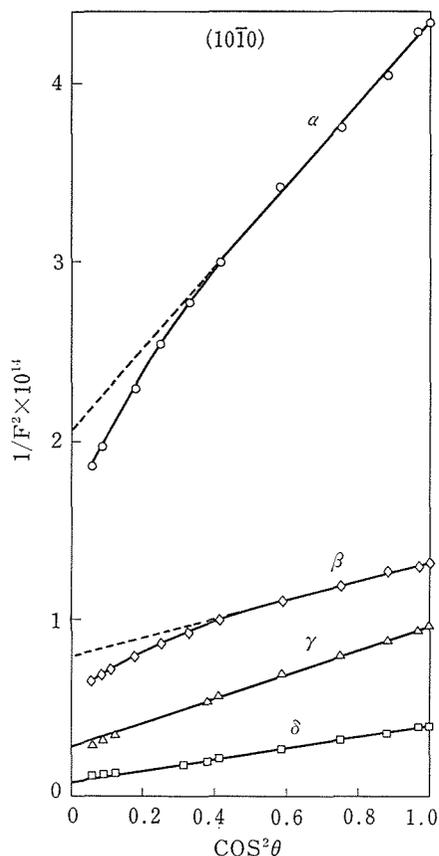


図 8 (10 $\bar{1}0$) 面内の $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ブランチの角度依存性。 θ は、 α, β ブランチに対しては、[0001] 軸からの角度、 γ, δ ブランチに対しては、[11 $\bar{2}0$] 軸からの角度である。

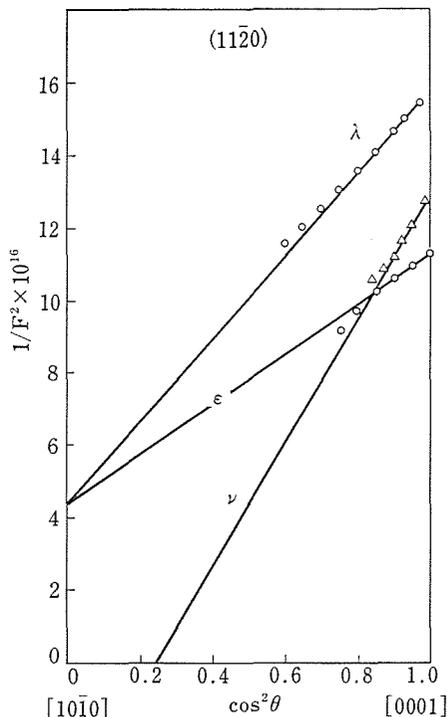


図 9 (11 $\bar{2}0$) 面内の ϵ, ν, λ ブランチの角度依存性。 θ は [0001] 軸からの角度。

ある。次に WC の伝導電子密度を推定してみよう。今、仮りに δ ブランチが [0001] 軸で ϵ ブランチに接続すると仮定する。この δ - ϵ ブランチが楕円体フェルミ面を形成することとし、各主軸、[0001], [11 $\bar{2}0$], [10 $\bar{1}0$] 軸方向での振動数の値を用いてフェルミ面体積を計算する。フェルミ面体積から求めた電子密度は $4.8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この値は単位胞当たり 0.01 個に相当する。フェルミ面の正確な形状が現時点では不定であることを考慮すれば、WC の伝導電子密度は単位胞当たり、0.01 個のオーダーであるといつてよい。この小さな電子密度は、WC が半金属であることを示すが、3—4 でより詳細に議論することにする。

3.3 磁気抵抗効果

3.3.1 低温・強磁場下における横磁気抵抗効果

WC の dHvA 振動数は 10^6G から 10^7G のオーダーである。この振動数から期待されるフェルミ面の大きさは、ブリルアンゾーンの一部を占めるにすぎない。本研究は WC のフェルミ面の多重連結性に着目し、それが存在するかどうかを確かめようとするものである。このためには、低温・強磁場

表2 強磁場条件下における横磁気抵抗効果の振り分け

型	compensationの状態	軌道の性質	磁気抵抗の振り分け
I	uncompensated ($n_e \neq n_h$)	全部閉軌道の場合	$\sim H^0$
II	compensated ($n_e = n_h$)	全部閉軌道の場合	$\sim H^2$
III	compensated あるいは uncompensated	k 空間における開軌道の方向が電流方向と γ の角度をなす場合	$\sim H^2 \cos^2 \gamma$
IV	compensated あるいは uncompensated	交叉しない二方向へ開軌道が発生する場合	$\sim H^0$
V	compensated あるいは uncompensated	singular-field direction	$\sim H^0$

下における横磁気抵抗効果を観測する必要がある。強磁場条件下における磁気抵抗の磁場依存性の研究から、フェルミ面に関してどのような情報が得られるかを表2に示した。

測定試料としては、フラックス法で育成した単結晶を用いた。放電加工機により、 $0.45 \times 0.70 \times 2.5$ mmに加工した。電流方向は $[11\bar{2}0]$ 軸方向である。測定試料の残留抵抗比は約70である。測定には直流四端子法を用いた。微小電圧測定には、ケイスリー社の147ナノボルトマルチメータを用いた。測定温度は1.5 K、磁場発生には最大60 K Oe発生可能な超伝導マグネット、一部の測定には100 K Oeの超伝導マグネットを用いた。電流リードは銅メッキしたあとに低融点ハンダで固定した。ポテンシャルリードはAgペーストで固定した。

3.3.2 実験結果と考察

図10は、電流Iが $[11\bar{2}0]$ 方向の時の、1.5 K、56.71 K Oeにおける横磁気抵抗の角度変化である。(0001)面内の異方が3.2に示したように極めて小さいことから、I// $[10\bar{1}0]$ の時の磁気抵抗の角度変化もほぼ図10のようになると考えられる。図10の中の矢印で示した数字は、磁気抵抗の磁場依存性($\Delta\rho/\rho_0 \sim H^n$)におけるnの値である。H// $[0001]$, $[10\bar{1}0]$ における磁気抵抗の磁場依存性を図11に示した。H// $[0001]$ では $n=1.09$, H// $[10\bar{1}0]$ では $n=1.005$ である。 $[0001]$ 面内に磁場をかけた時の磁気抵抗はほぼ磁場に比例して増加することがわかる。この磁場依存性の傾向は磁場

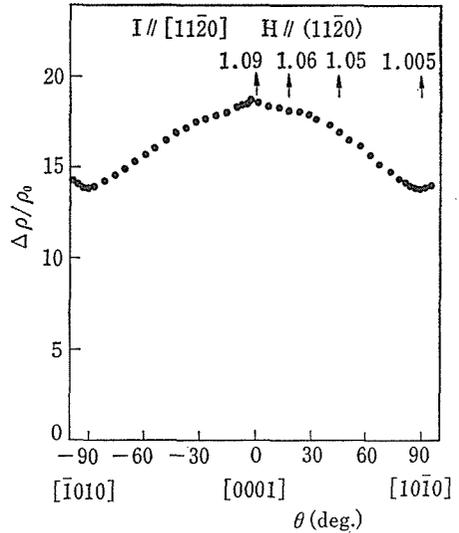


図10 WCの横磁気抵抗の角度変化。I//[11 $\bar{2}$ 0], T=1.5 K, H=56.71 K Oe. 矢印で示した数字は、その角度におけるnの値($\Delta\rho/\rho_0 \sim H^n$)である。

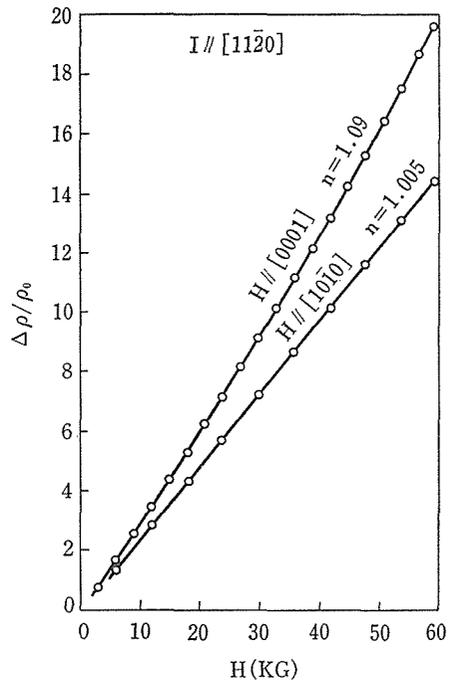


図11 H//[0001], $[10\bar{1}0]$ におけるWCの磁気抵抗の磁場依存性。I//[11 $\bar{2}$ 0], T=1.5 K.

強度を100 K Oeまで大きくしても変わらない。即ち、磁気抵抗の飽和傾向は現われない。磁気抵抗の角度変化が図10に示したように単調に変化する

ということは、フェルミ面に開軌道が存在しないことを意味する。(表2における III, IV, V 型を除外する) また、磁気抵抗が飽和しないかまたは飽和傾向がみえないということは、表2における I 型のケースを除外してよいことを示す。したがって WC は II 型の補償された金属(電子数と正孔数が同数)である可能性が高い。但し、磁気抵抗が H^2 より大きくかけはなれた線型磁気抵抗を示すことは検討を要する。WC は、われわれの実験条件下では $\omega\tau > 1$ と考えられるので、磁気抵抗は強磁場下で飽和傾向を示すか、或は H^2 で増大することが期待されるが、そうはなっていない。線型磁気抵抗は K, Al, In で観測されているが、その原因として、結晶内部の転位や歪、マクロな介在物などの存在が関係していることが明らかにされつつある²¹⁾。補償された金属ではこのような報告例はない。WC の線型磁気抵抗の原因究明は今後に残されているが、開軌道が存在しないことは明らかである。この結論は、フェルミ面の大きさから計算した電子密度が通常の金属の $\sim 1/100$ であるという dHvA 効果の実験結果を支持する。

3.4 結合と電子構造

NaCl 型構造を有する炭化物の電子構造は数多くの研究者により計算されているが、WC の電子構造に関する計算はまだない。3年前に、WC 型構造を有する δ -TaN の APW 法による計算結果が Tsvyashchenko ら²²⁾ によって発表された。 δ -TaN の価電子数は WC の価電子数と同じ 10 個であり、しかも炭化物と窒化物の結合状態が類似していることから、電子構造の特徴はかなり共通点をもつことが期待される。Tsvyashchenko らによれば、定比組成をもつ δ -TaN のフェルミエネルギーは状態密度対エネルギー曲線の谷間に位置し、半金属か或は縮退半導体になると結論している。結晶学的には、WC の W-W 間距離は(0001)面内で各々、2.906 Å, [0001] 方向で 2.837 Å であるが W-C 間距離は 2.197 Å と小さい。NaCl 型炭化物と同じように、WC の結合状態も W 5d-C 2p の共有結合が重要な役割をはたしている可能性が高い。WC と類似の結晶構造をもつ IVa 族二硼化物、例えば、TiB₂²³⁾, ZrB₂²⁴⁾ では、d-p 結合が二硼化物の結合状態を理解するのに重要な働

表3 WC の諸性質

結晶型(空間群)	単純六方格子(P6m2)
格子定数	$a=2.906\text{\AA}$, $c=2.837\text{\AA}$
密度	15.7
電気抵抗(ρ_{\perp})	$17\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (300 K)
ホール係数($R_{H//}$)	$-4.0\times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{C}$ (300 K)
伝導電子密度	~ 0.01 個/単位胞
熱膨張率	$a=5.2$, $c=7.3$ $\times 10^{-6}/\text{K}$ (20~1930°C)
熱伝導率	0.29cal/cm·sec·°C
比熱	9.5cal/mole·deg·(300 K)
電子比熱(γ)	0.79mJ/K ² -mole
微小硬度	2200~2500kg/mm ² , (0001)面, 1000~2400kg/mm ² , (10 $\bar{1}$ 0)面.
仕事関数	3.9eV
超伝導転移温度	T _c <0.3K
ヤング率	$73\times 10^3\text{kg/mm}^2$

きをしていることが指摘されている。TiB₂, ZrB₂ の価電子数は WC と同じく 10 個であり、フェルミエネルギーは bonding band と antibonding band の境界に位置して、半金属になっている。WC は、 δ -TaN, ZrB₂ の結合状態から推察されるように、伝導電子密度の小さい半金属になっていると考えられる。

WC の半金属的性質は、(i)伝導電子密度が小さい、(ii)電子比熱の γ -値が小さい、(iii)ホール係数が大きい、などの実験事実によってうらづけられる。dHvA 効果の実験結果は、WC の電子数は単位胞当たり 0.01 個であり、有効質量も 0.2~0.4 m_0 と軽いことを示す。 γ 値は 0.79 mJ/K²-mole と報告されている。IVa 族炭化物の γ 値の 0.5~1.0 mJ/K²-mole の値と殆んど同じである。ホール係数は $-4.0\times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{C}$ (300 K) であり、同じく IVa 族炭化物のホール係数に近い。低温・強磁場下における磁気抵抗効果の実験結果は、WC に開軌道の存在を否定しており、しかも補償された金属の可能性が高いことを示している。以上の考察により、WC は半金属であると結論される。なお、表3に WC の物性値を集録した。

最近になって、Mattheiss と Hamann は、WC のバンド構造を LAPW 法を用いて計算した²⁵⁾。これによれば、WC は半金属であり、フェルミ面は、A 点の電子ポケット、L, K 点がよび Γ A 線上の正孔ポケットよりなることを示した²⁶⁾。これらの計算結果は、われわれの結論と定性的に一致している。

文 献

- 1) H. Ihara, Y. Kumashiro and A. Itho: *Phys. Rev. B* **12**, 5465 (1975).
- 2) A.L. Hagstrom, L.I. Johansson, S.B.M. Hagstrom and A.N. Christensen: *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena* **11**, 75 (1977).
- 3) L.I. Johansson, P.M. Stetan, M.L. Shek and A.N. Christensen: *Phys. Rev. B* **22**, 1032 (1980).
- 4) H. Hochst, P. Steiner, S. Hufner and C. Politis: *Z. Phys. B* **37**, 27 (1980).
- 5) A. Callenas, L.I. Johansson, A.N. Christensen, K. Schwarz and J. Redinger: *Phys. Rev. B* **27**, 5934 (1983).
- 6) J.H. Weaver, A.M. Bradshaw, J.F. Van der Veen, F.J. Himpsel, D.E. Eastman and C. Politis: *Phys. Rev. B* **22**, 4921 (1980).
- 7) B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulous and L.L. Boyer: *Phys. Rev. B* **22**, 1946 (1980).
- 8) P. Blaha and K. Schwarz: *Int. J. Quantum Chem.* **23** 1535 (1983).
- 9) A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 579 (1976).
- 10) K. Bachman and W.S. Williams: *J. Appl. Phys.* **42**, 4406 (1971).
- 11) L.H. Bennett, J.R. Cuthill, A.J. McAlister, N.E. Erickson and R.E. Watson: *Science* **184**, 563 (1974).
- 12) R.J. Colton, Jan-Tsyu J. Huang and J.W. Rabalais: *Chem. Phys. Letters* **34**, 337 (1975).
- 13) *Electrons at the Fermi Surface* -, ed. by M. Springford, Cambridge University Press, Cambridge (1980).
- 14) L. Onsager: *Phil. Mag.* **43**, 1006 (1952).
- 15) G.N. Kamm: *J. Appl. Phys.* **49**, 5951 (1979).
- 16) I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue and I. Yasumori: *J. Catal.* **59**, 472 (1979).
- 17) P.N. Ross, Jr., and P. Stonehart: *J. Catal.* **48**, 42 (1977).
- 18) J. Leciejewicz: *Acta Cryst.* **14**, 200 (1961).
- 19) 石沢芳夫, 田中高穂: *固体物理*, **16**, 103 (1981).
- 20) Y. Ishizawa and T. Tanaka: *Solid State Commun.* **51** 743 (1984).
- 21) R. Fletcher: *Can. J. Phys.* **60**, 679 (1982).
- 22) A.V. Tsvyashchenko, S.V. Popova and E.S. Alekseev: *Phys. Status Solidi (b)* **100**, 99 (1980).
- 23) T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** 6671 (1980).
- 24) T. Tanaka, Y. Ishizawa, E. Bannai and S. Kawai: *Solid State Commun.* **26**, 879 (1978).
- 25) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann: *Bull. Am. Phys. Soc.* **29**, 392 (1984).
- 26) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **30** 1731 (1984).

4. 表面物性に関する研究

4.1 はじめに

電子放出現象にとって最っとも重要な物理量である仕事関数は、固体表面の微視的な変化に極めて敏感な性質をもっている。このため電子放出と表面物体に関する研究の歴史は古い。60年前にラングミュアは電子放現象を強力な武器に固体表面で起る化学反応の素過程を次々に明らかにし、今日表面科学で使用されている多くの概念を築きあげ、表面科学の第1次革命を起した¹⁾。その後、この分野は、真空管の主役の時代の中心テーマとなり、また多くの触媒化学の基礎となって発展した。酸化物陰極やトリタンが電子放出材料として開発され、その表面構造が多くの実験事実から議論された。更に、この過程で Wigner や Bardeen による仕事関数の理論が展開され、ナトリウム金属の仕事関数が第1原理に基づいて説明された²⁾。膨大な電子放出材料の研究にもかかわらず、この時代では、固体表面での微視的描像を基礎に研究を進めることには困難があり、真空管が半導体にとって変わられるとともに、これらの研究は衰退していった。

表面科学の第2革命が起ったのは、ここ10年である。半導体工業の発展による薄膜化技術、微細加工技術が表面科学の発展を促し、真空技術の発達により“清浄表面”の実験が再現性よく行なわれるようになると、固体表面の微視的な状態（組成、電子構造、原子構造）を調べる新しい分光学的手法が次々に開発された。例えば、固体表面の最外層の組成を調らべるオージェ電子分光、X線電子分光、原子配列を観察する電子回折や高速・低速のイオン散乱、特に定量的に原子位置を決める直衝突イオン散乱法、又電子状態の情報をえる紫外線光電子分光…等である³⁾。表面科学の第1革命を熱力学の完成に例えると、最近起った第2の革命は統計力学の出現に対応する。このため、ラングミュアの発見した多くの表面現象が、原子・分子的な視野からの直接的実験結果に基づき議論されており、現象論から精密科学の域に表面科

学も入りつつある。更に、これらの実験手段の発展は理論的研究の発展を促し、表面に局在した電子の状態を計算する手法が次々と開発され、Lang と Kohn について単体金属の仕事関数も計算されるようになってきた⁴⁾。

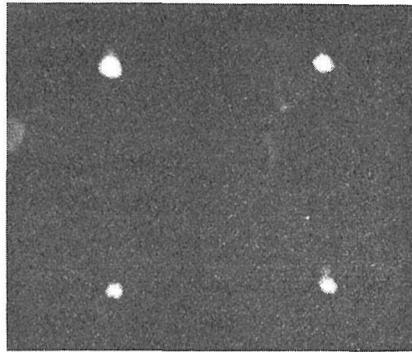
一方電子放出材料の研究も電子集積回路の微細可工技術や計測技術の要請によって再度新たな観点から取りあげられた。即ちマイクロプローブとしての高輝度 ($10^6 \text{A/cm}^2 \text{str.}$ 以上の輝度) 電子放出源の開発である。熱電子源については、 LaB_6 単結晶電子源が、多くの表面研究の結果実現し^{5),6)}、現在ではサブミクロン領域の微細加工に広く使用されている。最近になると更に1~2桁高い輝度をもつ炭化物電界放出電子源の開発が強く期待されている。

電界電子放射は、高輝度・点光源・長寿命・可干渉性やエネルギー幅が狭いことなど、マイクロ・プローブとしての電子ビーム源として理想に近い性質をもっているが、最大の欠点は電子ビームの安定性にある。このビームの変動の原因は放出表面に吸着した原子・分子の運動によって引き起こされる仕事関数変化である。この章では遷移金属炭化物の中でも TiC 単結晶の幾つかの代表的な結晶面に的を絞り、表面組成、表面原子構造、電子状態、酸素や水素との反応について仕事関数との関連で議論することにする。

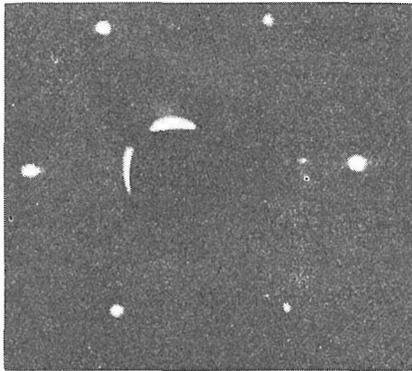
4.2 TiC の表面原子構造と安定性

4.2.1 低速電子線回折法 (LEED)。

単結晶表面の原子配列の周期性やファセット構造を調らべるためには LEED が手軽で最も有力な方法である。TiC 単結晶の代表的な結晶面を切り出し、超高真空中での加熱により清浄面を作り、LEED によって観測した。図1(A), (B), (C) に代表的な回折パターンを示す。(100) 面及び(111) 面は単純な 1×1 原子構造の回折パターンであるが、(110) 面の回折パターンには 1×1 構造の基本格子とは別に、 $[1\bar{1}0]$ 方向にストリークをひいた多くの回折斑点が出現する。これらの回



(A) (100),



(B) (111),



(C) (110).

図1 典型的な TiC 清浄表面の LEED パターン.

折斑点の性質は表面にファセット構造が形成されていることを示している. 図2に逆格子空間内の回折斑点の位置を示した. 各回折斑点は, エネルギー (即ち電子の波長) を変えた時, 表面垂直の [110] 方向に伸びる逆格子ロッド上を動くのではなく, 表面に対して傾いている [310] や [130] 方向に伸びた逆格子ロッド上を移動する. このことは, 実空間では巨視的に(110)面でも, 微視的には

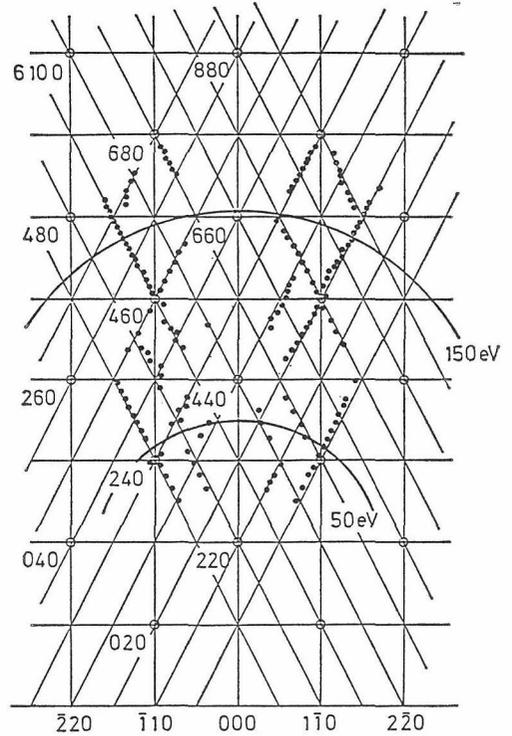
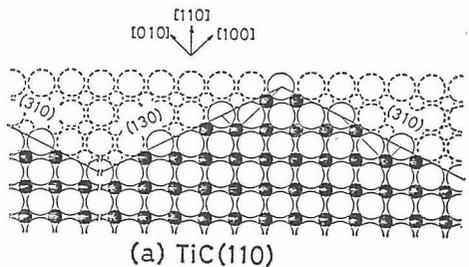


図2 (110) 面の逆格子空間.

微小な [310] 面や [130] 面からなるファセット構造が表面に形成されていることを示す. この回折斑点のストリークが微小面に原因すると考えると, 各 {310} 面の大きさは数原子間隔 (~20 Å) に相当する. また [110] 方向の逆格子ロッド上を動く回折斑点が存在していない. これは (110) 表面は, ほとんど総て微小な {310} 面で覆われていることを示している (図3). これらのファセット構造は, 試料の清浄化のために行なう超高真空内での 1,600°C の加熱処理によって生ずる. 同様なファセット構造の発生が (210) 面でも起こる. 巨視的な (210) 面は, 微小な {410} 面によって覆われることになる.



(a) TiC(110)

図3 (110) 表面の実空間のモデル.

このような加熱処理による各結晶面の変化は、実際に TiC を電界電子放出材料として使用する際にチップ先端（電子を放出する領域）の形状変化を生み、放出電流の異方性（エミッション・パターン）を決めるために、のち程、詳しく議論することにする。

固体表面は結晶の端であり、微視的にみれば端の原子の化学結合は片側（真空側）は存在していないため固体内部の原子の結合とは著しく異なる。今室温で固体の物質を考えると、この物質は結晶を構成することによって自由エネルギーを下げているのであるから、この構造の崩れている固体表面の自由エネルギーは固体内部よりも高くなる。この増加分が表面自由エネルギー（表面張力）である。この表面自由エネルギーは表面原子の切れた化学結合によって生ずる原子の移動、電子状態の変化、表面原子振動の変化を含めた複雑な量であり、表面の原子配列を直接反映した物理量である。

今、外部から物質が来ない条件（即ち超高真空の条件）で物質を高温に加熱すると蒸発や表面の原子拡散という物質移動が生じ、全系の自由エネルギー（固体内部は変化しないとすると表面自由エネルギー）を下げる方向に表面構造が変化する。これがファセット構造の形成機構である。

次に簡単な表面モデルを使って表面エネルギーを求め、TiC の各表面の安定性について議論することにする。表面エネルギーの異方性の計算には、Herring によって提案された Broken Bond モデルがある⁷⁾。このモデルでは表面最外層の原子の緩和現象を総べて無視して、固体表面で切れた化学結合のエネルギー増加分を表面エネルギーとして見積る。この方法は極めて単純であるにもかかわらず、多くの物質の表面エネルギーの異方性を説明するし、また共有結合の場合には化学結合が局在しているので、このモデルの近似が良くなるために、定量的にもより一致を示す⁸⁾。

単位ベクトルの方向に垂直な結晶面の表面エネルギー γ_n は、Broken Bond モデルによって次の式で与えられる。

$$\gamma_m = \sum_{ib} \epsilon_{ib} f_{ib} |\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}| / b \quad \dots\dots(1)$$

ここで \mathbf{b} は化学結合の方向を示すベクトルで、 f_b は \mathbf{b} 方向の化学結合が切れる時の最大密度で、

ϵ_b は \mathbf{b} 方向の結合が切れたために生ずるエネルギー増加分である。 $|\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}| / b$ は任意の結晶面を考えた時に、切る \mathbf{b} 方向の結合の数の面積補正係数である。

TiC を含む岩塩構造をもつ炭化物の凝集エネルギーの大半は遷移金属と炭素の共有結合である。Ti-Ti 原子間の金属結合は弱いが存在しているけれど、炭素間の結合はほとんど存在していない。ここでは、Ti-C 間の結合エネルギーの増加分を ϵ_1 または Ti-Ti 結合のエネルギーの増加分を ϵ_2 とすると、代表面な結晶面の表面エネルギーの表式は、(4.1) 式より次の様になる。

$$\left. \begin{aligned} \gamma(100) &= \frac{4\epsilon_1}{a^2} \cdot \left(1 + 2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) \\ \gamma(110) &= \frac{4\epsilon_1}{a^2} \left(\sqrt{2} + 2\sqrt{2} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) \\ \gamma(111) &= \frac{4\epsilon_1}{a^2} \left(\sqrt{3} + \sqrt{3} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) \\ \gamma(210) &= \frac{4\epsilon_1}{a^2} \left(\frac{3}{\sqrt{5}} + \sqrt{5} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) \\ \gamma(310) &= \frac{4\epsilon_1}{a^2} \left(\frac{4}{\sqrt{10}} + \sqrt{10} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) \\ \gamma(410) &= \frac{4\epsilon_1}{a^2} \left(\frac{5}{\sqrt{17}} + \sqrt{17} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) \end{aligned} \right\} \dots\dots(2)$$

ここでは a は TiC の格子定数。

図4に横軸を ϵ_2/ϵ_1 で、縦軸に各結晶面の表面

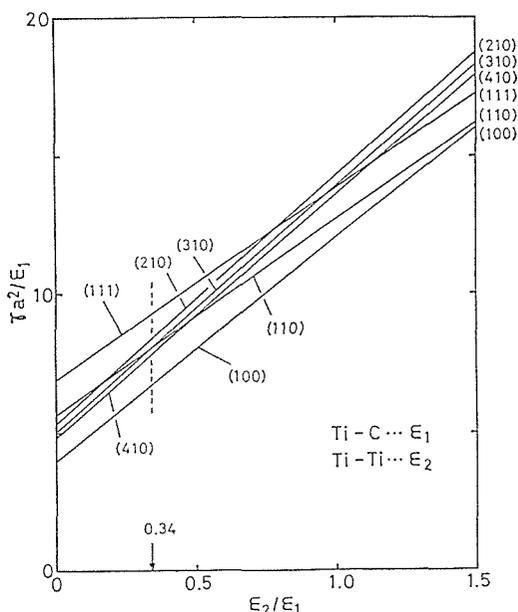


図4 ϵ_2/ϵ_1 の関数としての各結晶面の表面エネルギー。

エネルギーを示した。図4で ϵ_2/ϵ_1 が小さい領域(即ち, TiC の結合が凝集力の大半を占める領域)では, (100) 面の表面エネルギーが最も低く, 最っとも安定な面となる。

前述の実験事実によれば, (110) 面には (310) 面からなるファセット構造が生ずる。このことは, 少なくとも (410) 面の表面エネルギーが (110) 面の表面エネルギーよりも低い事を意味する。即ち図4から $\epsilon_2/\epsilon_1 \ll 0.34$ の領域であることを示している。更にファセット構造形成のための表面積の増加分を補正すると, $\epsilon_2/\epsilon_1 \ll 0.3$ が満たされねばならない。これは, Ti-Ti の結合エネルギーが Ti-C の結合エネルギーの少なくとも3割以下であることを示しており, 電子状態を示すエネルギー・バンド計算の結論とも定性的に一致している⁹⁾。

この条件下での表面エネルギーの大きさは次の様になる。

$$\begin{aligned} \gamma(100) < \gamma(410) < \gamma(310) \dots\dots \\ < \gamma(210) < \gamma(110) < \gamma(111) \dots\dots(3) \end{aligned}$$

(210) と (110) 面はファセット構造を作ることにより表面エネルギーを下げる。しかし (111) 面については, LEED パターンは 1×1 構造を示し, ファセット構造を形成している。一方 Broken Bond モデルでは (3) 式にみられるように (111) 面の表面エネルギーは他の面に比較して大きく, このままでは (111) 面は不安定となる。このことは (111) 面は電子状態の再配列によって表面エネルギーを下げると思えざるをえなくなる。

岩塩型の (111) 面は極性をもった表面である。このため, (3) 式以外にも表面電荷の中性の破れによっても表面は不安定になる。アルカリハライドや MgO などのイオン結合の強い物質では, (111) 面は極めて特殊な準安定の条件でのみ存在するだけである。TiC の場合, Ti-Ti の結合が (111) 面で強化されれば, (111) 面は FCC 金属の最充填面になるので, 安定化する可能性をもつ。一方炭素面が表面最外層の場合には, C-C 結合ができないので安定化することができない。これが次節で示すように, Ti(111) 面の最外原子層は Ti 原子層となる1つの理由であろう。この (111) 面の特殊性は, このち述べるように仕事関数の異方性にも, 電子状態にも現われてくる。

以上 TiC の各結晶面の安定性は Ti-C 結合が

表面で切れていることで大半は理解でき, (111) 面については Ti-Ti 結合の強化によって安定していると考えられる。

TiC 単結晶エミッタの先端には, (100) 面と (111) 面が発達し, (100) 面と (111) 面で囲まれたファセットが形成され, このピラミッド状の形状によって電界電子放出のエミッション・パターンが決まる。

4.2.2 角度分解型X線光電子分光法 (ARXPS)

X 線光電子分光の角度変化を測定すると, 実効的な脱出深さが増えるために表面組成の深さ方向の変化に関する情報をえることができる。例えば 1 KeV のエネルギーをもった光電子が表面垂直方向に脱出できる深さは $\sim 15 \text{ \AA}$ 程度であるが, 垂直方向から60度傾むくと $\sim 7.5 \text{ \AA}$, 更に80度では $\sim 2.6 \text{ \AA}$ となり, 表面最外層付近のみの情報に限られることになる。ここでは, この性質を利用して TiC 単結晶の各結晶面の表面組成について調べてみることにする。X 線は MgK α 線を使用し, 試料表面上方から45度の方向から照射した。

図5は (100) 面上で検出器を表面に対して垂直方向から表面に平行方向まで (011) 面内で回転し測定した結果である。Ti2p 準位のピーク強度と C_{1s} のピーク強度の比, また Ti3p/C_{1s} のピーク強度比を放出角に対して示した。光電子の回折現象によるピークや谷がみられるが, これを無視すると, Ti/C の比が角度によらずほぼ一定であり,

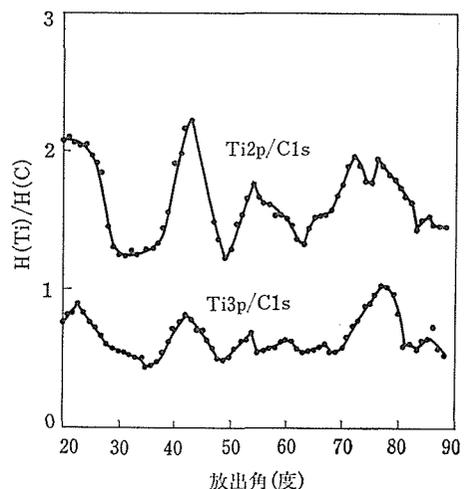


図5 放出角を変えた時の Ti_{2p} と C_{1s} の XPS ピークの強度比, (100) 面

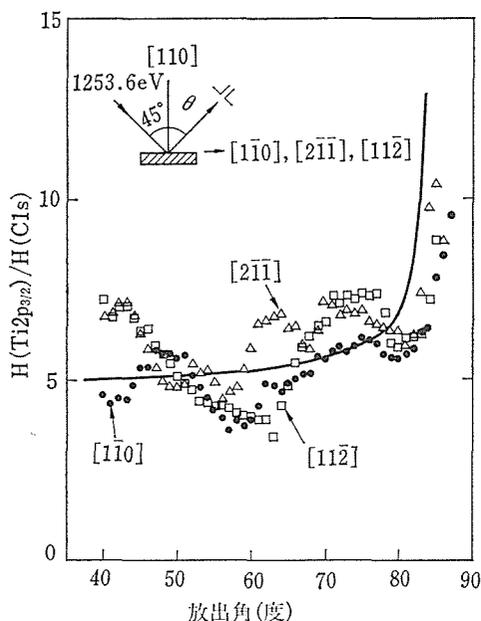


図6 (111)面の Ti_{2p} と C_{1s} ピークの強度比の放出角変化。

放出角に余り依存していないことが分かる。このことは表面から $\sim 7.5 \text{ \AA}$ 内のTiと炭素の化学組成が表面最外層の化学組成とほとんど違ってないことを示している。

即ち(100)面は中性面であるが、最外層にTiと炭素もほぼ同程度存在していることを意味している。

一方、反対にTiC(111)面は極性面である。 Ti_{2p} と C_{1s} のピーク強度比の測定結果が図6に示されている。強度は高角側で増加している。このことは最外層がTi原子層であることを示唆する。事実、図6の実線はTi原子層が最外層となる表面のモデル計算の結果を示しているが、回折効果に

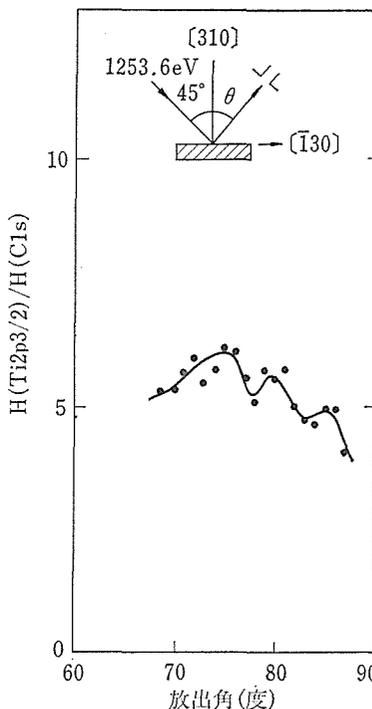


図7 (310)面の Ti_{2p} と C_{1s} の強度比の放出角変化。

よる起伏を除くと全体の強度比の変化をよく説明している。同じ結論はイオン散乱法を用いた実験からも導びかれている。図7は中性面の[310]面の測定結果であり、(100)面と同様に、強度は高角側でも立ち上ることなく、ほぼ一定となっている。

LEEDパターンとARXPSのからの結論が図8に示した。(310)面は(100)のテラスをもった階段状の構造である。

更に詳細な原子間隔に関する議論や炭素原子の欠陥の検出については、次章で取扱うことにす

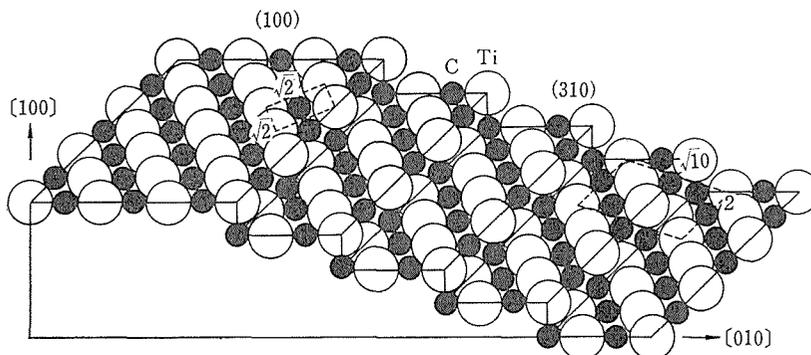


図8 LEED及びARXPSの結果より推察される(310)面の表面モデル。

表1 各結晶面の原子構造と仕事関数

	LEED	ARXPS	Φ (eV)
(100)	1×1	中性面	3.8±0.1
(111)	1×1	極性面(Ti)	4.7
(110)	ファセット	中性面	3.7
(210)	ファセット	中性面	3.7
(310)	1×1	中性面	3.7

る。LEED, ARXPS により明らかになった各結晶面の結果を表1に整理した。

4.3 仕事関数とその異方性

電子放出現象を支配する最も重要な物質パラメータは仕事関数である。炭化物からの電界電子放出のエミッション・パターンや電流の安定性を議論するうえで、最も重要な物理量でもある。今まで知られている仕事関数の測定法は幾つかあるが各々一長一短の特徴をもっている。ここで使用した測定法はHeの放電によって発生する真空紫外光(21.8 eV)による光電子スペクトルを測定し、フェルミ準位から真空準位までを求める方法である。この方法の特徴はスペクトルの1回の測定によって仕事関数の絶対値が決まることである。欠点は精度がやや悪い(±0.1 eV)ことはあるが、多くの試料を再現性よく測定する意味からは有効な方法である。

TiCの各結晶面の清浄面の測定結果を表1に示した。明らかに2つの特徴がある。

- (1) (111)面を除く、中性面の仕事関数は実験誤差内で一致している。
- (2) (111)面の極性面の仕事関数は4.7 eVと高い。

この測定値は、試料を変えても再現性がある。次にこれらの特徴について考察してみることにする。

一般に仕事関数の値は、固体の凝集エネルギーと同様に複雑な物理量である。まず第1に金属内の電子の多体効果である交換・相関相互作用が重要であること。第2に更に固体表面という不均一系の問題を解く必要があることによる。この理由のため簡単なジェリウム・モデル(電子核の電荷をつぶしてジェリウム状にしたモデル)でも多くの計算時間を必要とする。第3に表面の原子再配列や電子再配列等微視的な変化に敏感なため、

表面の正確な原子構造・電子状態が分かって始めて計算が可能となる。ここではLangとKohnによって単体金属に展開された理論をTiCに適用する。この理論はジェリウムモデルに基づいており⁴⁾、物質を特徴づけるパラメータは電子密度のみである。この電子密度は折々原子単位での平均電子間隔(r_s)で指定されるので r_s パラメータと呼ばれている。

TiCの r_s を計算するために単位胞当たり6個の価電子を考える。ここで C_{2s} 軌道の2個の電子は価電子帯を形成するのに寄与していないために除いた。このモデルによりTiCの r_s パラメータを計算すると $r_s=1.76$ となり、Lang-Kohnの理論によれば仕事関数は3.9 eVとなる。この値は表1に示した中性面の測定値(3.7~3.8 eV)とよく一致している。更にTiCの r_s パラメータはTaやNb金属の r_s の値に近いが、これらの仕事関数も4.1 eV(Ta)や3.99 eV(Nb)とTiC中性面の仕事関数に近い値である。このことは、表面近傍の電子雲の作る表面双極子の大きさが、NbやTa金属に似ていることを示唆している。

次に仕事関数の異方性について考えてみよう。一般に仕事関数(Φ)は次式で与えられる。

$$\Phi = \bar{\mu} - \Delta\phi \quad \dots\dots(4)$$

ここで μ は電子の化学ポテンシャルで、電子の多体効果である交換・相関相互作用を含む。この値は固体内部の電子状態によってのみ決まる。 $\Delta\phi$ は表面双極子が作る表面ポテンシャル障壁であり、この値は表面の微視的な変化によって敏感に変わる。このため仕事関数の異方性は $\Delta\phi$ の異方性に原因することになる。

まず中性面について考えてみよう。図8に示すようにTiC(100)表面はTiと炭素列が交互に並んでいる。TiとC間の電荷移動が、0.1~0.2個金属原子から炭素にあることがバンド計算から知られているが⁹⁾、TiとCは表面最外層でほぼ同一平面内に存在しているので、仕事関数への寄与は少ない。(310)面と(100)面の相違は、図8で描かれているように3個の単位胞ごとにステップが(310)面上には存在することである。仕事関数の異方性が(100)、(110)、(210)、(310)でみられないことは、このステップの存在によって仕事関数に変化しないことを意味している。このステップ当りの表面双極子の値を他の物質と比較すると表

表2 ステップの双極子モーメント

	1ステップの格子定数当りの 双極子モーメント(Debye)	γ 値 (mJ/mole-deg ²)
Pt	0.52—0.63	6.7
W	0.29—0.37	1.3
Au	0.20—0.27	0.74
TiC	<0.02	0.51—1.02

2の様になる。ステップ構造の双極子モーメントについては、Smoluchowskiの“Smoothing effect”は定性的な説明を与えるが¹⁰⁾、定量的な理論的な議論は極端に困難になる。KesmodelとFalicovは端の原子のd波動関数を調べ、電子の浸み出しがフェルミ準位でのd電子の状態密度と強い相関があることを見だした¹¹⁾。これによって、表2に示すように、Ptの双極子モーメントがWやAuよりも大きいことを説明した。

表2には、低温の電子比熱測定から求めた γ 値(フェルミ準位の状態密度に比例する)を示した。Pt, W, Auで双極子モーメントと γ 値の間に強い相関があることが分かる。

TiCでは、Tiのd波動関数と炭素のp波動関数の混成によって生ずる結合エネルギー・バンドに電子が丁度充足する。このためフェルミ準位は結合・反結合エネルギー・バンドの作る2つの状態密度の高い山の谷間に位置し、そのために γ 値が小さくなり、また従って電子の浸み出しが少ないために仕事関数の異方性が小さくなると理解される。

一方、中性面に比較して(111)面の高い仕事関数は表面に大きな双極子モーメントが存在することを示す。これは極性面に生ずる補正電荷によるものであろう。前節で議論したように、極性面上の表面電荷はそのままでは不安定なので、電荷を再配列して安定化する¹²⁾。この再配列としては、ファセット構造の形成や表面局在電子状態の形成が知られている。(111)面にはファセット構造は発生せず電子状態の変化によって大きな電場をうち消す。これが補正電荷である。この補正電荷(σ_c)はTiC(111)面のクラスター計算によって次の式で表現される¹²⁾。

$$\sigma_c = 0.51 \sigma_b \quad \dots\dots(5)$$

ここで σ_b は陽イオンから陰イオンへ移動する電荷で、XPSのエネルギーシフトから0.18e—0.25eと計算されているので σ_b として $\sim 0.1e$ が最外

層の更に外側に位置する。この補正電荷の作る双極子が仕事関数を高くするように働らくので、これが(111)面の高い仕事関数の原因となると考えられる。以上の仕事関数の異方性の結果はTiCチップからのエミッション・パターンを解釈する際に使用される。

4.4 気体の吸着特性^{13)~17)}

4.4.1 各結晶面への酸素吸着

電界放出型の電子銃の最大の弱点は放出する電子ビームが不安定なことである。十分に良い真空での電子ビームの変化の原因は放出面への残留気体の吸着である。一般に放出面に水、COや酸素等が吸着すると仕事関数が増加し、放出電流は減少する。また吸着した原子が面上を熱的に移動すると局所的に仕事関数が増加し雑音を発生する。放出電流のドリフトや変動を生じない放出面とは、吸着が起らないか、起っても仕事関数変化が極端に小さい性質が必要となる。安定な電子源を実現するためには、真空条件を向上させて吸着速度を遅くすることと、他方では材料開発によって電流変動を軽減させる必要がある。この節ではTiCの各表面に最も活性な気体である酸素を吸着させ、吸着による変化をXPSの酸素ピーク強度の変化と仕事関数変化について調べた。

図9~13にTiC(100), (111), (110), (210), 及び(310)面の結果を示す。各図表の横軸は酸素露出量を示した。対数目盛りでラングミュア(1L=10⁻⁶Torr·sec)単位である。酸素のO_{1s}のXPS強度と仕事関数変化を縦軸で示した。これらのデータには次の特徴が存在す...

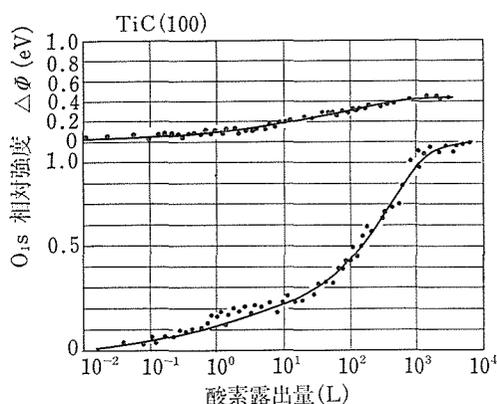


図9 TiC(100)面の酸素吸着特性。

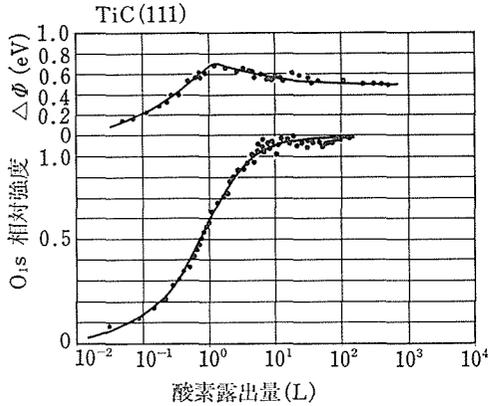


図10 TiC (111) 面の酸素吸着特性.

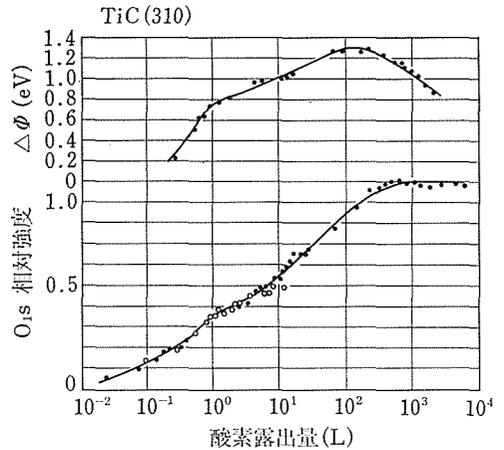


図13 TiC (310) 面の酸素吸着特性.

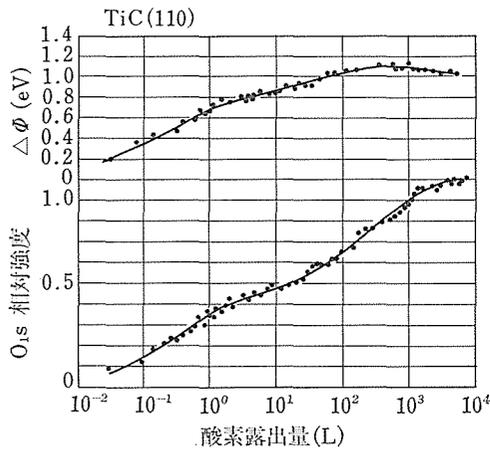


図11 TiC (110) 面の酸素吸着特性.

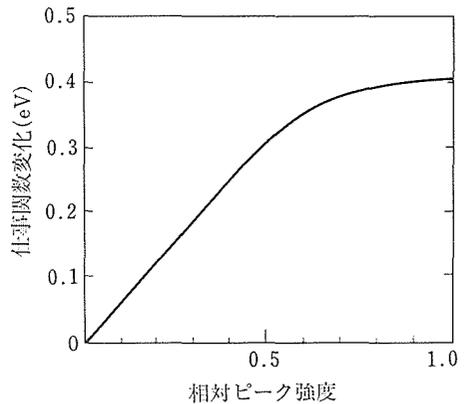


図14 (100) 面の酸素吸着量に対する仕事関数変化量.

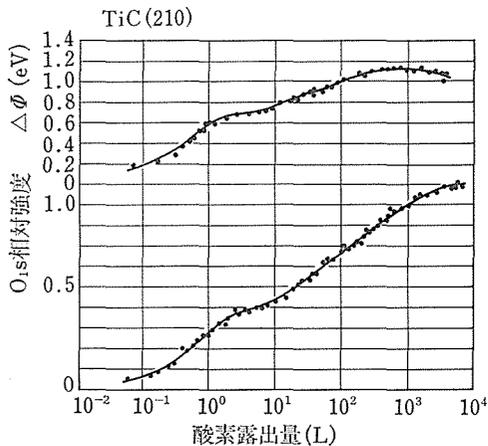


図12 TiC (210) 面の酸素吸着特性.

- (1) (111) 面は特異で、他の面に比較すると吸着速度が早く、仕事関数変化も大きくまた仕事関数値に極大が存在している。
- (2) (100) 面への吸着速度は遅く、また仕事関

数変化も極端に少ない (~ 0.4 eV).

- (3) その他の面には、微視的なステップが存在し、酸素の吸着速度や仕事関数の変化に変曲点がみられる。飽和吸着になる露出量は(100)面と同じように 10^3 L であるが、最初吸着速度は(111)面と同様に早い。これはステップ上の原子吸着位置と、テラス上の吸着位置と2種類あるためであり、化学的に活性なステップ位置には早い速度にて酸素が吸着し、テラス面へは(100)面への吸着と同様に遅い。次に(100)面と(111)面について更に詳しく検討することにする。

4.4.2 (100) 面への酸素吸着

図14に O_{1s} XPS 強度の関数として仕事関数変化を示した。XPS のピーク強度は飽和吸着時の値で正規化した。吸着の初期には直線的に仕事関数は増加し、0.7 以上にて飽和する。今飽和吸着量

を1単原子層であると仮定すると、この初期吸着の時の吸着原子1個当り誘起する双極子モーメントの値が0.17 Debye と計算される。この誘起された双極子モーメント値は Ag(110) や W(210) の上に吸着した酸素原子の値 (1.9 D が Ag で 1.7 D が W) に比較して非常に小さい。今これらの酸素の結合と誘起双極子モーメント間について調べてみる。Pauling によれば共有結合内のイオン結合の割合は、結合の構成原子の電気陰性度の差でもって記述される¹⁸⁾。

$$100\{1 - \exp[-(X - X_0)^2/4]\} \quad \dots\dots(6)$$

ここで X と X₀ は基板原子と酸素原子の電気陰性度である表3に幾つかの金属上に吸着した酸素原子の双極子モーメントを示した。結合のイオン性との間に相関がみられる。TiC (100) 面上の酸素の双極子モーメントの大きさ 0.17 D からすると、吸着酸素は Ti でなく炭素上に存在すると考えられる。もし仮りに、Ti 原子上に吸着しているとすると、結合のイオン性から、もっと大きな双極子モーメントが期待されるからである。

図9から酸素の吸着確率を計算してみると、最初 10⁻² 程度の確率が、吸着量の増加とともに急激に減少し、0.7単原子層では 10⁻⁵ になる。この急激な吸着確率の減少は Ag や Cu への酸素吸着でも観察され、TaC 上への H₂ や CO でもみられる¹⁹⁾。同じような傾向が WC 上の酸素吸着でもみられ²⁰⁾、炭化物面共通の特徴になっている。

Hayward と Trapnell は金属表面への吸着活性を指標に活性度に応じて上から A~F まで6種類に金属を分類した²¹⁾。最も活性なグループ (A と B) は遷移金属に限られており、一部の d 軌道が占まり、残りの d 軌道はあいている金属である。他のグループ (C から F) は d 軌道が完全に占有されている不活性な金属である。Ti 金属は A のグループに属するが、TiC(100) 面は水素や窒素が吸着しないので、この分類では不活性金属のグループ (C から F) に属することになる。この

表3 酸素吸着に関与する化学結合中のイオン結合の割合と双極子モーメント¹²⁾

	C	Ti	Ag	W	Fe
電気陰性度	2.5	1.5	1.9	1.7	1.8
イオン結合の割合	22%	63	47	56	51
双極子モーメント	0.11		0.54	0.49	0.52

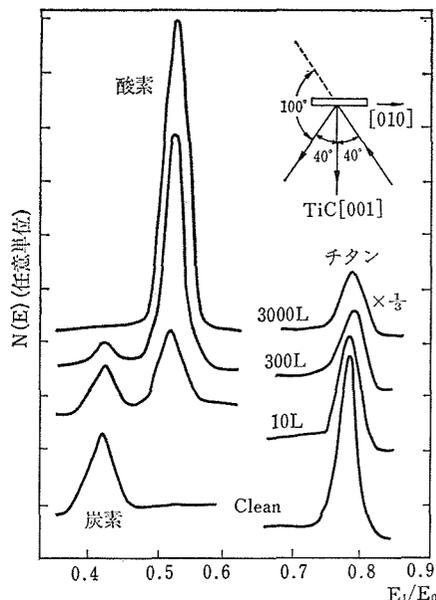


図15 酸素吸着による ISS スペクトルの変化。

ことは、酸素吸着に対しても Ti の d 電子の寄与が少なかったことや、吸着が炭素原子に選択的に起っていることとよく対応している。

更に吸着酸素の状態を明らかにするためにイオン散乱法 (ISS) にて吸着過程を調べた。図15に酸素吸着にともなう ISS スペクトルの変化を示してある。

酸素への露出量の増加に従って、酸素の ISS ピーク強度が増加し、逆に Ti と炭素の強度は減少する。そして、3000 L の飽和吸着の状態では、炭素ピークは完全に消失する。このことは、炭素原子位置への酸素の選択的吸着により生ずるシャドウイング効果として理解される。

図16は同じ散乱条件で、試料の方位角を変えた時の清浄表面と飽和吸着面の各 ISS ピーク強度の変化を示している。清浄面での Ti 強度は、Ti 原子の連なって並んでいる [110] 方向でやや大きくなるが、この傾向は吸着により強く強調される。図のなかで、比較のために酸素吸着面の Ti 強度は2倍に拡大されている。酸素吸着により Ti 強度は減少するが、特に [010] 方向の減少が著しい。表面状態も散乱条件も同じ場合、イオン生存率はあまり方位角によらないと考えられるので、この変化は [010] 方向から見た時に、チタン原子が吸着原子によって隠されてしまうことを意味す

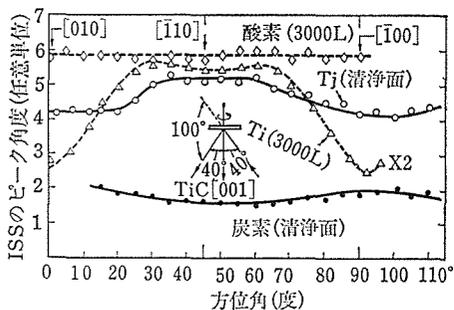


図16 清浄面と酸素吸着面の各ISSピーク強度の方位角依存性.

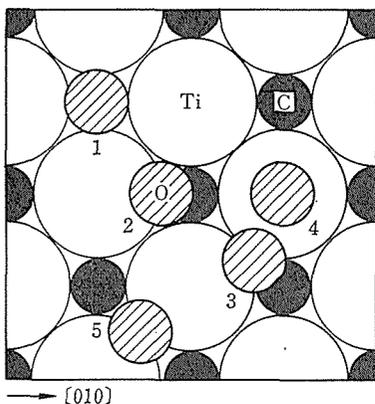


図17 酸素の吸着位置のモデル.

る. 図17に示したように NaCl 型結晶構造の TiC(001) 表面では, Ti 原子の [010] 方位の隣には炭素原子が存在しており, この炭素原子上に酸素原子が吸着すると考えられる. すなわち, 図17の番号 4, 5 の吸着位置では, Ti 強度の方位角依存性を説明できず, したがって LEED パターンの変化を考慮すると, 炭素上の幾つかの場所(番号 1, 2, 3) にランダムに酸素原子は吸着していると思われる.

飽和吸着の酸素ピーク強度は, ほとんど方位角依存していない(図16). このことはイオン生存率

の方位角依存性が少ないことと, 吸着酸素が TiC 表面最外層の外側に存在していることを示している. この点は酸素吸着に伴う仕事関数変化を議論するうえで重要である. たとえば, 同様に低い仕事関数変化を示す銀の (110) 面の場合, 吸着酸素は最外層の銀原子の格子の間に部分的に侵入することが, ISS で確認されている²²⁾. そのため誘起される双極子モーメントは大きいけれども, 表面に垂直方向から傾いているために, 仕事関数に及ぼす影響が少なくなり, 結果として小さい仕事関数変化を示すことになる. 一方, TiC(001) 面の小さい仕事関数変化は, 酸素の選択的吸着とそれにより生ずる比較的小さい電気双極子モーメントに原因する.

同様な炭素原子への酸素の選択的吸着は, 約60年も以前にラングミュアーにより炭化した W 表面からの熱電子放射実験でも示唆されている¹⁾では, なぜ単体の Ti や W 金属は, グラファイトに比較して種々の気体との反応に高い活性を示すにもかかわらず, TiC(001) 面や WC 表面では, 炭素原子への選択的吸着が起こるのであろうか? この疑問に対する明確な解答は, 現在得られてはいないが, 答の糸口と思われる議論が, TiC のクラスターを使ったエネルギー計算の中に見出される²³⁾. すなわち, 遷移金属炭化物内では, 金属原子と炭素原子間の強い共有結合のために, 原子状態では高いエネルギー状態にあった金属原子の d 軌道が, フェルミ準位以下に引き下げられている. 一方, 部分的に結合の切れている表面では, 固体内部に比較し金属の d 軌道の一部が炭素の p 軌道に比べ高いエネルギー状態となり, その状態密度の中心がフェルミ準位よりも高い所まであがる. このため表面では, 固体内部よりも更に炭素の p 軌道に電子が集まり, 酸素を吸着しやすい傾向を生じていると考えられる. しかし, この電子構造

表4 XPS と ISS のピーク強度

	XPS			ISS		
	炭素	酸素	チタン	炭素	酸素	チタン
清浄表面	1	0	1.35	1	0	3
酸素飽和吸着面	0.75	0.73	0.94	0	4	1
水飽和吸着面	0.77	0.68	1.00	0	2	0.8

吸着による XPS と ISS ピーク強度の変化. 各ピーク強度は, 清浄表面の炭素強度で規格化されている. XPS の測定は放射角 60° で行ない, ISS は散乱角 100°, 入射角 50° で測定した.

を支持する実験的確認は得られていない。

より深い表面領域 ($\sim 10\text{\AA}$) の情報をもたらす XPS のデータと ISS の結果を考え合わせるにより、更に興味深い情報を得ることができる。表4は、TiC(001) 面に酸素と水を別々に飽和吸着させた時の ISS と XPS 強度変化を示したものである。各ピーク強度は、清浄面の炭素ピークで規格化されている。炭素の ISS ピークの変化は、酸素原子と同様に水分子も最外層の炭素原子上に吸着することを示している。次に酸素のピーク強度に注目すると、XPS ピーク強度は、水と酸素の飽和吸着であまり変わらないが、ISS の強度は水の場合、酸素の場合の約半分である。水と酸素吸着で中性化確率があまり変わらないと仮定し、ARUPS のデータが水の非解離吸着を示していることを考え合わせると、水分子は酸素原子を下に水素原子を上側に向けて TiC 表面に吸着していると考えられる。この吸着状態は、分子論的にも酸素原子に不対電子が存在することにより予想されるが、ISS と XPS のデータによって直接示唆されていることは興味深い。

4.4.3 (111) 面への酸素吸着

TiC(111) 面への酸素吸着は図10に示したように、他の結晶面と異って吸着速度が早くまた仕事関数変化も大きい。TiC(111) 面は図18に示すように表面最外層は Ti 原子から構成されており、その電子状態は Ti(0001) と似ていることが UPS の実験から知られている。前節の議論から Ti-O の結合ができれば双極子モーメントが大きくなり、従って仕事関数の大きな変化が説明できる。

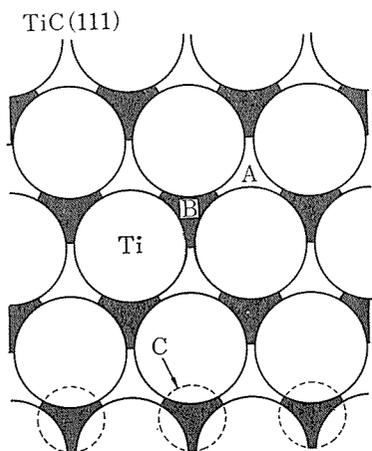


図18 清浄(111)表面モデル。

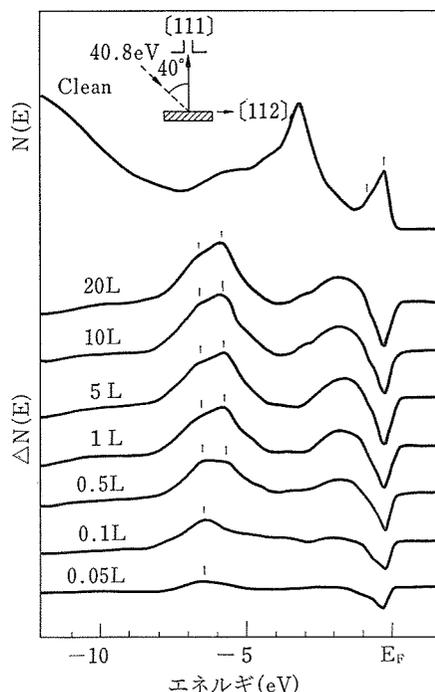


図19 酸素吸着による(111)のUPSスペクトルの変化。

図19は(111)の清浄面と酸素吸着にともなうUPSスペクトルを示している。吸着面についてはスペクトルの変化量を示した。清浄表面のUPSスペクトルにはフェルミ準位近傍に表面に局在した電子状態が存在し、このピークは酸素の初期吸着によって急速に消失する。代って 64 eV と 5.7 eV の位置に O_{2p} 状態に対応するピークが出現する。5.7 eV のピークは 1000 °C の加熱により消え、6.4 eV のピークのみが残る。このことは、2つのUPSピークは1種類の吸着状態にある酸素の2本のエネルギー準位ではなく、2種類の異なる吸着位置が存在していることを示している。この吸着位置はISSではほぼ3回対称の3つのTi原子に囲まれた位置であることが示されている。更に詳しい議論は電子エネルギー損失分光法(EELS)によって、行なうことにする。酸素吸着によってXPSスペクトルの Ti_{3p} に新しいTi-Oの結合による状態が観測される。このピークは(100)面では観測されなかったものである。表5に(100)面との比較をまとめた。炭素原子の密度から考えると(100)面と(111)面は両極端で、炭素原子の多く存在している(100)面は不活性面であるが、炭

表5 TiC(100)と(111)面の違い

	(100)	(111)
表面原子構造	1×1 中性面	1×1 極性面(Ti面)
仕事関数	3.8eV	4.7eV
最初吸着確率(酸素)	~1/1000	~1
表面電子状態	無	有
酸素吸着による 仕事関数変化	0.4eV	0.8eV
水素吸着	不可	可

素原子が最外層に存在していない(111)面は、Ti金属の表面に似た活性な性質を示している。

4.4.4 高エネルギー分解能電子エネルギー損失分光による吸着研究

TiC(111)面への酸素吸着および水素吸着について電子エネルギー損失分光法(EELS)を使用して調べた。図20に酸素の吸着した(111)面のEELSスペクトルを示す。表面に酸素が吸着すると波数588 cm⁻¹と709 cm⁻¹にエネルギー損失ピークが出現する。露出量の増加とともにそれらの強度は増加し、約3Lで飽和する。図20のスペクトルによって次のことが分かる。

- (1) 酸素分子(O₂)の伸縮振動の波数は1556 cm⁻¹であり、観測した振動数はこの値より非常に小さく、従って吸着酸素は分子状態でなく、解離している。
- (2) 吸着量によって2つのピークの波数が変化しない。これは吸着状態が変化していないことを示す。

飽和吸着の表面を1000度で加熱するとLEED

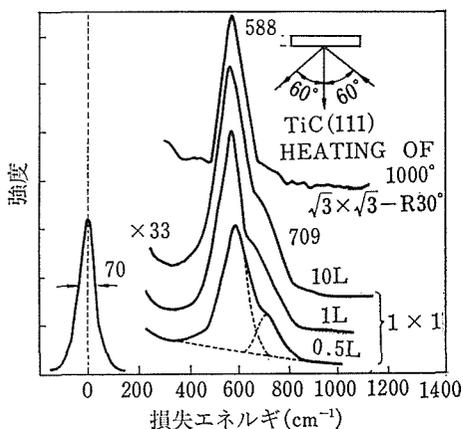


図20 酸素吸着による(111)面のEELSスペクトルの変化。

パターンが1×1構造から $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30度構造に変わる。この時EELSスペクトルの709 cm⁻¹の損失ピークは消え、588 cm⁻¹のピークのみが残る。このことは588 cm⁻¹と709 cm⁻¹の損失ピークは1つの吸着酸素の異なった振動モードでなく2種の異なった酸素の吸着状態に原因することを示す。これは、図19の2つのUPSピークに対応している。即ち709 cm⁻¹の振動モードをもつ吸着酸素は1000℃で脱離するが、588 cm⁻¹の振動モードをもつ酸素は残り $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30度の原子構造を作る。

残った588 cm⁻¹の振動モードのピーク強度は、鏡面反射方向に鋭い山を示す。これはdipole lobeと呼ばれている双極子散乱過程の特徴である²⁴⁾。このため双極子散乱の選択則を適用すると、振動モードがA₁の対称性を持ち、従って吸着位置はC_{2v}又はC_{3v}の対称性をもたなければならないことになる。即ちTiC(111)表面ではOn top siteか、Bridge site (two-fold hollow site)又はThree-fold hollow siteに限られることになる。表6にいろいろな表面に吸着した酸素の振動数(波数)の測定値を示した。一般に吸着原子の振動数は、結合する原子の数が増えると復元力の方向が表面垂直方向から傾くために振動数は減少する。実際、表6でOn-top siteの酸素の振動数は1007 cm⁻¹であるが、Bridge siteで741 cm⁻¹そしてThree-fold hollow siteでは300—600 cm⁻¹と低くなる。TiC(111)面上の吸着酸素の588 cm⁻¹の状態はPt(111)やNi(111)の振動数とよく一致しており、Three-fold siteに吸着しているものと思われる。一方709 cm⁻¹の酸素は振動数からはBridge siteかThree-fold siteか識別

表6 吸着酸素の振動数

面	振動数(cm ⁻¹)	吸着位置
W(100)	1007	On-top
	741	Bridge
	604	Four-fold Hollow
Cu(100)	338	Four-fold Hollow
Pt(111)	580	Three-fold Hollow
Ni(100)	426	
	319	Four-fold Hollow
Ni(111)	588	Three-fold Hollow
TiC(111)	588	Three-fold Hollow
	709	

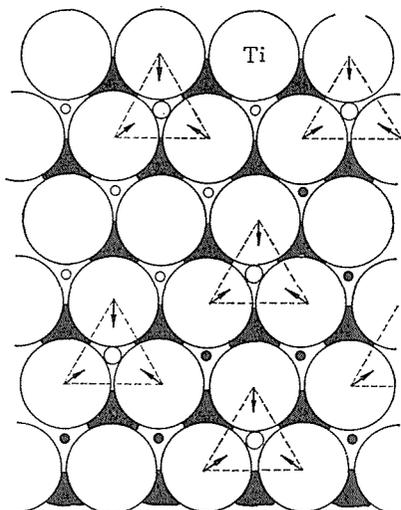


図21 (111) 面上の酸素吸着モデル.

されない。このため5章で述べるようにISSを使用して調べた。結果はすべて Three-fold site に近い位置で、 588 cm^{-1} の振動数をもつ酸素は、 709 cm^{-1} の酸素よりも 0.2 \AA 高い位置にいることが分った。

以上の結果から決められた酸素吸着位置は以下の通りである。まず 588 cm^{-1} の振動数をもつ酸素は図21で示された A の Three fold site である。ここでは TiO 的な結合が生ずるが、このため原子間隔が縮まり、他の空間 (Bで示す) が広くなり、ここに入った酸素は3つの隣接 Ti 原子と結合することができず、少し中心からわずかにずれて2個の Ti 原子と結合する。即ち B サイトの酸素は見かけは Three-fold site に入っているが、Bridge site の結合をしている。この吸着モデルにより、以下のすべての実験事実を説明することができる(図21)。

- 1) 709 cm^{-1} の酸素は振動数が高いにもかかわらず、結合力が弱い。(1000°Cで蒸発する。)
- 2) 709 cm^{-1} の酸素は XPS, UPS のピークの化学シフトから考えると 588 cm^{-1} よりも結合にイオン性大きい。それにもかかわらず、図20で双極子散乱の衝突断面積が小さい。これは、 709 cm^{-1} の振動が、表面垂直方向の振動ではなく、傾むいた振動であると考えられる。
- 3) ISS の結果と矛盾しない。

- 4) 振動数の高低も表6の順となっている。
- 5) 仕事関数の極大もこの2種類の酸素によって説明できる。

次に水素吸着について述べる。超高真空中に TiC(111) 面を放置すると水素と CO が吸着するが、XPS や ISS では酸素のみが検出できるだけである。しかし EELS を使用すると水素の振動が検出される。図22に水素・重水素を5L露出した時の(111)表面のEELSスペクトルを示した。図23には露出量に対する各損失ピーク強度の変化を示す。水素が吸着すると 1009 cm^{-1} に損失ピークが出現し、露光量の増加とともに増加する。そして~3Lで飽和する。重水素の吸着ではその振動数が $1009/\sqrt{2}\approx 709\text{ cm}^{-1}$ にずれる。 H_2 の伸縮振動 (4560 cm^{-1}) の損失ピークは観測されないことは、水素は解離吸着していることを示している。図22で飽和吸着の吸着量を単原子層であると仮定すると水素の初期吸着確率は1である。

1009 cm^{-1} の損失ピーク強度は鏡面反射方向に

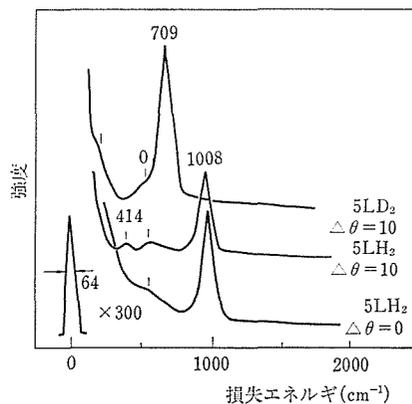


図22 水素、重水素の吸着した(111)表面のEELSスペクトル.

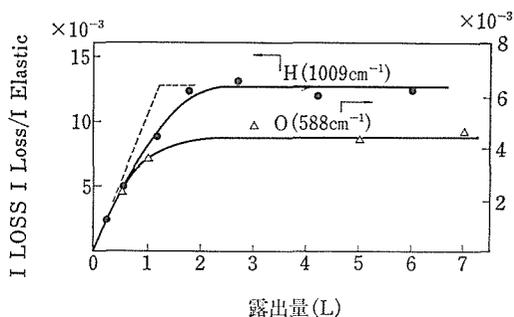


図23 水素・酸素のEELSピーク強度の変化.

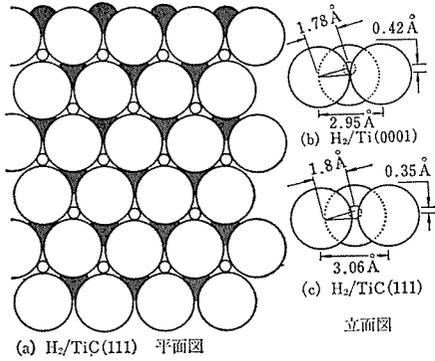


図24 水素吸着モデル.

鋭いピークをもつ。これは散乱機構が双極子散乱であることを意味している。酸素吸着の場合と同様に、振動数と双極子散乱の選択則によって水素の吸着位置が決まる。更に金属水素化物の力の定数 (108 N/m) を仮定すると水素の位置も Ti 原子上 0.35 Å と計算される。結果は図24に示したように Three-fold site に入っている。この吸着位置を Ti(0001) 面の水素に比較すると、Three-fold site の空間が Ti-C の結合のため広がっており、その分、水素が中に落ち込んでいることに対応している。

双極子散乱の強度から表面に吸着した水素の動力学的な双極子が、次の式から求まる²⁴⁾。

$$T_{ih}/T_{ei} = 4\pi(1-2\theta_E)^{1/2} N_s / (\alpha_0 E_I \cos \theta_I \epsilon_\infty^2) \cdot |\langle 0 | \mu_{\perp} | \mu \rangle|^2 F_s(\theta_s) \quad \dots\dots(7)$$

ここで E_I は1次ビーム・エネルギー, θ_I 入射角, α_0 ボーア半径 $\theta_E = k\Omega/E_I$, $k\Omega$ は振動数, $|\langle 0 | \mu_{\perp} | \mu \rangle|^2$ は双極子遷移確率, N_s は吸着物の密度, $F_s(\theta_s)$ は θ_s により 0~6.5 まで変化する関数である。求めた双極子は 0.013 D で図24の原子構造から有効電荷を求めると $e^* = 0.08$ となる。表7で他の測定例と比較した。表7は、結合のイオン性が増加するにつれて、吸着水素の有効電荷も増加していることを示している。

EELS では吸着原子の振動を観測しているために熱振動の一般式を使用して振動振幅を求めることができる。図25に調振動の範囲内で計算した吸着原子の振幅の温度変化を示す。更に測定した振動数と結合エネルギーから吸着分子の Morse ポテンシャルを決めることができる。

以上、EELS の結果として次のことが認識された。

表7 吸着水素の有効電荷

吸着系	e^*	$X_H - X_S$
H ₂ /TiC(111)	0.080	0.6
H ₂ /Pt(111)	0.054	0.4
H ₂ /W(111)	0.018	-0.4

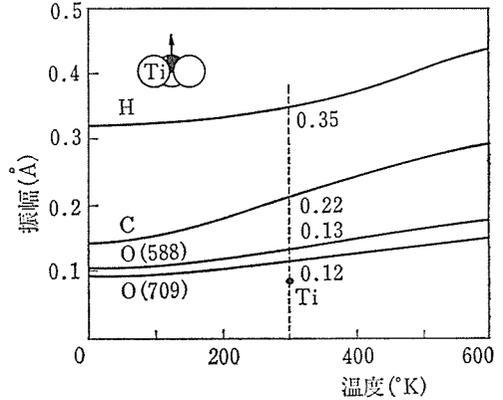


図25 各原子の振動振幅の温度変化.

- 1) O₂, CO, H₂ の各気体はほぼ1の吸着確率で室温の(111)面に吸着する。
- 2) 酸素の吸着状態には2種類あり、一方はTiO的な結合をもち3個のTi原子と結合し、他方はTiO₂的な結合で2個のTi原子と結合する。
- 3) 室温における吸着原子の表面垂直方向の熱振動振幅は、水素で0.35 Å, 炭素で0.22 Å, 酸素で0.13 Åである。

4.5 TiC_{1-x}O_x 層の形成

酸素の飽和吸着したTiC(100)面を加熱すると吸着酸素が一部脱離するとともに、酸素の一部が

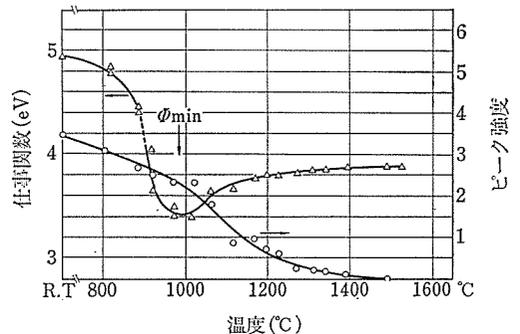


図26 酸素吸着面の加熱による仕事関数の変化.

TiC 格子にもぐり込んで TiC_xO_{1-x} 層を形成することが従来まで示唆されていた。この表面の組成・構造変化は TiC の電子放射を増加させることから電子エミッタ材料にとって重要なことである。この節では TiC_xO_{1-x} 層形成を ARXPS, LEED, ARUPS によって得たデータから確認する。

図26は飽和吸着表面をフラッシュ加熱した時に生ずる表面の変化を O_{1s} の XPS 強度変化と仕事関数で示した。各測定は総べて3分間の加熱の後に室温にて測定した。図26に示したように、温度が昇るにつれて、仕事関数は急速に減少し、 $\sim 1000\text{C}^\circ$ で 3.4eV の極小値(以後 Φ_{\min} 状態と呼ぶ)を通ったのち清浄表面の値に近づく。 Φ_{\min} の状態を通ったのち清浄表面の値に近づく。 Φ_{\min} の状態でも O_{1s} のピーク強度はかなり多く残っている。このことは、 Φ_{\min} 状態を形成するのに酸素が重要な役割を果していることを示している。

清浄な TiC(100) 表面は 1×1 原子構造をもっている。酸素の吸着によって 1×1 構造の回折斑点はややぼける。 Φ_{\min} 状態では新しい回折斑点が 1×1 構造のすぐ外側にあらわれる(図27)。もし酸素と炭素の交換によって TiO 的な構造が表面に形成されたとすると、 1×1 構造の回折斑点の外側に新しい回折斑点の出現が期待される。これは TiO が TiC と同じ岩塩型の結晶構造をもち、TiO の格子定数 (4.17A) が TiC の値 (4.3A) よりも小さいことによる。LEED から測定した格子定数の減少量 ($4 \pm 7\%$) は、理論的な予想値 (3%) によく一致している。ここで注意したい点は TiO 以外の Ti 酸化物は岩塩構造ではなく、従って図27の LEED パターンは、TiO 的原子配列の形成を強く示唆している。回折斑点のほけから考えると、表面の構造は完全には周期性を保つ

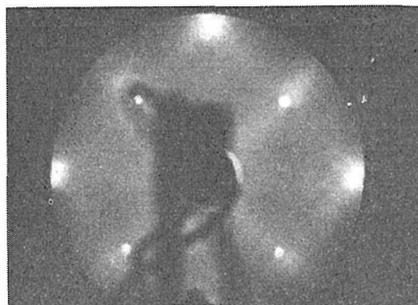


図27 Φ_{\min} 状態の LEED パターン。

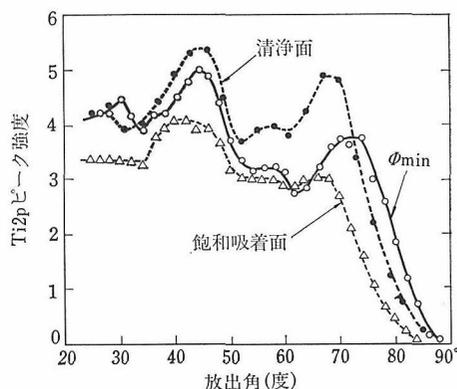


図28 各表面状態での Ti_{2p} のピーク強度の放出角変化。

ていない。これは表面上に諸々の大きさの TiO 粒が存在し、従って諸々の格子定数が存在しているためであろう。即ち TiO と TiC の混合相 TiO_xC_{1-x} が表面に形成されていると考えられる。

次に ARXPS で表面酸化物相の状態を更に検討してみることにする。図28に清浄面、酸素吸着面および Φ_{\min} 状態の表面について測定した Ti_{2p} のピーク強度の角度変化を示した。幾つかの山が観測されるがこれらは光電子による回折現象による。ここでは回折現象を無視し単に表面に対する感度変化のみに注目する。図28で黒丸は清浄面、3角形は酸素飽和吸着面で、 Φ_{\min} は白丸で示されている。低角側で飽和吸着面の Ti 強度が他の面よりも低いが、これは Ti_{2p} の光電子が表面最外層についた吸着酸素によって減衰するためであ

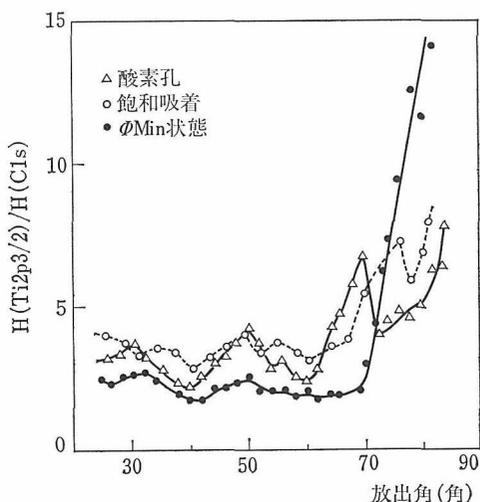


図29 Tiと炭素の XPS ピーク強度比の放出角変化。

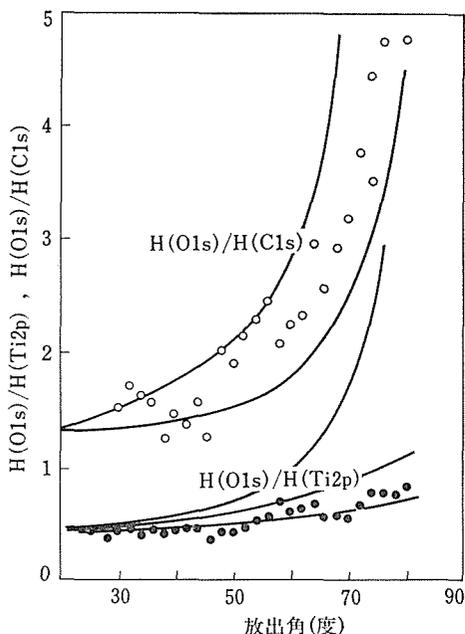


図30 酸素と Ti および炭素のピーク強度比の放出角変化。

ろう。他方75度以上の高角では Ti ピークの強度は Φ_{\min} 状態がもっとも高い。このことは、 Φ_{\min} 状態では最初の面に比較して Ti 過剰になっていることを示している。同じ結論は Ti と炭素のピーク強度比を比較することによっても明確になる。図29に放出角を変えた時のピーク強度比を示した。低角側では小さい変動を除いてほぼ一定であるが、高角側で増加する。特に Φ_{\min} の状態の上昇は著しく、 Φ_{\min} 状態では表面層の炭素の量が減少していることを示している。これは酸素との反応によって一部の炭素が CO 気体となって脱離するためと考えられる。事実、CO の脱離が酸素吸着の炭化物表面で観測されている²⁵⁾。

更に ARXPS の強度変化から表面酸化物層の厚さを概算してみることにする。図30に Φ_{\min} 状態の XPS のピーク強度比 $[I(O_{1s})/I(C_{1s})]$ と $I(O_{1s})/I(Ti_{2p})$ の角度変化を示した。図31の中に示されている曲線は以下の計算法で求めた3つのモデルの値である。計算値は20度の位置で実験値に一致するように正規化した。

光電子の回折効果を見無視すると、 i 原子の j 単位の XPS ピーク強度 $I_{ij}(\theta)$ の放出角 (θ) 依存性は次式で与えられる。

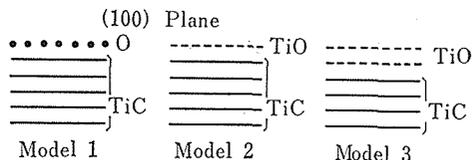


Fig. 6. Simple models of surface oxide layer.

図31 3つの表面酸化物モデル。

$$I_{ij}(\theta) = S$$

$$\int_0^{\infty} dz A(z) \sigma_{ij} F_i(z) \exp(-z/\lambda_{ij} \cos \theta) \dots (8)$$

ここで σ_{ij} は i 原子の j 単位の衝突断面積で、 $F_i(z)$ は i 原子の深さ方向の分布、 S は放射面積を示し、平均自由行程 (λ_{ij}) は文献値を使用した²⁶⁾。X線の強度分布は $Z \sim \lambda_{ij}$ の深さ領域ではほとんど一定である。式(8)を図31に示した3つのモデルに適用した。図32でモデル1は表面最外層が単原子層の酸素で覆われている。モデル2は単原子層の TiO で覆われている。モデル3は2単原子層の TiO で覆われている。図30で測定点はモデル2と3の中間に存在している。このことは酸素原子が TiC(100) 格子の表面から1~2層まで侵入していることを意味している。LEEDの結果を考えると、 Φ_{\min} 状態では1~2単原子層の TiO_xC_{1-x} 膜が表面に形成されていることを示している。

この節の最後に酸化物層の電子状態について議論することにする。図32は酸素の存在する表面の UPS スペクトルである。まず最初表面を 10^4 L の酸素露出により飽和吸着させ、次に3分間ずつ各温度で加熱し、室温で測定した。励起光には He の共鳴線 ($h\nu = 21.8 \text{ eV}$) を用い表面垂直から35度の方向から光を照射し、表面垂直方向に放出した光電子を測定した。

図32のスペクトルは3つの部分に分けられる。まず第1の状態は 860°C 以下であり、2つのピークが 4.9 eV と 6.5 eV 付近にある。 4.9 eV のピークは温度が上るにつれてやや鋭くなる傾向をもつ。最初の変化は 860°C から 900°C の間で起る。これは図26の仕事関数の急激な減少と対応している。 $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ が第2の状態であり、次の様な特徴をもっている。

- (1) 4.9 eV の酸素のピークがより鋭くなる。
- (2) B で示される新しいピークが 3.2 eV に出

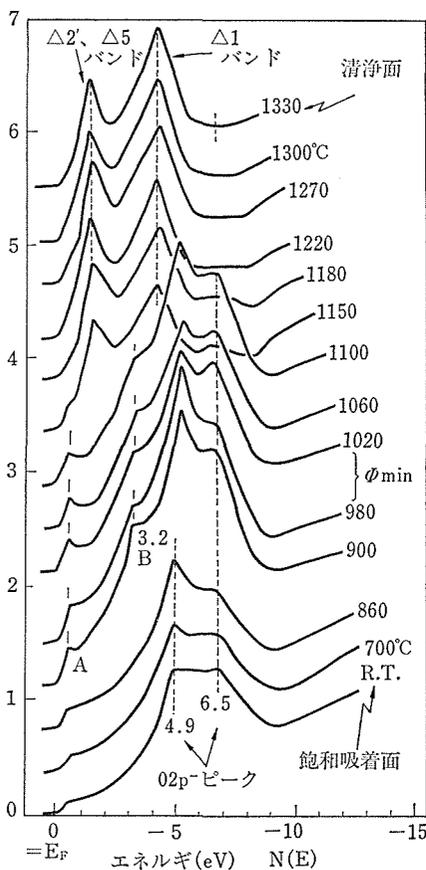


図32 酸素吸着面の加熱によるUPS スペクトル変化依存性.

現する.

- (3) A で示されるピークがフェルミ準位近くに現われる.

第3番の状態のスペクトルは 1150°C 以上で出現する. これらのスペクトルは清浄表面に近く, $4_2'$ (又は 4_5) と 4_1 に対応する2つのピークが 1.2 eV と 3.9 eV に存在している.

Φ_{min} 状態は第2の状態に属しており, フェルミ準位近くのピーク (A) は UV 光の波長を変えてもまた放出角を変えても常に観測される. これは Φ_{min} 状態のフェルミ準位近くの状態密度が TiC の清浄面や飽和吸着面よりも高いことを示している. TiO_2 は電気的に絶縁物であるのでフェルミ準位に状態密度がないために TiO_2 形成の可能性は否定される. 更に TiO_2 では, 3.2 eV のピークも説明できない. 逆に TiO は金属的伝導性を持ち, フェルミ準位近傍の状態密度も TiC よりも高い. また 3.2 eV 付近に相当する $4_2'$, 4_5

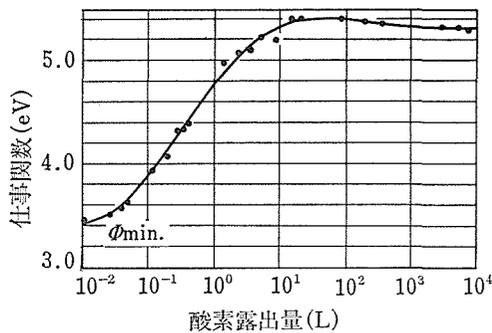


図33 Φ_{min} 状態の酸素吸着特性.

の準位も存在し, 電子状態の観点からも TiO 的な膜の形成を支持する.

以上 LEED, ARXPS, ARUPS, 仕事関数変化より調べた Φ_{min} 状態は $TiC(100)$ 表面に 1~2 原子層の厚さをもつ TiO_xC_{1-x} が形成されていることを示した²⁷⁾. この Φ_{min} 状態が電界放射型のエミッターに利用できるか否かは非常に興味のもたれるところである. 図33に Φ_{min} 状態に酸素を吸着させた時の仕事関数変化を示す. 酸素吸着により 2 eV の大きな仕事関数変化が生ずる. これは安定なエミッターによって好しいことではない.

4.6 タングステン (W) 不純物について

市販の炭化物の原料中には約 0.5 wt% の W 不純物が含まれており, この不純物は単結晶化によっても取り除くことはできない. W の蒸気圧は TiC の蒸気圧よりも数桁低いために TiC チップを加熱すると, W が表面に蓄積することになる. 10^{-10} Torr で ~1600°C のフラッシュ加熱を数百回行なうと, ~0.1 単原子層の W が表面に蓄積する. 図34に角度分解型 XPS のスペクトルを示す. C_{1s} ピークと W_{4d} ピーク付近のスペクトルを放出角を変えて示した. 放出角が大きくなるにつれて, W_{4d} ピーク強度が C_{1s} ピーク強度と比較すると相対的に大きくなっていくことが分かる. これは W 不純物は表面最外層に蓄積していることを示している.

図35にこの W 不純物の存在する (100) 面への酸素吸着特性は示した. O_{1s} XPS ピーク強度と仕事関数変化を酸素露出量に対して示した. 吸着速度は W 不純物の存在していない表面とほぼ同じであるが, 仕事関数の変化は, 清浄面よりも大き

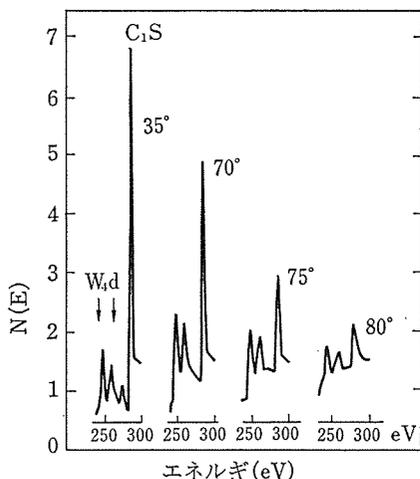


図34 Wの蓄積した表面のXPSスペクトルの角度変化。

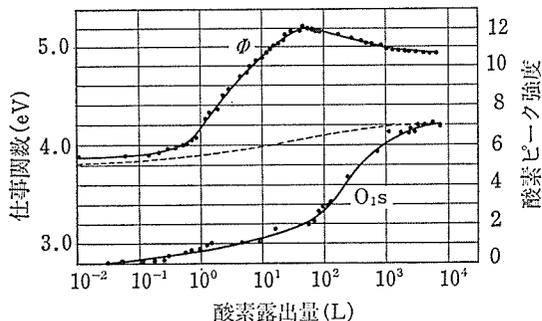


図35 Wの蓄積した表面の酸素吸着特性。

い. 図35で点線はW不純物の存在しない場合(図9)の仕事関数変化である。仕事関数は ~ 60 Lで5.2 eVの最大値をとり、その後 10^4 Lで4.9 eVに近づく。前節で議論したように、(100)面の小さな仕事関数変化は炭素原子への酸素の選択的な吸着による。同じ議論を適用すると、この表面での大きな仕事関数変化は、炭素位置だけでなくTiやW原子位置にも酸素が吸着しているを意味する。この酸素と結びついたTi原子の存在が、XPSの Ti_{2p} ピークでも確認されている。

W不純物の存在は強電界電子エミッタの電流変動を大きくするために電子源としては好ましくない。この事実から本研究ではW不純物の存在しない単結晶が作られて、前節までの表面研究および、電子放出の実験に使用されている。

参考文献

- 1) I. Langmuir: J. Amer. Chem. Soc. 38, 2221, (1916).
- 2) E. Wigner and J. Bardeen: Phys. Rev. 48, 84,

- (1935)
- 3) M. Prutton: "Surface Physics" second edition (Clarendon Press, Oxford 1983).
- 4) N.D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev. B, 1, 4555 (1970).
- 5) 六ホウ化ランタンに関する研究, 科学技術庁無機材質研究所研究報告第17号, 1978
- 6) 河合七雄・大島忠平・青野正和・田中高穂・石沢芳夫・志水隆一, 西谷龍介, 応用物理, 48, 908 (1979).
- 7) C. Herring: "Structure and Properties of Solid Surfaces" (ed. by P. Gomer and C.S. Smith), Univ. of Chicago Press 1953, Chap. 1.
- 8) J.M. Blakely: "Introduction to the Properties of Crystal Surfaces" (Pergamon Press 1973.).
- 9) A. Neckel, P. Pastal, R. Eibler, P. Weiberger and K. Schwatz: J. Phys. C 12, 801 (1979).
- 10) R. Smolkowski: Phys. Rev. 60, 661 (1941).
- 11) L.L. Kesmodel, L.M. Falicov: Solid State Comm. 16, 1201 (1975).
- 12) T. Hoshino, M. Tsukada: J. Magnetism and Materials 31-34, 902 (1983).
- 13) C. Oshima, T. Tanaka, M. Aono, S. Zaima and Y. Shibata: Surface Sci. 102, 312 (1981).
- 14) C. Oshima, M. Aono, R. Nishitani and S. Kawai: Appl. Phys. Lett. 35, 822 (1979).
- 15) C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata and S. Kawai: J. Less-Comm. Metals 82, 69 (1981).
- 16) 大島忠平: 固体物理, 15, 678 (1980).
- 17) 大島忠平: 応用物理, 50, 515 (1981).
- 18) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond" (Oxford Univ. Press, London 1960.).
- 19) R.P.H. Gasser, P.M. Gowan and D.G. Newman: Surface Sci. 14, 7 (1969).
- 20) 財満鎮明: 東北大学博士論文 (1982).
- 21) D.O. Haywaer, B.M.W. Trapnell: "Chemisorption" (Butterworths London, 1964.).
- 22) W. Heiland and E. Taglauer: Appl. Phys. 9, 261 (1976).
- 23) T. Hori, H. Adachi and S. Imoto: Trans. JIM 18, 31 (1977).
- 24) H. Ibach, D.L. Mills: "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations," (Academic Press New York, 1982).
- 25) P.M. Stefan, C.R. Helms, S.C. Perino and W.E. Spicer: J. Vac. Sci & Technol. 16, 577 (1979).
- 26) C.R. Brudle: Surf. Sci. 48, 79 (1975).
- 27) C. Oshima, S. Otani, M. Aono, S. Zaima and Y. Shibata: Japan. J. Appl. Phys. 22, 930 (1983).
- 28) C. Oshima, S. Zaima, M. Aono, and Y. Shibata: 27th Int. Field Emission Symp., ed. Y. Yashiro (東京大学, 1980), p. 368.

5. 直衝突イオン散乱分光法

5.1 はじめに

今日の工業材料では、物質の内部の電氣的、光学的、磁氣的、機械的、熱的性質などを利用したものほかに、物質の表面・界面に特有な諸特性を利用したものや、従来はどちらかと言えばおざりにされていた表面・界面の理解と制御が進めば性能の飛躍的向上が期待されるものが非常に多い。こうして、今日の工業材料の研究においては、表面・界面の研究が極めて重要な位置を占めており、その重要性は最近の技術の高度化に伴ってますます増大しつつある。近年、特に最近の約10年間に、「表面科学」が飛躍的な発展を遂げた。その原因として、超高真空技術の発達、各種実験手法の開発と改良、理論研究手法の進歩、未開拓の学問分野としての表面・界面に対する基礎的興味の高揚などを挙げることができるが、工業材料の開発と改良のためには表面・界面の研究が非常に重要であるという上で述べた点が広く認識されるようになったこともまた大きな原動力となったのである。

こうした背景のもとに発展してきた表面科学は今日までに現代科学としての体裁を十分に整えるに至ったが、工業材料の表面・界面の研究に対して大きな寄与をしているかどうかという立場で見れば、まだ未熟であると言わざるを得ない。すなわち、表面科学の基礎的な研究と工業材料の表面・界面の研究との相互関係は一部の例外を除いてまだ極めて不十分である。その一つの原因は、工業材料の現実の表面・界面は非常に複雑な状態にあるので、それを単純化された実験と比較したり理想化された議論の上に載せたりすることが容易でないためである。しかしそれ以前に、理想に近い状態に処理された表面についてさえ、表面の最も基本的属性である原子構造を正確に知ることが容易でないという表面科学の現状がある。この現状を端的に示す例として、これまで実に多くの研究がなされてきたシリコンの低指数表面の原子構造がまだどれ一つとして正確には分っていないと

いう事実を挙げることができる¹⁾。今日の表面科学では、工業材料の研究との関連で、多くの問題を次々と迅速に処理していきたいのであるが、上述の点が大きな障害となっている。このような理由から、表面の原子構造を迅速かつ容易に解析しうる手法が開発されれば、それは工業材料の開発に多大の寄与をすることになる。

一方、表面の原子構造を迅速かつ容易に解析しうる手法を開発することは、表面科学の純粋科学としての発展にとってもまた極めて重要である。実際、表面の原子構造に関する正確な知識なしに表面の電子状態や原子振動などについて議論することは、非能率的であるばかりでなく、時によっては砂上に楼閣を築くことになる。しかしながら、表面の原子構造解析は決して容易な作業ではない。蛋白質の構造解析以上に困難であるとも表現される。分子量が十万にも達する巨大分子の構造が解析可能である今日、なぜ表面の原子構造解析がそれほどまでに困難なのであろうか。その理由として、巨大分子の構造解析も、まずその分子を結晶化させることから始まることを思い起すべきである。結晶の構造解析は、「量子力学的粒子の回折」という“伝家の宝刀”を用いて比較的容易に行なえる。ところが表面は結晶ではない。表面は結晶の切れ端であり、結晶の周期性がそこで破れている場所である。多くの場合、表面に平行な方向の周期性は存在するが、かと言って表面は二次元結晶というわけでもない。なぜなら、表面は空間に孤立して存在するものではなく、下地の結晶と継っているからである。表面はむしろ一個の巨大分子と考えられるべきである。このような理由から、表面の原子構造解析にとって「量子力学的粒子の回折」という方法は、必ずしも最適の方法とは言い難い。低速電子線回折 (Low-Energy Electron Diffraction, 略して LEED) は、表面原子構造解析の最も標準的な方法とみなされているようであるが、これを用いて表面原子構造を定量的に解析する場合、多重散乱効果を正しく考慮に入れた回折強度の極めて厳密な解析を行なわ

ない限り、信頼性の点で疑問が残る。光電子回折 (Photoelectron Diffraction, 略して PED)²⁾、表面 X 線吸収連続微細構造 (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure, 略して SEX-AFS)³⁾ の測定もこの範疇に入る表面構造解析手法である。

これに対し、「実空間法」とも言うべき表面構造解析手法として、低速イオン散乱分光 (Low Energy Ion Scattering Spectroscopy, 略して ISS)⁴⁾、ラザフォード後方散乱分光 (Rutherford Backscattering Spectroscopy, 略して RBS)⁵⁾、およびごく最近登場してきた走査トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy, 略して STM)⁶⁾ がある。しかしながら、ISS と RBS は表面構造を定量的に解析する上で問題が多く、STM は実験が極めて困難である上に、起っている現象の理解がまだ不十分であるという難点がある。

以上のように、表面の原子構造を迅速、容易、かつ高い信頼性をもって解析しうる満足な手法はまだ存在しない。そこで、筆者らはこの現状を打開しうるような表面構造解析のための新手法を開発することを目指した。「迅速」および「信頼性」の要請から、そのような手法は「実空間法」でなければならず、そのためには古典力学的粒子とみなしうるイオンを用いるのが適当であろうと考えた。イオンを用いる場合、「容易」という要請から、大型加速器によってのみ得られる \sim MeV 高エネルギーイオンを用いるよりは、通常の実験室規模のイオン銃によって得られる \sim keV の低エネルギーイオンを用いる方が好ましいと考えた。こうして、いかにすれば低速イオンを用いて表面の原子構造を解析できるか、しかも定量的に解析できるかを検討し、直衝突イオン散乱分光 (Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy, 略して ICISS) と名付けた有力な新手法を開発した^{7)~15)}。

ICISS は、固体表面の原子構造解析に極めて有効である。ICISS では、イオンビームという“光”の中に置かれた原子は後方に影を生じること、そしてその影の中の原子は“見えない”という古典力学的概念が用いられ、データの解析があたかも結晶型を手にとりて眺めるがごとく直観的に行なえる。ICISS では \sim keV の低エネルギーイオンビ

ームが用いられるので、原子の影の大きさは原子半径のオーダーであり、したがって球を密に積重ねて作った結晶模型を眺める場合のように、表面の一二層しか“見えない”(ICISS が表面に極めて敏感であるのは後述するイオンの中性化とも関係が深い)。また表面に複数種類の原子が存在する場合には、その各々をスペクトルピークのエネルギー位置から固定できる(結晶模型で言えば球の色の違いまで分るということである)。そして、何よりも表面原子構造の定量的解析が容易に行なえることが最大の特徴である。

種々の表面構造解析手法が存在する中で ICISS が占める立場は、他の研究者による最近の論文¹⁶⁾ の次のような冒頭の一文が端的に述べている：

「逆格子空間でのパターンを実験的に求めることによって表面の再配列構造を解読しようとすることは、多くの場合、ほとんど手に負えない作業である。Si(7 \times 7)、Pt(110)、Au(110)、……などの表面の構造模型の数が増えつつあるという現状はこれを如実に物語っている。科学者達が今日トンネル顕微鏡(上で述べた走査トンネル顕微鏡 STM のこと一筆者訳注)を熱狂的に歓迎している理由の一つがそこにあると思われる；この方法は表面を実空間で示してくれる。しかしながら、トンネル顕微鏡は表面を形成する原子の芯を“見ている”のではなく、フェルミ準位での状態密度を“見ている”のである。したがって、その印象的な像にもかかわらず、原子位置に関する情報は間接的で、電子構造の記述の精度に依存する。ほとんど同じ頃に、しかしそれほど注目を浴びることなく、別の“実空間法”が青野らによって提案された。この方法は低速イオン散乱分光 ISS を特殊化したもので、著者達自身によって直衝突イオン散乱分光 ICISS と名付けられた。この方法は明らかに表面における原子の芯の相対的位置関係を極めて直接的に教えてくれる。そして方法を複雑化するような二次的過程はほとんど存在しないように思われる。……」。

本章では、次の 5.2 節において ICISS の原理について述べ、5.3 節以下で ICISS を用いて行った表面原子構造の解析に関する研究およびその関連研究について述べる。それらの研究とは、イオン-原子相互作用ポテンシャルの研究(5.3 節)、表面原子構造の解析(5.4 節)、表面吸着構造の解

析 (5.5 節), 表面欠陥構造の解析 (5.6 節), 表面原子熱振動振幅の解析 (5.7 節), イオン-表面電子交換の研究 (5.8 節), 表面電子二次元空間分布の解析 (5.9 節) である。

5.2 原理および装置^{7), 8), 10), 15)}

5.2.1 原理

ICISS は前節で言及した ISS を特殊化したものである。通常の ISS では散乱角 θ_L (添字 L は実験室系を示す) を適当に選んで (普通 90° 付近にとられる) 測定を行うのに対し ICISS では θ_L を最大の 180° にとる。すなわち, 直衝突条件で入射方向と丁度反対方向に散乱されるイオンを観測する。このように ICISS は通常の ISS を単に散乱角のとり方に関して特殊化したものであるが, この特殊化がいかにも有効であるか, またこれによっていかに質的に異なった局面が現れてくるかを以下に述べる。

図 1 (a) は通常の ISS の実験状況を模式的に描いたものである。図のように試料表面に, 低エネルギー (~ 100 eV— 10 keV) のイオン, たとえば He^+ イオンを入射すると, He^+ イオンは種々の方向に散乱されるが, 散乱角 θ_L を適当に選んでその方向に散乱される He^+ イオンのエネルギー分布を測定すると図 1 (b) のようなスペクトルが得ら

れる。図のようにピーク A, B が観測されたとすると, これは試料表面に原子 A, B が存在することを示している。そしてピーク A, B のエネルギー位置から原子 A, B の同定ができる。すなわち, 入射イオンの質量とエネルギーを M_0, E_0 とすると, 質量 M_x の原子によって散乱角 θ_L の方向に散乱されるイオンはエネルギー

$$E_x = E_0 \left(\frac{M_0}{M_0 + M_x} \right)^2 \cdot \left[\cos \theta_L + \left(\frac{M_x^2}{M_0^2} - \sin^2 \theta_L \right)^{1/2} \right]^2 \quad \dots\dots(1)$$

をもつ。こうして, ISS によって表面の化学分析を行うことができる。

低エネルギーイオンの速度は, たとえば 1 keV の He^+ イオンの場合には 1.6×10^7 cm/s で, ボア速度 (水素原子の $1s$ 軌道を周回する電子の速度 2.2×10^8 cm/s) に比べて 1 桁程度小さい。すなわち, 低速イオンは電子に比べてゆっくり運動する。このため, 低速イオンが固体表面で散乱されるさい, イオンと表面との間で電子の交換が起こる十分な時間的余裕がある。したがって, 中性の場合に閉殻電子構造をとる He, Ne, Ar のような希ガス元素のイオンは, 固体の電子を受けとって容易に中性化される (中性化の確率は 100% に近い大きな値である)。こうして, 表面から深いところで散乱されたイオンはほぼ完全に中性化されるため, 普通用いられる静電型エネルギー分析器によっては観測されない。すなわち, 希ガスイオンを用いる ISS は表面に極めて敏感である。たとえば図 1 (a) のように表面から少し深いところに原子 C が存在しても, それはスペクトルピークを与えない。こうして, ISS は表面に極めて敏感な化学分析手法なのである^{17), 18)}。

しかし ISS の真髄は表面の化学分析にあるのではなく以下に述べるように表面の原子構造を解析できる点にある。図 2 (a) は入射イオンがターゲット原子によって散乱される際の軌道を模式的に描いたものである。図から分るように, ターゲット原子の後方にシャドウ・コーンと呼ばれるイオンが侵入できない影ができる。図 2 (b) は散乱の微分断面積を散乱角 θ_L の関数としてプロットしたものであり, 図 2 (c) は θ_L と衝突パラメーター b との関係 (一意的な対応がある) を示している。さて, 図 3 (a) は結晶表面の近くに存在する原子 A,

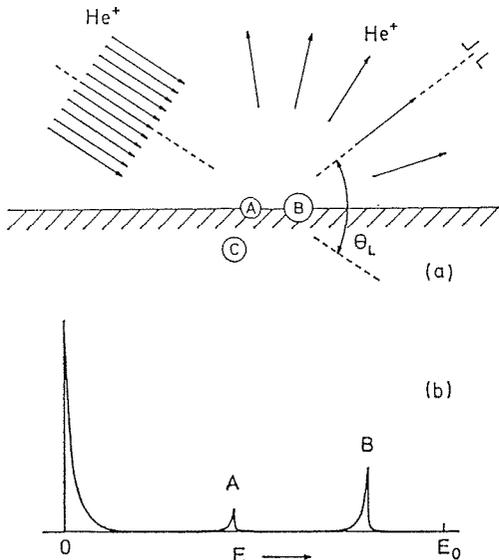


図 1 (a) ISS の実験状況の模式図。 (b) 測定された散乱イオンのエネルギースペクトルの模式図。

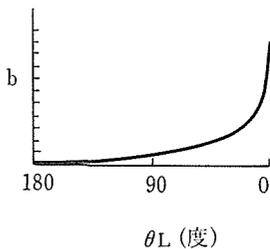
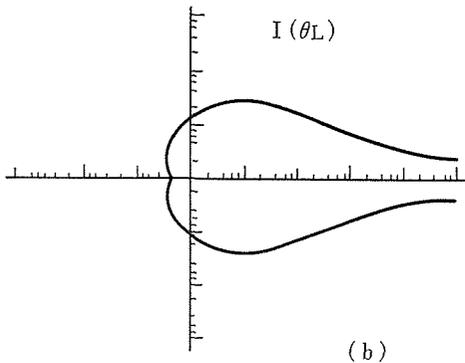
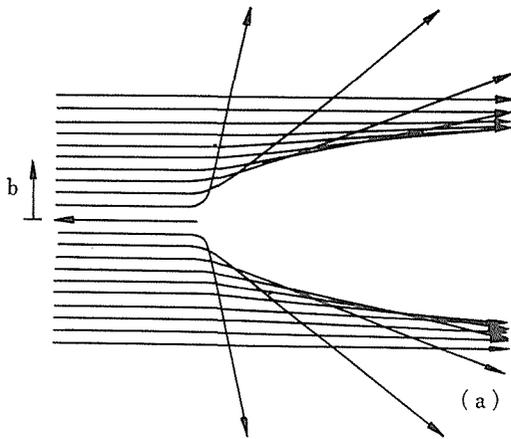


図2 イオン散乱における (a) 軌道, (b) 微分断面積, (c) 衝突パラメーター b と散乱角 θ_L との関係.

B が共に ISS によって観測されている状況を示している。破線は原子 A, B のシャドー・コーンを示し、太線は入射イオンが左上方から飛来して右上方に置かれたアナライザーに向かって散乱される際の軌道を示している。いま図 3(b) のように試料を紙面に垂直な軸のまわりに回転すると、原子 B は原子 A のシャドー・コーンのために観測されなくなる。これはシャドーイング効果と呼ばれてい

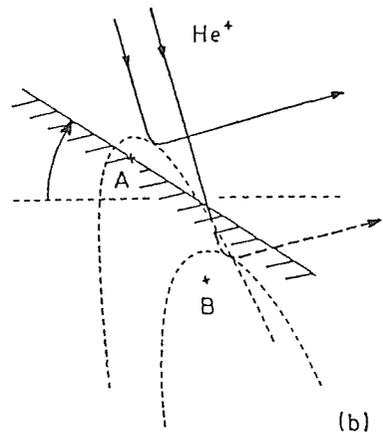
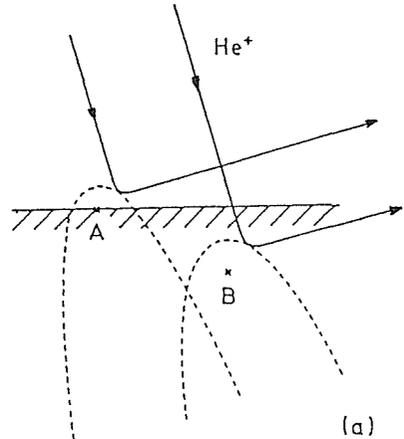


図3 (a) ISS によって表面原子 A, B が観測されている様子. (b) 試料を回転すると原子 B は原子 A の影 (シャドーコーン) に隠されて観測されなくなる (シャドーイング効果).

る。このようにして、原子 B は原子 A よりも深いところに位置していることが直ちに判明する。化合物 AB の種々の指数表面の最外層が A, B どちらの原子によって作られているかという問題はこの方法によって容易に解くことができる。また、図 3(b) において試料を表面の法線の回りに回転しながら原子 A, B によって散乱されるイオンの強度を測定すると、原子 B をとり囲む原子 A の配列の対称性も明らかにできる。同様の方法で吸着原子の吸着位置についても情報を得ることができ

る。しかし、ISS によって図 3 の原子 A, B の相対的位置関係 (A と B の距離や A-B が表面となす角など) を定量的に求めることは困難である。ICISS はそのような定量的解析を可能にしようと

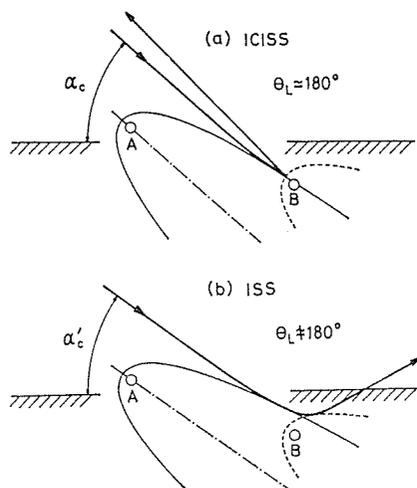


図4 (a) ICISS (散乱角 $\theta_L \approx 180^\circ$) と (b) 通常の ISS (θ_L は普通 90°) との比較.

するものである。

ICISS では散乱角 θ_L を最大の 180° またはその近傍にとり、表面の原子と直衝突（正面衝突）を起こして入射軌道を逆にたどって散乱されてくるイオンを選択的に観測する。要するに、ICISS ではイオン散乱という“目”を通して、表面の各原子の丁度「中心」を“眺める”わけである。このため、図4(a)に示したように、原子Aのシャドー・コーンが原子Bを隠すシャドーイング効果が始まる臨界的状況において、原子Aのシャドー・コーンの周端は原子Bの中心を良い近似で通過するはずである [図4(b)に示した通常のISSでは、シャドーイング効果が始まる臨界的な状況においても、原子Aのシャドー・コーンと原子Bの間には単純な位置関係は存在しない]。上で述べたICISSの特長を用いると、もしシャドー・コーンの形が既知であれば、次のようにして表面原子構造の定量的解析を行うことができる（シャドー・コーンの形に関する詳細な議論は5.3節で行なわれる）。

図5において、原子Aのシャドー・コーン（実線）は既知であるとする。原子Bのシャドー・コーン（破線）は未知でも大丈夫ない。いま化合物A-Bのある表面を想定し、表面での結合A-Bの距離および表面に対する角度を知りたいとする。多くの場合、原子A,Bの間の表面に平行な距離 d は既知である。この場合、原子Bは原子Aから水平に d だけ離れた直線 l 上のどこかにはずである。いまICISSにおいて原子Bからの散乱

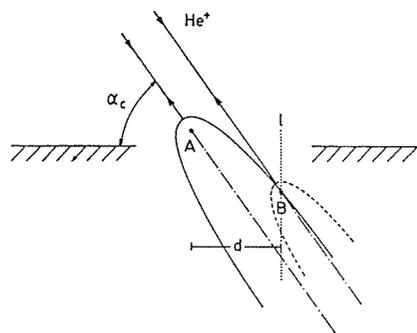


図5 ICISSによって表面原子A,Bの相対位置を決定する方法の説明図.

が原子Aのシャドーイング効果によって観測されなくなる臨界角 α_c を求めれば、この方向を軸とする原子Aのシャドー・コーンと直線 l の交点として原子Bの位置を直ちに求めることができる。 d が未知の場合には、原子Bに対して図5の原子Aとは異なる位置にある別の原子Aに関して同様の測定を行い、2つのシャドーコーンの交点として原子Bの位置が決定される。この方法は原子A,Bが同種であっても適用できる。この場合にはスペクトルは単一のピークを示すだけであるが、その強度が α_c において突然ある割合だけ減少するので、 α_c を決定することができる。図5においてAを吸着原子、Bを下地表面原子と考えれば、吸着原子Aの表面からの高さも求めうる事が分るのであろう。吸着原子が表面第一層の隙間に落ち込み第一層より深いところに吸着されている場合にはBを吸着原子、Aを母体表面原子と考えればよい。また、図5においてA-Bを吸着された二原子分子と考えれば、その結合距離および結合軸と表面とのなす角も求まる事が分る。さらに、吸着された二原子分子が首振りの熱振動をしている場合、シャドーイングの臨界角はぼけるであろうが、そのぼけから振動の振幅（およびその異方性）を知りうる可能性もある。二原子分子よりも大きな分子が吸着した場合の構造も解析は多少複雑になろうが決定しうるであろう。

上で述べた特徴を含めたICISSの3つの特徴が図6に通常のISSとの比較においてまとめられている。図の左側の(a),(b),(c)は通常のISSを、右側の(a'),(b'),(c')はICISSを示す。(a)と(a')は、上で述べたように、通常のISSでは表面原子構造の定量的解析は困難であるが、ICISSではそ

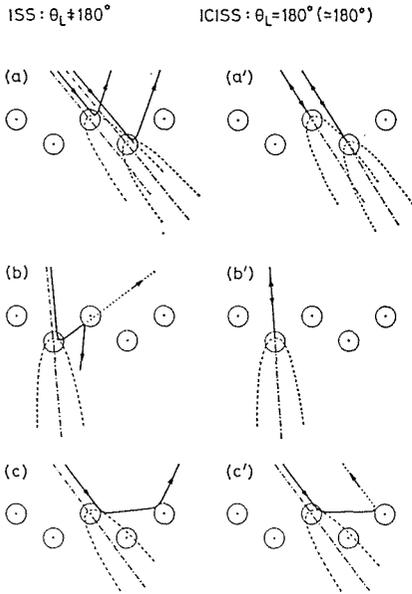


図6 通常のISS [左側の (a), (b), (c)] と ICISS [右側の (a'), (b'), (c')] との比較。

れが可能であることを示す。ところで、イオン散乱においてはシャドーイング効果の他にブロッキング効果と呼ばれる重要な効果がある。これはある原子によって散乱されたイオンの軌道上に別の原子が存在すると、結局第一の原子による散乱は観測されないという効果である[図6(b)参照]。ブロッキング効果も表面の原子構造解析に利用できるが、シャドーイング効果とブロッキング効果の両者が共存することはしばしば不都合を生じる。なぜなら、実験的にある散乱イオン強度の減少が観測されたとして、それがシャドーイング効果によるものであるか、ブロッキング効果によるものであるかをあいまいさなく判断することは困難だからである。ところがICISSでは入射軌道を逆にたどって散乱されてくるイオンを観測するので、ブロッキング効果は起こりにくい[図6(b')参照]。こうして、ICISSではデータの解析が著しく単純化される。イオン散乱では図6(c)に示された二回散乱やもっと一般的な多重散乱が起こることがある。測定される散乱イオンのエネルギー・スペクトルにおいて多重散乱の寄与が大であれば、解析は複雑となる。ICISSではこの多重散乱の効果は極小となる。なぜなら、多重散乱の全体としての断面は散乱角 θ_L が大きくなるにつれ減少するからである[これが図6(c')に模式的に示され

ている]。こうして、ICISSでは解析が種々の点で極めて単純化されるのである。

5.2.2 装置

装置は超高真空槽に納められた回転可能な静電型エネルギー分析器、イオン源、試料マニピレーター、およびその他の付属設備から成る。超高真空槽の基本真空度は 5×10^{-11} Torrで、静電型エネルギー分析器としては半径50 mmの半球型分析器を、イオン源としては電子衝撃型のものを用いた。試料マニピレーターは試料の x, y, z の三軸並進と、 θ, ϕ の二軸回転を可能にするものであった。付属設備としては、低速電子回折装置、X線光電子分光用のX線源、紫外線光電子分光用の紫外線光源などを備えている。

ICISSの実験を行うためには散乱角 θ_L を 180° にとる必要があり、このためにはイオン源とエネルギー分析器を同一方向に置かなければならないが、それは物理的に不可能なので、イオン源とエネルギー分析器を可能な限り近づけ、 $\theta_L = 163^\circ$ で実験を行った。これは $\theta_L = 180^\circ$ から 17° ずれているが、この小さなずれはほとんど問題にならない。なぜなら、 θ_L と衝突パラメーター b の関係を示す図2(c)から分るように、 θ_L が 180° に近づくると b は急速に零に近づくからである。

5.3 イオン-原子相互作用ポテンシャルの研究^{7), 8), 10)}

ICISSを用いると、もし表面の原子構造が単純で既知である場合、その表面を利用してシャドー・コーンの形を実験的に求めることができ、その結果からイオン-原子相互作用ポテンシャルに関する情報を得ることができる。本節ではその方法と実例について述べる。

図7において、白丸はそのシャドーコーンの形が知りたいある原子Aが結晶表面にある周期 d をもって配列している様子を示している(d の値は

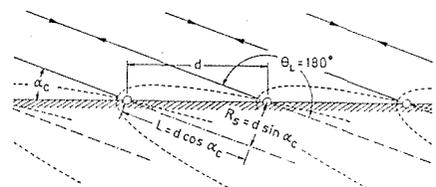


図7 ICISSによって原子のシャドーコーンの形を決定する方法の説明図。

この表面の原子配列が低速電子回折 LEED によって 1×1 であることが分ればバルクの格子定数から直ちに計算できる). いまイオンの入射方向 (ICISS 条件であるから観測方向も同じ) を表面に近い方に傾けて行くと, ある臨界角 α_c において, 全ての表面原子 A が隣りの表面原子 A のシャドーコーンによるシャドーイング効果を受け, 表面原子 A からの散乱イオン強度が突然零に落ちる. 図 7 から分るように, ICISS 条件では, α_c においてシャドーコーンの周端は良い近似で隣りの原子の中心を通過する. したがって, α_c を実験的に求めれば, 原子 A の中心から $L = d \cos \alpha_c$ だけ離れた位置でのシャドーコーンの半径が $R_s = d \sin \alpha_c$ と求まる. 図 7 において, 試料を表面に垂直な軸の回りに回転すると, d の異なる原子 A の別の列が得られる. したがって, 距離 L が異なる位置でのシャドーコーン半径 R_s を求めることができ, シャドーコーンの形を知ることができる.

He⁺ イオンに対する Ti のシャドー・コーンの形を TiC 単結晶^{19),20)} (NaCl 型) の (111) および (001) 表面を用いて決定した例を以下に示す (TiC は正しくは TiC_x と書くべきであるが, 本章では簡単のために TiC と記す). TiC の (111) および (001) 表面の低速電子線回折パターンはいずれも 1×1 であることと ISS による予備的な実験から, これらの表面は図 8 に示した構造をもつことが分る^{21),22)}. すなわち, (111) 表面は Ti の層が最外層となっている極性面であり, (001) 表面は Ti と C が共に存在する中性面である. 表面に存在する Ti 原子の間の距離は TiC 結晶の格子定数 ($a_0 = 4.32 \text{ \AA}$) から直ちに計算でき, 図中に示された値をとる.

図 9 は TiC(111) 表面の典型的な ICISS スペク

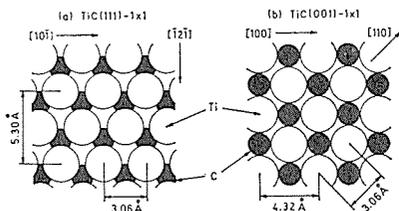


図 8 TiC の (111) および (001) 表面の構造. 両表面とも 1×1 の LEED パターンを示すので表面原子の表面に平行な間隔はバルクの格子定数から計算できる (図中に示されている).

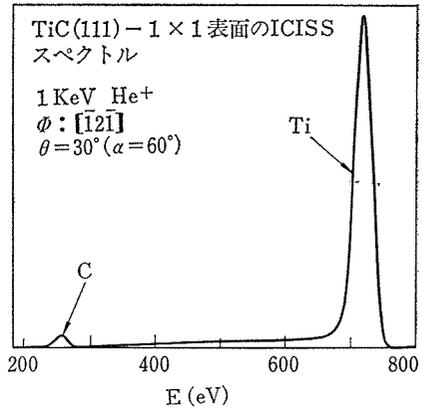


図 9 TiC (111)- 1×1 表面の典型的な ICISS スペクトル. 1KeV の He⁺ イオンが用いられた.

トルである. 測定は 1 keV の He⁺ イオンを $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ 方位で表面から 60° の角度で入射して行なわれた. 高エネルギー側の強いピークは Ti 原子によって散乱された He⁺ イオンに基くもので, 低エネルギー側の弱いピークは C 原子によって散乱された He⁺ イオンに基くものである. C 原子に基くピークが Ti 原子に基くピークに較べて弱いのは, 散乱断面積が小さく, 中性化確率が大いことによる. いま Ti 原子に基くピークに注目し, その強度をイオン入射角 α (表面から測る) の関数としてプロットすると図 10 の曲線 a が得られる. 図 10 では他の方位での同様の結果が曲線 b, c で示されている. いずれの場合にも, α が減少するにつれ強度は一たん増大したあと急激に零に落ちる. 強度のこの零への落下は表面の全ての Ti 原子が隣りの Ti 原子のシャドーイング効果を受けるためである. 強度がシャドーイング効果の起こる直前で一たん増大しているのは, 図 2 (a) から分るとおり, シャドーコーンの直ぐ外側ではイオンのフラックスが密集しているためである. これをフォーカシング効果と呼ぶ.

図 10 から求められる各方位でのシャドーイングの臨界角 α_c と図 8 (a) に示された各方位での表面に平行な距離から, 図 7 に示した方法で Ti の 1 keV He⁺ イオンに対するシャドーコーンの形を決定することができる. その結果が図 11 (a) に白丸で示されている. ただし, TiC(001) 表面を用いて行った同様の実験結果も示されている.

図 11 (a) の結果がどのような理論的イオン-原子

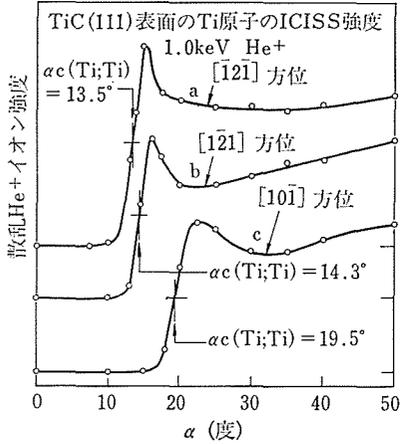


図10 TiC の (111) 表面に 1keV の He^+ イオンを入射したとき、ICISS 条件で表面の Ti 原子から散乱されてくる He^+ イオンの強度のイオン入射角 α の依存性 (α は表面から測る). 測定は $[1\bar{2}1]$, $[12\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$ 方位において行われた. α_c で示された角度における強度の零への落下はシャドーイング効果による.

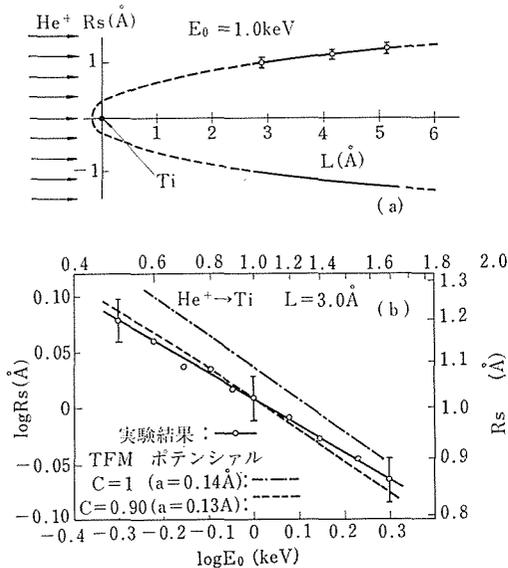


図11 (a) ICISS によって決定された 1keV He^+ イオンに対する Ti のシャドー・コーンの形. (b) 距離 3\AA の位置でのシャドー・コーンの半径の入射 He^+ イオンエネルギー依存性 (理論計算の結果も示されている).

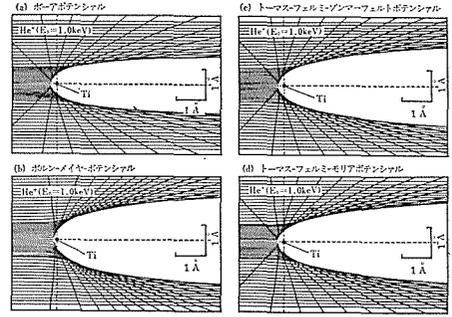


図12 1keV He^+ イオンの Ti による散乱軌道の計算結果. (a) ポアポテンシャル, (b) ボルン-メイヤーポテンシャル, (c) トーマス-フェルミーゾンマーフェルトポテンシャル, (d) トーマス-フェルミーモリアポテンシャルが用いられた (文献13).

相互作用ポテンシャルによって再現されるか検討しよう. この目的のために, Ti によって散乱される 1 keV の He^+ イオンの軌道をポアポテンシャル, ボルン-メイヤーポテンシャル, トーマス-フェルミーゾンマーフェルトポテンシャル, トーマス-フェルミーモリアポテンシャルを用いて計算した. 図12はその結果を示す. 表1は図12から求められるシャドーコーンの半径 R_s と実験結果を比較したものである. これから, ポアポテンシャル, ボルン-メイヤーポテンシャルは実験と全く一致しないこと, およびトーマス-フェルミポテンシャルは (ゾンマーフェルトの近似でもモリアの近似でも) 実験と良く一致することが分かる. ただし, より良い一致を得るためには次のような若干の補正をしなければならない. 上のトーマス-フェルミポテンシャルによる計算では遮蔽距離 a としてはよく使われるフィロソフの値が用いられているが, これをパラメーターと見なして因子 0.95 を乗じたものを用いるとより良い一致が得られる.

He^+ , Ne^+ , Ar^+ イオンの Ta に対するシャドー・コーンの形を求めることも行なわれ, それからトーマス-フェルミポテンシャルがやはり良い近似であることが見出されている.

表1 1 keV の He⁺ イオンに対する Ti のシャドー・コーンの半径 R_s の実験値と計算値. L は Ti 原子の中心からの距離を示す. L も R_s も単位は Å.

実験結果 (ICISS 法)		L=2.89	L=4.16	L=5.15
		1.02	1.15	1.28
ポテンシャル				
計 算	ボ ー ア	0.83	0.89	0.92
	ボルン-メイヤー	1.20	1.32	1.38
	トーマス-フェルミ-ゾンマーフェルト	1.07	1.19	1.28
	トーマス-フェルミ-モリア	1.09	1.21	1.29

5.4 表面原子構造の解析^{7)~9), 11), 13~15)}

本節では ICISS を用いて表面の原子構造を解析したいいくつかの例を示す. 例としては TiC(001), TiC(111), Si(001), Si(111) 表面をとりあげる.

5.4.1 TiC(001) 表面¹⁵⁾

TiC(001) 表面は図 8(b) に示した構造をもつ. その意味ではこの表面の構造はすでに分っているのであるが, 次の点が不明である. TiC(001) 表面が結晶模型を切断した場合のように理想的な構造をもつ場合, 表面の Ti 原子と C 原子は同じ高さにある. しかし, 表面では一般に表面エネルギーを極小にするような原子位置の緩和が起こる. したがって, 現実の TiC(001) 表面では, Ti 原子と C 原子は同じ高さにならないかも知れない. この種の緩和はランプリング (rumpling) 緩和と呼ばれる. このランプリング緩和の大きさを ICISS によって求めよう.

図13(a) は TiC(001) 表面に 1 keV の He⁺ イオンを入射したとき, ICISS 条件で表面の C 原子から散乱されてくる He⁺ イオンの強度をイオン入射角 α (表面から測る) の関数として測定した結果である. 測定は表面の Ti 原子と C 原子が交互に並んでいる $\langle 100 \rangle$ 方位において行なわれた ($[100]$ 方位及びそれと 180° 反対の $[100]$ 方位において, 当然のことながら, 同じ結果が得られた). 図13(a) において見られるシャドー・イング効果は表面の C 原子が隣りの Ti 原子のシャドー・コーンによって隠されることによって生じる. そのシャドー・イングの臨界角は $\alpha_c = 24^\circ$ である. 図13(b) は臨界角 $\alpha_c = 24^\circ$ における状況を示している. 破線は 1 keV He⁺ イオンに対する Ti のシャドー・コーンを示すが, その形は既知である [図11(a)参照]. ICISS 条件では, シャドー・イングが始

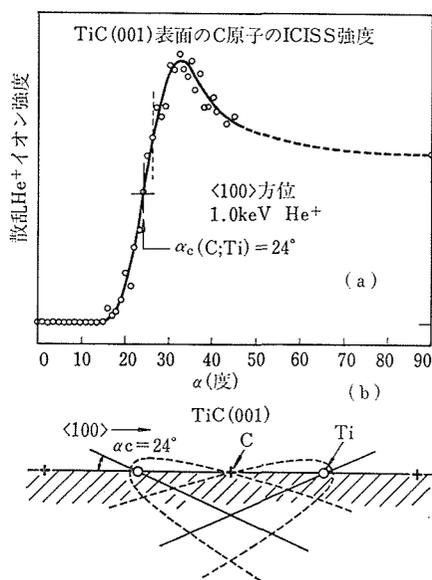


図13 (a) TiC の (001) 表面に 1 keV の He⁺ イオンを入射したとき, ICISS 条件で表面の C 原子から散乱されてくる He⁺ イオンの強度のイオン入射角 α 依存性 (α は表面から測る). 測定は $\langle 100 \rangle$ 方位において行われた. α_c で示された角度における強度の零への落下は (b) に示されたシャドー・イング効果による. (b) 上図 (a) の結果にもとづいて表面の C 原子位置を決定するための作図.

まる臨界的状況において, シャドー・イング効果を及ぼす原子 (今の場合 Ti 原子) シャドー・コーンの周端はシャドー・イング効果を受ける原子 (今の場合 C 原子) の中心を良い近似で通過しなければならない. こうして, 図13(b)において, C 原子の位置は $[100]$ 方位と $[\bar{1}00]$ 方位に対して描かれた二つのシャドー・コーンの交点になければならない. こうして求められた表面 C 原子の位置は,

実験誤差 ($\pm 0.1 \text{ \AA}$) の範囲内で緩和を起こしていない理想的な位置に一致していることが分った。

5.4.2 TiC(111) 表面^{7),8)}

TiC(111) 表面は図 8(a)に示した構造を持つが、第一層の Ti 原子層と第二層の C 原子層との間隔は TiC 結晶中における対応する層間隔と同じであるとは限らない。表面でのこの層間隔を ICISS によって求めよう。

図14(a)は TiC(111) 表面に 1 keV の He^+ イオンを入射したとき、ICISS の条件で第二層目の C 原子から散乱されてくる He^+ イオンの強度を前と同様にイオン入射角 α (表面から測る) の関数として測定した結果である。測定は $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方位において行なわれた [図 8(a)において上向きの方角]。図14(a)において見られるシャドーイング効果は第二層目の C 原子が第一層目の Ti 原子のシャドー・コーンによって隠されることによって生

じる。そのシャドーイングの臨界角は $\alpha_c = 57^\circ$ である。図14(b)は臨界角 $\alpha_c = 57^\circ$ における状況を示しており、破線は 1 keV He^+ に対するシャドー・コーンで、その形は既知である [図11(a)参照]。TiC(111) 表面の低速電子線回折パターンは 1×1 であるから、第二層目の C 原子は第一層目の Ti 原子から $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に $a_0/\sqrt{6} = 1.77 \text{ \AA}$ だけ離れた垂直線 l 上のどこかになければならない。したがって、第二層目の C 原子の位置はこの垂直線 l とシャドー・コーンとの交点として求められる。こうして求められる第一層目の Ti 原子層と第二層目の C 原子層との間隔は 1.0 \AA で、これは TiC 結晶中における対応する値 1.25 \AA に較べて約 20% 縮んでいる。すなわち、TiC(111) 表面では顕著な緩和が認められる。

5.4.3 Si(001) 表面^{9),15)}

清浄な Si(001) 表面は 2×1 の超格子に再配列

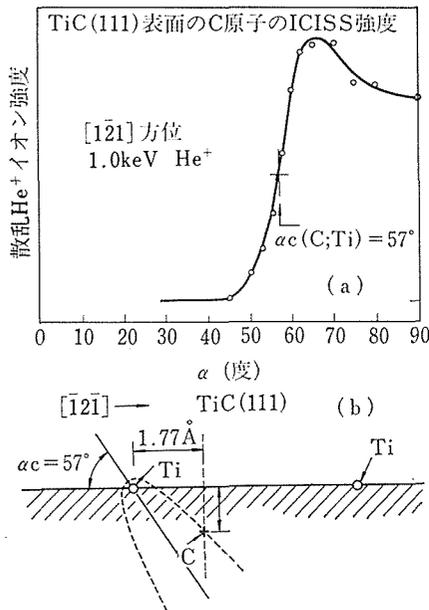


図14 (a) TiC の (111) 表面に 1 keV の He^+ イオンを入射したとき、ICISS 条件で第二層目の C 原子から散乱されてくる He^+ イオンの強度のイオン入射角 α 依存性 (α は表面から測る)。測定は $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方位において行われた。 α_c で示された角度における強度の零への落下は (b) に示されたシャドーイング効果による。(b) 上図 (a) の結果にもとずいて表面の Ti 原子と第二層目の C 原子の相対位置を決定するための作図。

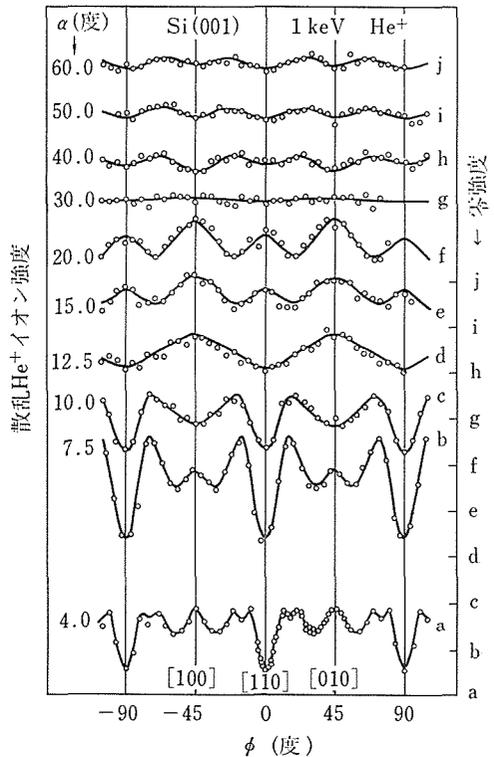


図15 Si の (001) 表面に 1 keV の He^+ イオンを入射したとき、ICISS 条件で散乱されてくる He^+ イオンの強度をイオン入射方向の方位角 ϕ の関数として測定した結果。測定は種々のイオン入射角 α (表面から測る) に対して行なわれた。

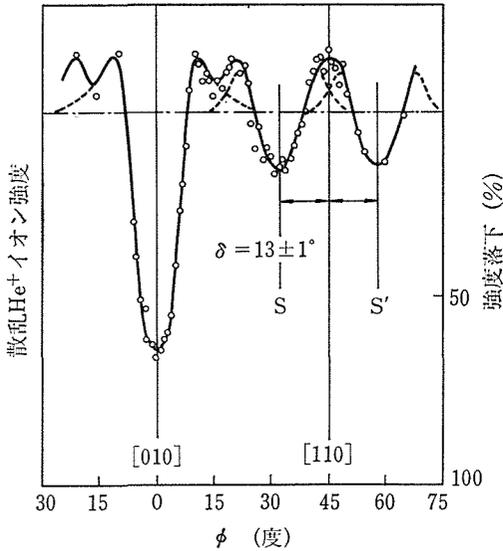


図16 図15の $\alpha=4^\circ$ 強度曲線を一部拡大したもの。[110] 方位および [010] から $\pm 13^\circ$ ずれた方位で観測される強度の落下はシャドーイング効果による。

した構造をもつ²³⁾。ただし、表面下かなりの歪みが存在すること、表面も部分的に $c-4 \times 2$ の超格子に再配列していることが知られている²³⁾。この表面再配列に関して、原子空孔モデル^{24)~26)}、結合した鎖状モデル^{27),28)}、ダイマーモデル^{29)~33)}など多くのモデルがこれまでに提案されている。本項では、ICISS によってこの Si(001) 表面の原子構造を解析した結果について述べる。

図15は、Si(001) 表面に 1 keV の He⁺イオンを入射し、表面の Si 原子によって ICISS 条件で散乱されてきた He⁺ イオンの強度をイオン入射方向の方位角 ϕ の関数として測定した結果を示す。測定は種々のイオン入射角 α (表面から測る) に対して行なわれた。図15において、特に α の小さなところで、種々のシャドーイング効果が観測される。図16は図15の $\alpha=4^\circ$ の実験結果を部分的に拡大したものである。 $\phi=0^\circ$ ([110]), $32 \pm 1^\circ$ (方位 S), $58 \pm 1^\circ$ (方位 S') において見られる強度の落下は、シャドーイング効果によるものである。実際、これらの強度落下の左右でフォーカシング効果による強度の増大が見られる (破線で示されている)。この結果は図17(a) に示した再配列を起こしていない 1×1 構造と当然のことながら矛盾する。実際、もし図17(a) のような構造であれば、シ

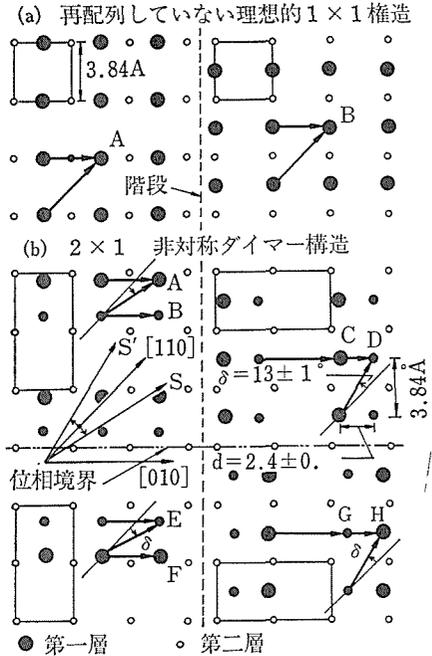


図17 (a) Si の (001) 表面の再配列していない場合の構造。(b) Si の (001) 表面がダイマーの形成によって再配列した場合の構造。図16の ICISS データはこの図のような再配列が起っていることを示しており、かつダイマー内原子間距離の表面に平行な距離が $2.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ と求まる。

ャドーイング効果は図中に矢印で示したように $\langle 110 \rangle$ 方位および $\langle 010 \rangle$ 方位において起こるのであろう。しかし現実には、シャドーイング効果は $\langle 110 \rangle$ 方位と $\langle 010 \rangle$ から左右に 13° ずれた S および S' 方位において起こっているのである。これは、図17(b) に示したように、表面の Si 原子が二個ずつ対になって接近し、ダイマーを作っていることを如実に示している。この場合のシャドーイング効果は、図中に矢印で示したように、 $\langle 110 \rangle$ 方位と $\langle 010 \rangle$ から左右にある角度 δ だけずれた方位で起こることが容易に理解できよう。ずれた角度 δ が 13° であることから、ダイマー内原子間距離の表面に平行な長さは $2.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であることが分る。これは最近の理論的に計算された値 2.3 \AA ³³⁾ と良く一致している。

5.4.4 Si(111) 表面^{13),14)}

Si は (111) 面で劈開する。室温でへき開された (111) 表面は 2×1 の超格子に再配列しているが、これを 370°C 以上に加熱すると 7×7 の超格

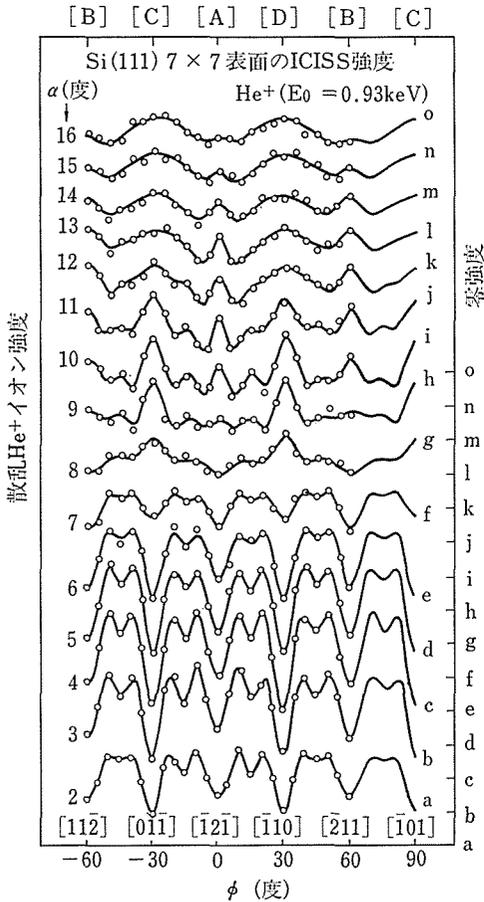


図18 Si (111) -7×7表面に0.93keV の He⁺ イオンを入射したとき、ICISS 条件で散乱されてくる He⁺ イオンの強度をイオン入射方向の方位角 ϕ の関数として測定した結果。測定は種々のイオン入射角 α (表面から測る) に対して行われた。

子に再配列する²³⁾。この転移は不可逆的で、温度を再び下げても元に戻らない。7×7の超格子は830°C以上で1×1格子に転移するが²³⁾、この転移は可逆的である。以下で7×7超格子構造をICISSによって解析した結果について述べる。

Si(111)-7×7表面に0.93 keVのHe⁺イオンを入射し、表面のSi原子から散乱されてくるHe⁺イオンの強度をICISS条件においてイオン入射方向の極角 α (表面から測る)と方位角 ϕ の関数として測定した。測定された散乱イオン強度の α, ϕ 依存性が図18, 19にまとめられている。以下では方位を単純化して表わすために次の略号を用いる: [A]≡[112], [112], 又は[211]; [B]≡[121],

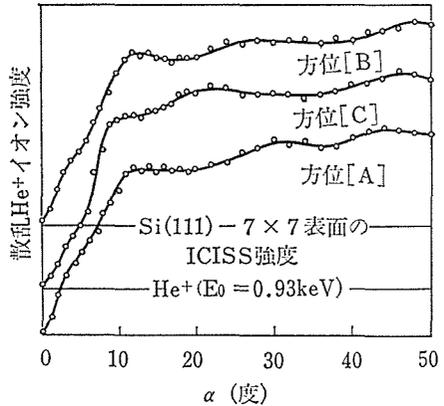


図19 Si (111) -7×7表面に0.93keVのHe⁺イオンを入射したとき、ICISS条件で散乱されてくるHe⁺イオンの強度をイオン入射角 α (表面から測る)の関数として測定した結果。測定は三つの方位[A], [B], [C](図22で定義されている)で行われた。

[112], 又は[211]; [C]≡[101], [110], 又は[011]; [D]≡[101], [110], 又は[011] ([A], [B], [C], [D]は後で議論する図23に示されている)。ICISSの測定によれば、[C]と[D]の間に有意な差は認められなかった。図18, 19においてシャドーイング効果に基づく種々の強度変化が認められ、それは7×7構造を直接的に反映しているはずのものである。

Si(111)-7×7表面の種々の構造模型に対して散乱He⁺イオンの強度をイオン入射方向の関数として理論的に計算し、それを図18, 19の実験結果と比較した。計算法の詳細は省略するが、He⁺-Si間相互作用ポテンシャルとしてトーマスフェルミーモリアポテンシャルを用い、He⁺イオンの中性化はいわゆる指数関数の近似でとり入れた。

図20は再配列を起こしていない理想的なSi(111)-1×1表面に対して計算されたHe⁺イオン散乱強度の α 依存性 $I(\alpha)$ を示す。[C]方位において、 $I(\alpha)$ は $\alpha \leq 16^\circ$ で零に落ちることが分るのであろう。これは、全ての第一層目のSi原子が隣りのSi原子のシャドーイング効果を受け、かつ全ての第二層目のSi原子が隣りのSi原子のシャドーイング効果を受けることによる。第一層目、第二層目のいずれにおいても、シャドーイング効果をおよぼし合うSi原子間の距離は3.84 Åである。

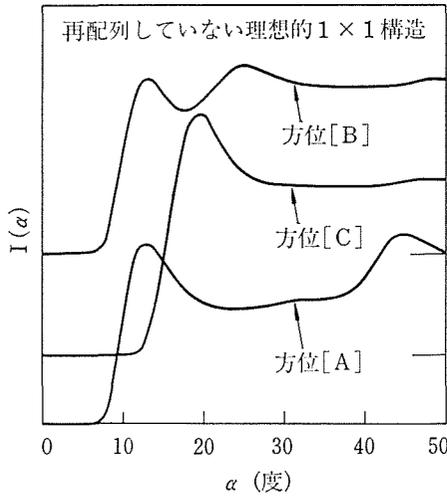


図20 Si (111) 表面の再配列していない理想的 1×1 構造に対する散乱 He⁺ イオン強度変化の計算結果。

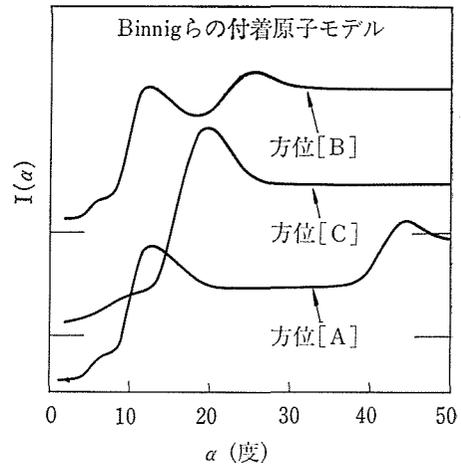


図21 Si (111)-7×7 表面の Binnig らの付着原子構造モデルに対する散乱 He⁺ イオン強度変化の計算結果。

る。これに対し、図19に示されている実験結果では、[C] 方位において $\alpha \approx 9^\circ$ に顕著な肩が現れている。これは別のシャドーイング効果が重要であることを示している。言い換えれば、7×7 構造は再配列を起こしていない 1×1 構造と著しく異なることを示している。解析によれば、わずかな原子変位によって再配列が起こっていると考えるモデル^{34)~36)} は受け容れがたい。上で述べた別のシャドーイング効果が $\alpha \approx 9^\circ$ を臨界角として起っているという事実は、互いの距離が [C] 方位において約 8 Å であるような Si 原子の存在を示している。この約 8 Å という距離は、上で述べた 1×1 構造の場合の [C] 方位での Si 原子間距離 3.84 Å の約 2 倍である。これは表面原子空孔または表面付着原子の存在を想起させる。しかし、単純な表面原子空孔モデル^{37),38)}、表面付着原子モデル^{6),26)} は、 $\alpha \approx 9^\circ$ における肩の強い強度を説明することができない。例として、Binnig ら⁶⁾ の付着原子モデルに対して計算された $I(\alpha)$ を図21 に示す。 $\alpha \approx 9^\circ$ に肩が見られるが、その強度は図19の実験結果と較べると弱すぎる。さらに、実験結果において [B] 方位の $\alpha \approx 47^\circ$ 、[C] 方位の $\alpha \approx 46^\circ$ 、[A] 方位の $\alpha \approx 30^\circ$ に見られる構造が図21では現れていない。上昇する原子と下降する原子が輪環状の配置をとるモデル^{39),40)} も提案されているが、図19の実験結果を説明することはできない。上で述べた解析を通じて、7×7 構造はもっと激しい

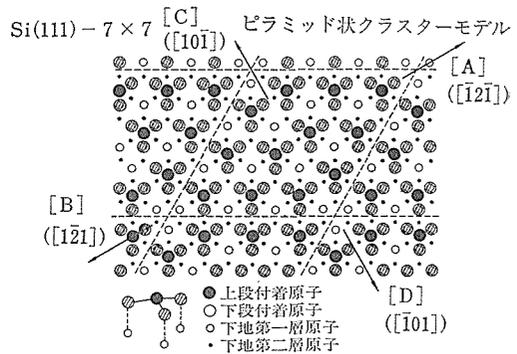


図22 ICISS 実験から導かれた Si (111) -7×7 表面構造に対するピラミッド状クラスターモデル。

再配列を起こしていることが分った。この意味でミルクスツールモデル⁴¹⁾、トライマーモデル⁴²⁾が注目を引くが、残念ながらこれらのモデルも実験結果と両立しない。表面層が欠落した谷が 7×7 の周期で配列していると考えられるモデル⁴³⁾も提出されているが、これは最近の走査トンネル顕微法によって得られた像⁶⁾ と矛盾する。

こうして、これまでに提案されているどのモデルも図18, 19の実験結果と両立しないことが分った。そして上で述べた実験結果の特徴を満足しうるモデルを探索した結果、図22に示した「ピラミッド状クラスターモデル」と名付けた構造がほとんど唯一の満足すべき解であることが分った。このモデルでは、図22の左下に示した4個の原子から成るピラミッド状の原子クラスターが、7×7

の表面単位胞中に12個存在する。その配列の仕方は走査トンネル顕微法によって得られた像を参考にして決められた。図23の実線はこのモデルに対して計算された $I(\alpha)$ を示す(図中のヒストグラムと鎖線は計算の途中の結果を示すもので、説明は省略する)。図23と図19の実験結果を比較すると、両者は大変良い一致を示していることが分る。図23のモデルは図18の実験結果とも両立する。

図23のモデルは一見したところ不合理に見える。なぜなら、再配列していない理想的な 1×1 構造に較べて切れた結合の数が増えているからである。しかし、これは通常の sp^3 混成を考えるからであって、 sp^2 混成を考えればピラミッド状のクラスターは安定化される可能性がある。

図23のモデルは、ICISSの結果および上で言及した走査トンネル顕微法⁹⁾のほかに、他の多くの実験結果を説明することができる。ラザフォード後方散乱の実験^{44),45)}によれば、 7×7 構造では表面の原子は横方向には余り動いていない。この結果は図23のモデルと一致する。熱エネルギーのHe原子線回折の実験⁴³⁾によれば、深さ約 3 \AA で横方向の広がりが約 11 \AA の谷が 7×7 単位胞中

に1個存在するという。図23のモデルでは、そのような谷が単位胞の角に存在している。光電子分光によって観測される三つの表面電子状態^{46),47)}のうち、フェルミ準位 E_0 の下 $\sim 0.2 \text{ eV}$ にある状態 (s, p_z 的) と $\sim 1.8 \text{ eV}$ にある状態 (p_x, p_y 的) はピラミッド状クラスターの二つの“分子軌道”に、そして $\sim 0.8 \text{ eV}$ にある状態 (s, p_z 的) は付着原子を持たない下地第一層目の原子の切れた結合に帰属させることができる。

5.5 表面吸着構造の解析⁴⁸⁾

本節では図8(a)に示した構造をもつ TiC(111) 表面に酸素原子が吸着する場合の吸着位置を ICISS によって解析した例を示す。

TiC(111) 表面を超高真空中で清浄にしたあと酸素を導入すると、約 20 L (ラングミュア $\equiv 10^{16}$ Torr \cdot sec) の酸素露出で、単層の酸素原子が表面に吸着される。このとき、低速電子線回折パターンは 1×1 である。以後この表面を TiC(111)- $1 \times 1 \text{ O}$ と記す。以下でこの表面の吸着酸素原子の位置を ICISS により解析する。

図24は TiC(111)- $1 \times 1 \text{ O}$ 表面に 1 keV の He⁺

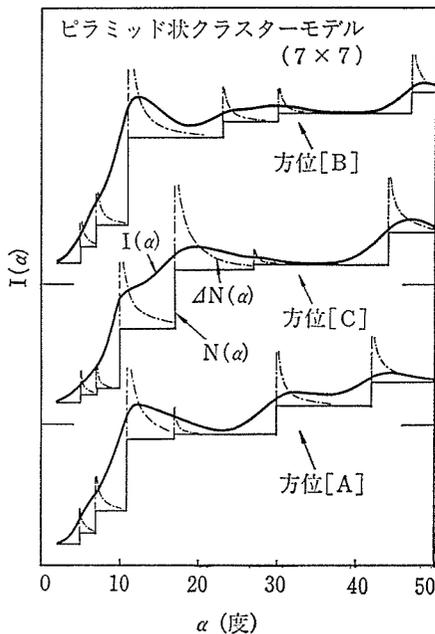


図23 図22に示されたSi(111)- 7×7 表面のピラミッド状クラスターモデルに対する散乱He⁺イオン強度変化の計算結果。

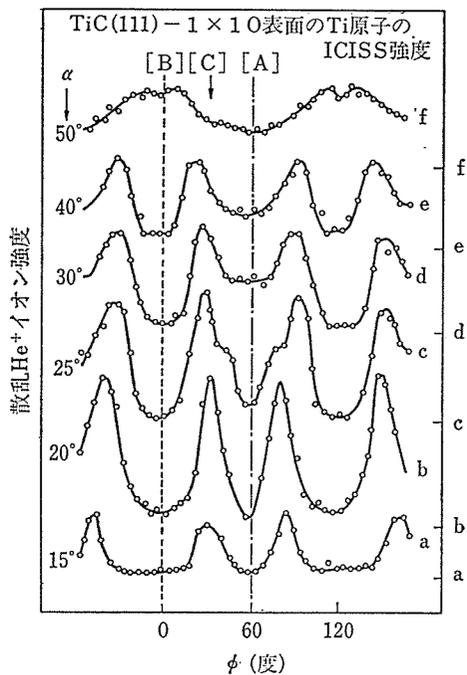


図24 単層の酸素原子を吸着したTiC(111)- $1 \times 1 \text{ O}$ 表面のTi原子のICIS強度変化。 1 keV のHe⁺イオンに用いられた。

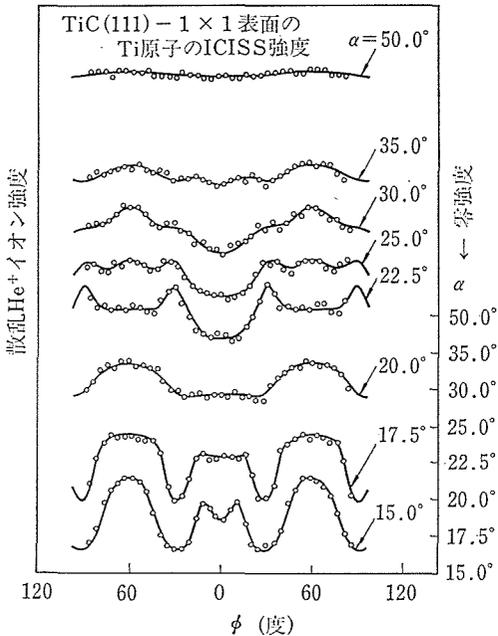


図25 清浄 TiC (111) -1×1 表面の Ti 原子の ICISS 強度変化. 1keV の He⁺ イオンが用いられた.

イオンを入射し、表面の Ti 原子から ICISS 条件で散乱されてきた He⁺ イオンの強度をイオン入射方向の方位角 ϕ の関数として測定した結果である。測定はイオン入射角 α (表面から測る) を 15° から 50° まで変えて行なわれた。比較のために、清浄な TiC(111) -1×1 表面に対する同様の測定結果を図25に示す。

図24と図25を比較すると、図24では、吸着した酸素原子が表面の Ti 原子を隠すことによって生じるシャドーイング効果が、図中に鎖線と破線で示した方位 [A] および [B] で起っていることが分る。図26において、いま述べた方位 [A] および [B] が TiC(111) -1×1 表面のどの方向に対応するかが示されている。これらの方向で吸着酸素原子による表面 Ti 原子のシャドーイング効果が観測されるのであるから、吸着酸素原子は、表面 Ti 原子位置を通してこれらの方向に平行な図中の鎖線および破線の上になければならない。言い換えると、吸着酸素原子は鎖線と破線の交点、すなわち(i)表面 Ti 原子の頂上位置、または(ii)三個の隣接表面 Ti 原子の中心位置のいずれかに存在しなければならない。しかし、(i)の可能性は否定される。なぜなら、もし吸着酸素原子が表面 Ti 原子の頂上位置に存在すると、図26に示した [C]

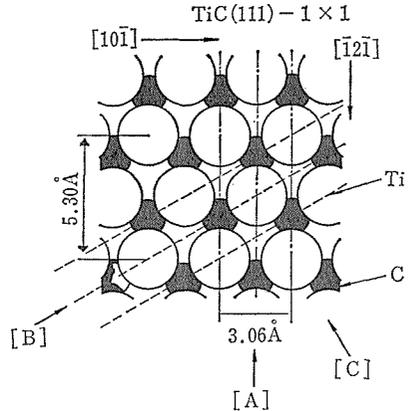


図26 図24の結果から TiC (111) 表面上の吸着酸素原子位置を決定する説明図.

方位でシャドーイング効果が観測されなければならないが、図24を見ると [C] 方位ではシャドーイング効果が全く観測されないからである。

したがって、吸着酸素原子は、三個の隣接表面 Ti 原子の中心位置になければならないが、その位置には直下に第二層の C 原子が存在するかしないかによって二種類ある。このどちらであるかを区別するため、表面の Ti から ICISS 条件で散乱されてくる He⁺ イオンの強度をイオン入射角 α (表面から測る) の関数として測定した。結果が図27に点と実線で示されている。比較のために清浄な TiC(111) 表面に対する同様の結果が破線で示されている。いずれも測定は $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[1\bar{2}1]$, $[10\bar{1}]$ 方位において行なわれた。図27を見ると、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方位と $[1\bar{2}1]$ 方位では吸着酸素原子による表面 Ti 原子のシャドーイング効果が顕著に見られ、そのシャドーイング効果の臨界角はそれぞれの方法で 27° , 48° である。両方位でのシャドーイング効果が開始する臨界角での状況が図28に作図されている ($[\bar{1}2\bar{1}]$ 方位と $[1\bar{2}1]$ 方位は丁度 180° 反対の方位であることに注意)。図中のシャドー・コーンの形状はトーマス・フェルミー・モリアポテンシャルを用いて計算したものである。この作図から、吸着酸素原子の位置は直下に第二層目の C 原子が存在しない位置であることが分る。そして、吸着酸素原子の表面からの高さは図28に示したように $0.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であることが分る。

こうして、TiC(111) 表面に吸着する酸素原子は三個の隣接表面 Ti 原子の中心位置のうち、直下に第二層目の C 原子が存在しない位置であるこ

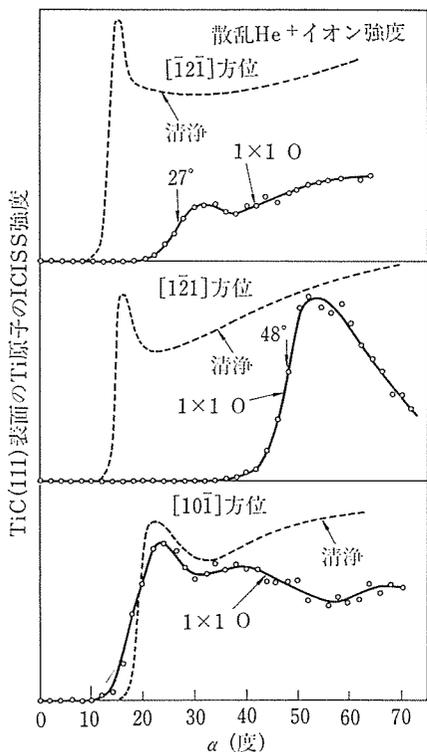


図27 TiC(111)表面のTi原子のICISS強度変化。1keVのHe⁺イオンが用いられた。破線は表面が清浄な場合の結果で、点と実線は表面が単層の酸素原子を吸着した場合の結果を示す。

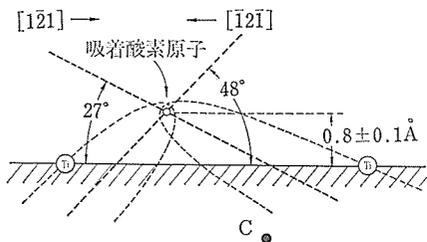


図28 図27の結果にもとづいて吸着酸素原子の位置を決定するための作図。

とがICISSによって分ったが、高分解能電子エネルギー損失分光による振動解析⁴⁹⁾によれば、その位置とその位置から僅かにずれた位置の二種類の吸着位置があることが解析される。]

5.6 表面欠陥構造の解析^{11), 15), 50)~52)}

本節ではICISSが表面欠陥構造の解析にも有効であることを示すため、TiC(001)表面に形成される表面原子空孔の構造をICISSによって解析し

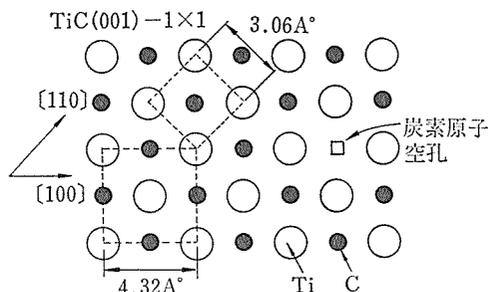


図29 TiC(001)表面にはある条件(本文参照)で表面炭素原子空孔がつけられることを示す図。

た例について述べる。

TiC(001)表面は1000 eV程度のHe⁺イオンで衝撃されるとC原子が選択スパッタされるためC組成が減少する。国時に、表面層の原子は無秩序にかき混ぜられるため、当然の事ながらLEEDパターンは全く観測されなくなる。この表面を~1000°C以上で焼鈍すると、原子配列が秩序化して明瞭な1x1 LEEDパターンが現れる。しかし、たとえ明瞭な1x1 LEEDパターンが観測されたとしても、焼鈍温度が~1400°C以下の時には、この表面は無秩序に分布した表面C原子空孔を含んでいる(図29参照)。この表面C原子空孔は焼鈍温度が~1600°C以上になってはじめて消失する。これらの事実は次の実験結果から判明した。

図30の曲線(a)はイオン衝撃のあと~1600°Cで焼鈍したTiC(001)表面に1 keVのHe⁺イオンを入射した時、ICISS条件で表面のTi原子から散乱されてきたHe⁺イオンの強度をイオン入射角αの関数として測定した結果である。測定は表面のTi原子とC原子が交互に並んでいる[100]方位で行われた。α_c=22.1°を臨界角として観測されるシャドーイング効果は図31(a)のように、各表面Ti原子が隣りの表面C原子のシャドーコーンによって隠されることによって起こる。図30において、曲線(b)はイオン衝撃のあと少し低い温度~1400°Cで焼鈍した表面について同様の測定を行った結果である。この場合にも、上で述べたと同様のシャドーイング効果が観測されるが、しかし強度は零までは落ちず、斜線で示された肩を示す。この肩は表面にC原子空孔が存在することを如実に示している。すなわち、図31(b)に示したように、表面にC原子空孔が存在すると、そ

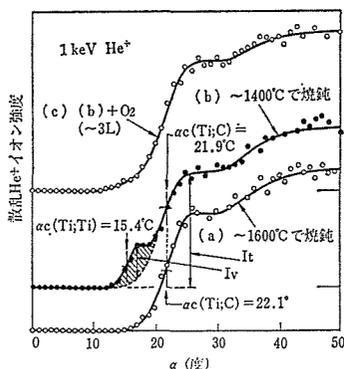


図30 TiC の (001) 表面に 1keV の He⁺ イオンを入射したとき、ICISS 条件で表面の Ti 原子から散乱されてくる He⁺ イオンの強度をイオン入射角 α (表面から測る) の関数として測定した結果. 測定は [100] 方位において行なわれた. 曲線 (a) は表面をイオン衝撃したあと \sim 1600 $^{\circ}$ C で焼鈍した場合, 曲線 (b) はイオン衝撃のあと \sim 1400 $^{\circ}$ C で焼鈍した場合である. 曲線 b において斜線で示した肩は表面 C 原子空孔の存在を示している. 曲線 (c) は曲線 (b) に対応する表面を約 3L だけ酸素に露出した場合の結果で, 曲線 (b) で見られる肩が消失しているのは, 酸素原子が表面炭素原子空孔に落ち込んで吸着されるためである.

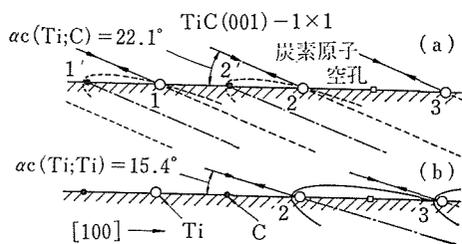


図31 図30の曲線 (b) において見られる斜線で示された肩は表面炭素原子空孔の存在によることを示す図.

の隣の Ti 原子はシャドーイング効果を受けない. イオンの入射角 α がさらに小さくなると, 図31(b)のように, シャドーイング効果を受けずに生き残った表面 Ti 原子も隣の表面 Ti 原子のシャドーイング効果を受け, 観測される散乱イオン強度は図30の曲線(b)において見られるように零に落ちる. ここで, 次の事に注目すべきである. 最後に述べたシャドーイング効果の臨界角は図30の曲線(b)から分るように $\alpha_c = 15.4^{\circ}$ であるが, これ

は表面 C 原子空孔の周りの Ti 原子が本来の位置から変位していないと仮定した場合に予想される臨界角 $\alpha_c = 15.7^{\circ}$ と実験誤差内 ($\pm 1^{\circ}$) で一致している. すなわち, 表面 C 原子空孔の周りの Ti 原子は $\pm 0.1 \text{ \AA}$ の実験誤差内で本来の位置から動いていない.

なお, 詳細は省略するが, 図30の曲線(b)において見られるような肩の相対強度から表面 C 原子空孔の濃度を求めることができる. 曲線(b)の場合, その濃度は $10 \pm 2\%$ と求まる.

さて, 図30の曲線(b)に対応する表面 (上で述べたように約 10% の表面 C 原子空孔を有する) を \sim 3L だけ酸素に露出したあと同様の測定を行った結果が図30の曲線(c)で示されている. 曲線(c)では曲線(b)の場合に見られた肩が消失してしまっていることが分るのであろう. これは酸素原子が表面 C 原子空孔に落ち込んで吸着されたことを示している. 表面 C 原子空孔を含まない TiC(001) 表面はかなり不活性である. たとえば, 単層の酸素吸着が起こるためには 1000 L 以上酸素に露出しなければならない⁵³⁾. ところが, 上で述べたように, 表面 C 原子空孔には僅か \sim 3 L で 100% の酸素吸着が起こる. これは表面 C 原子空孔が化学的に極めて活性であることを示している.

5.7 表面原子熱振動振幅の解析^{12), 51)}

表面原子の熱振動振幅は, 表面で結晶の対称性が破れているため, 一般に結晶内部の原子の熱振動振幅より大きくなっている. 表面原子の熱振動は, 従来, 低速電子線回折 (LEED) の散乱強度の温度変化から求められてきた⁵⁴⁾. この手法では, 散乱強度の温度変化をデバイ-ワラー因子を用いて解析し, 表面熱振動に伴うデバイ温度が評価される. このとき, 低速電子の表面での侵入の深さが約 20 \AA あるため, 表面数層での熱振動振幅の平均値が求められる. 一方, 低速イオン散乱分光 (ISS) は, 中性化確率の高いイオン種を用いれば, 表面最外層の情報が得られるため, 表面第一層の熱振動振幅を求める手法として注目されてきた. ISS を用いて表面原子の熱振動振幅を求める研究では, 従来, 熱振動により平衡位置からずれた原子により散乱されるイオンの強度が温度により変化する現象を, 計算機実験により解析し, 対応する熱振動振幅を求めていた⁵⁵⁾. この手

法では、熱振動により生じた小さな変位を高感度でとらえるため、イオンの散乱角 θ_L を小さくとり、 Ar^+ のような重いイオン種を用いて、多重散乱されたイオンのエネルギー分離をよくする条件の下で実験が行われた。この場合、散乱角を小さくとって多重散乱を問題とするため、実験結果の解析には単純な原子鎖モデルは不適當であると思われる。一方、ICISS では、散乱角を大きくとり ($\theta_L \approx 180^\circ$) 後方散乱されたイオンのみ観測するため、異なる原子鎖間で散乱されたイオンの断面積が相対的に小さくなり、原子鎖モデルを用いた解析が有効になる。また、上述の方法のように、温度を変えて実験を行う必要が無く、ある温度での熱振動振幅が直接求まるという利点を持っている。

ICISS 実験は TiC(111) 面に 1 keV の He^+ イオンビームを入射して行った。最外層の Ti により散乱されたイオン強度が、イオン入射角 α (表面から測る) の関数として、 $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[1\bar{2}1]$, $[10\bar{1}]$ 方位にイオンを入射して室温で測定された。図32に実験結果が白丸で示されている。 α を下げていくとイオン強度が徐々に減少するが、これは、次節で述べる、イオン中性化による。入射イオンは、固体表面の電子を捕えて高い確率で中性化されるが、中性化確率は α が減少すると表面電子を捕獲する機会が多くなるため大きくなると考えられている。このことは、また、イオン散乱分光法が表面に敏感であることの一つの原因にもなっている。さらに α を下げていくと、散乱イオン強度は、一度増大してから急激に零に落下する。このシャドーイング効果が、表面原子配列に関する有効な情報をもたらすことは前節までに述べた。一方、シャドーイングが起こる直前に見られる散乱イオン強度の増大はフォーカシング効果と呼ばれ、散乱イオンがシャドーコーンの外側に凝縮されるためである。もし、表面の Ti 原子が平衡位置で静止して配列していたならば、シャドーイングによる散乱イオン強度の落下は急激に起こり、フォーカシング効果による強度の増大も著しく大きくなる。ところが、実際には、表面の Ti 原子は、平衡位置のまわりに熱振動しており、そのため図32のように、シャドーイング効果による強度の減少はなだらかとなり、フォーカシング効果による強度の増大はそれほど急激ではなくなる。こ

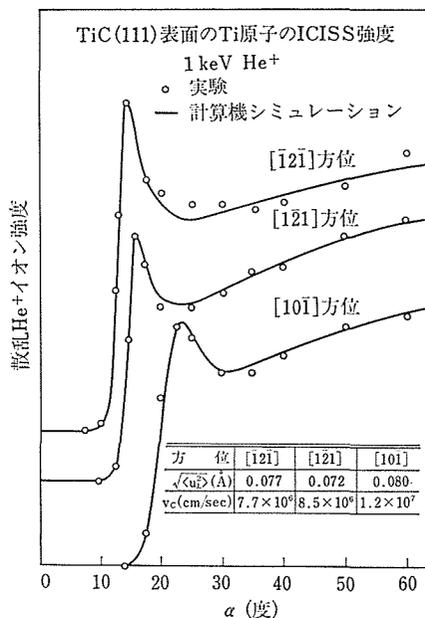


図32 丸印はTiC(111)面のTi原子から散乱された He^+ イオンの強度を ICISS 条件で実験的に求めたものである。実験は $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[1\bar{2}1]$, $[10\bar{1}]$ 方位で 1 keV の He^+ イオンを用いて行われた。実線は計算機シミュレーションで最適値を求めたものである。図中の表は表面に垂直方向の振動振幅の平均値 $\langle u_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$ と、イオン中性化の特性速度 v_c の最適値。

のような、Ti 原子の熱振動による効果を考慮すれば、表面 Ti 原子の熱振動振幅を求めることができる。

実験結果の解析は、イオンの散乱軌道をコンピュータ・シミュレーションにより求め、両方の結果を比較して行った。1 keV の He^+ と Ti 間の相互作用ポテンシャルについては、トーマス・フェルミー・モリアポテンシャルを用い、その遮蔽の長さとしてフィロソフの長さを用いた¹⁰⁾。

ICISS 条件では、前述のように異なる原子鎖間の散乱は無視することができ、また近似的に隣接する二原子による散乱を考慮すれば十分である。まず最初に、熱振動がない場合、すなわち、表面原子が平衡位置に留まっている場合を考える。中心力 $V(r)$ を及ぼし合って相互作用する二粒子の軌道が図33に示されている⁵⁰⁾。まず最初に重心系での軌道を考える。重心系での二粒子の散乱角 θ_g は、

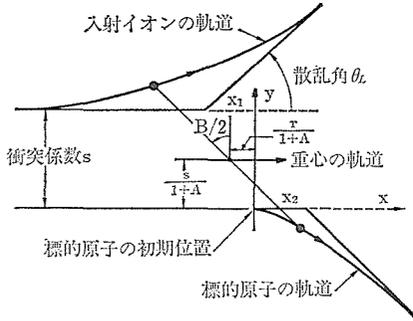


図33 イオン散乱の軌道計算の説明図。

$$\theta_G = \pi - 2s \int_R^{\infty} dr [r^2 g(r)]^{-1/2}$$

であり、また時間積分 τ は

$$\tau = (R^2 - s^2)^{1/2} \int_R^{\infty} dr \left[g(r)^{-1} \left(1 - \frac{s^2}{r^2} \right)^{-1/2} \right]$$

で与えられる。ここで

$$g(r) = [1 - s^2/r^2 - V(r)/E_r]^{1/2},$$

である。この式で、 s は衝突係数、 E_r は相対運動のエネルギー、 r は原子-イオン間距離、 R は $g(R) = 0$ で与えられる、二粒子が最接近したときの相対距離である。相対運動のエネルギー E_r は $E_r = A E_0 / (1 + A)$

で与えられ、 E_0 は入射イオンの実験室系でのエネルギー、 A は標的原子と入射イオンの質量比である。これらの重心系での運動方程式の解は、次

式で実験室系の散乱角 θ_L に変換される。

$$\tan \theta_L = A \sin \theta_G / (1 + A \cos \theta_G)$$

これらの式で与えられる二体散乱の式を用いて、等間隔に並んだ Ti 原子鎖による連続した二体散乱を受けて散乱される He^+ イオンの軌道を求めた。

図34は ICISS 条件でのイオンの散乱軌道を分類したもので、図のように、A から D までの四つの型に分類できる。 α が高いときには、(a) のような一回散乱と、(b)、(c)、(d) のような二回散乱が現れる。一方、(c) の点線で示されるような三回散乱は、第一回目の散乱により標的原子が強い反跳を受けるため、点線のような三回散乱は起こらないと考えられる。 α を下げていくと、(a)、(b)、(c)、(d) は (a')、(b')、(c')、(d') に変化する。すなわち、二回散乱 (a')、(b') および三回散乱 (c')、(d') が起こる。(c') および (d') で、一回目の散乱を受けた標的原子は、エネルギーが小さいため ($\sim 1 \text{ eV}$) 強くは反跳しないと考えられる。それゆえ、 α が小さいときには図のような三回散乱が起こり得ると考えられる。さらに α を下げていくと、ICISS 条件では、(c') や (d') のような三回散乱は観測されなくなり、(a') と (b') の二回散乱のみが起こり得る。そしてある臨界角 α_c で、(a'') のように、シャドーコーンが隣接す

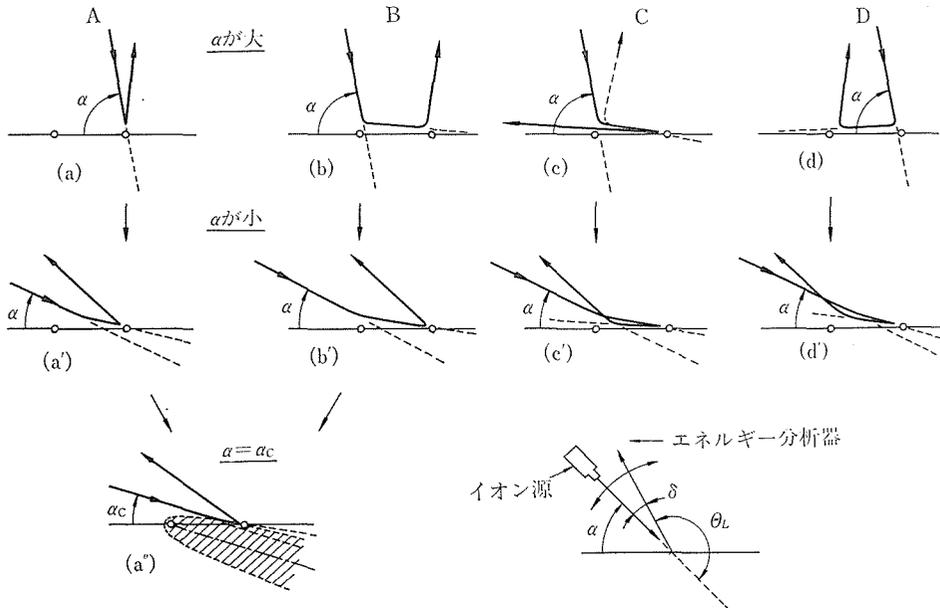


図34 ICISS 条件での散乱過程を示す。散乱過程は四つの型 A, B, C, D に分類される。

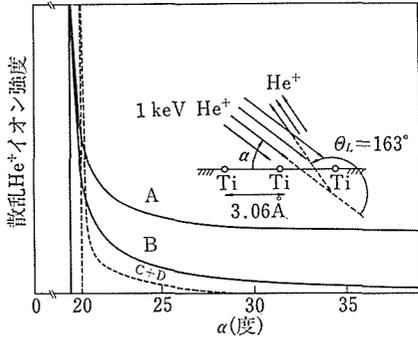


図35 図34における散乱過程 A, B, C, D の部分散乱断面積を α の関数として求めたもの。

る Ti 原子の中心を通り、 α_c 以下では散乱イオンは観測されなくなる。このように、 α_c 近傍では散乱過程は本質的に二回散乱であるが、第一回目の散乱は 1° 以下の小角散乱であることがわかる。

図35は、ICISS 条件で起こり得る上述の4つの散乱過程 (A~D) に対して、TiC(111) 面の [101] 方位に He^+ イオンを入射した場合の、各々の断面積を α の関数として求めたものである。計算は非常に多くの異なった衝突係数を持った 1 keV の He^+ イオンをある入射角 α で Ti 原子鎖に入射し、 163° 方向に散乱されるイオンのうち、アナライザーの角度分解能 $\pm 2^\circ$ に対応する立体角に散乱されるイオン強度を求める条件で行った。散乱過程、A および B の強度は、 α を減少すると増大し、臨界角 $\alpha_c = 20^\circ$ でフォーカシング効果のため強度が著しく増大する。断面積は α_c 以下になるとシャドーイング効果のため零となる。一方、図で破線で示されたような三回散乱は α_c 近傍で強く観測され、やはりフォーカシング効果およびシャドーイング効果により強度が変化する。

以上の考察では、表面 Ti 原子の熱振動および、入射イオンの中性化確率を無視してきた。表面 Ti 原子の熱振動については、各々の Ti 原子は次式のような分布関数で互いに独立に、平衡位置のまわりに振動しているものとする⁵⁷⁾。

$$\rho(u_{//}) = (2\pi \langle u_{//}^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-u_{//}^2 / 2 \langle u_{//}^2 \rangle),$$

$$\rho(u_{\perp}) = (2\pi \langle u_{\perp}^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-u_{\perp}^2 / 2 \langle u_{\perp}^2 \rangle),$$

ここで $u_{//}$ および u_{\perp} は各々、表面に平行方向および垂直方向の熱振動振幅である。一方、イオン

中性化確率については、入射角 α の関数として⁵⁸⁾、

$$P(\alpha) = 1 - \exp(-v_c / v \sin \alpha),$$

で与えられるとした。ここで v は He^+ イオンの速度で、 v_c は、表面での電荷交換による中性化確率の大きさを表わすパラメーターで速度の次元を持つ。実際には、 v_c は表面の電子分布に強く依存しており、TiC のような極性面に対しては方位依存性を考慮する必要がある。計算は上記のパラメーター、 $\langle u_{//}^2 \rangle$ 、 $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ 、および v_c を変えて、実験結果と比較し、最適値を求めた。同様の解析を TiC(111) 面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 、 $[1\bar{2}1]$ および $[10\bar{1}]$ 方位について行った。図32で、実線は各方位での計算結果の最適値を示したもので、表面に垂直方向の平均値 $\langle u_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$ 、および中性化の特性速度 v_c は図中に示されている。一方、表面に平行方向の変位 $\langle u_{//}^2 \rangle^{1/2}$ は、この実験結果のように臨界角が 20° 以下と低いため寄与が小さく、最適値の信頼性に乏しいため示されていない。この結果から TiC(111) 面の Ti 原子の表面に垂直方向の熱振動振幅の平均値は室温で約 0.08 \AA であることがわかる。この値は、TiC の固体中での熱振動振幅 0.05 \AA に比べ大きくなっており、結晶表面では、対称性が破れているため、表面で結晶の軟化が起こっていることと対応している。

以上のように、TiC(111) 面の最外層の Ti 原子の熱振動振幅は、ICISS を用いて直接的かつ定量的に求められることがわかり、従来の ISS に比較して表面原子の熱振動振幅を求めるのに有効であることがわかった。

5.8 イオン-表面電子交換の研究⁷¹⁾

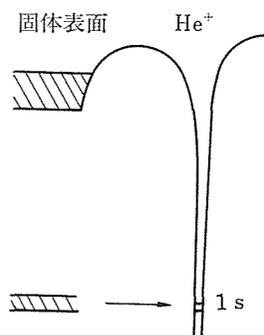
低エネルギー希ガスイオンと、固体表面間の電荷交換は、表面物理における最も基本的な問題である。低エネルギー希ガスイオンを用いたイオン散乱分光法は、表面の最外層の構造を探る手段として用いられてきたが、これは、希ガスイオンが表面で中性化される確率が大きいことに起因している。しかし、希ガスイオンの表面での中性化機構については、現在までのところ決定的なモデルは提唱されていない。このことは、イオンのエネルギーが 0.1 keV から 10 keV の低エネルギー領域では、イオンの速度が表面の電子の速度より遅いこと、また、イオンと表面原子が衝突により最接近したときの距離が、およそボーア半径程度と

なる事、および、希ガスイオンの基底状態が、真空準位からかなり深いところにある事等が関係している。

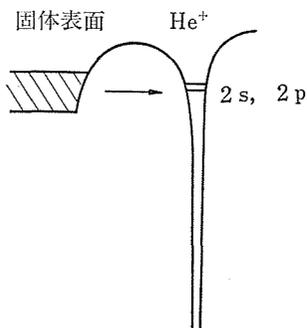
今日までのところ、低エネルギー He^+ イオンと固体表面の原子との間で、次のような三つの中性化機構が存在すると考えられている⁵⁹⁾。

内殻共鳴中性化機構：

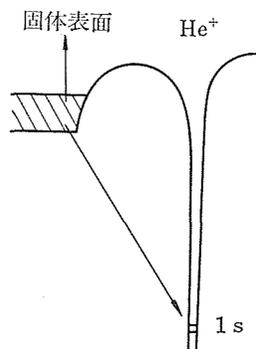
図36(a)に示されているように、表面原子が、エネルギー的に He^+ イオンの $1s$ 準位 (-24.6 eV)



(a) 内殻共鳴中性化



(b) 価電子共鳴中性化



(c) オージェ中性化

図36 He^+ イオンが固体表面で中性化されるさいの種々の機構。

に近いところに d 殻の準位を持っているとき、空状態の He^+ イオンの $1s$ 準位に、表面原子の d 殻から電子の遷移が起こり、 He^+ イオンが中性化される。このときは、中性化は一電子過程であり、標的原子の電子が、エネルギー的に近い $1s$ 準位に遷移するため、中性化に伴うエネルギー変化は小さい。この現象は、散乱イオン収率が、イオンの入射エネルギーに対して著しい振動を示すことでよく知られている⁶⁰⁾。内殻共鳴中性化現象は、標的原子の d 準位が、 He^+ イオンの $1s$ 準位に対して $\pm 10 \text{ eV}$ 以内の範囲に存在する物質でのみ観測されている。したがって、この中性化機構は特殊であり、上述の d 準位を持たない、一般の物質については異った中性化機構が考えられている。

価電子共鳴中性化機構：

上の場合のような特殊な内殻電子が存在しない、一般の物質では、表面の価電子が関与した中性化機構が考えられる。図36(b)に示すように、 He^+ イオンの励起状態（例えば $2s$ 準位は -4.7 eV ）は、多くの物質の価電子帯のエネルギーと一致するため、この両準位の間で一電子過程の共鳴中性化が起こることが期待される。この中性化機構により生ずる中性 He 原子は励起状態にあり、以後、 He^* と表わす。先に述べた内殻共鳴中性化機構のように、標的原子に局在した電子と He^+ イオンとの電荷交換では、著しいイオン収率の振動現象が観測されるが、表面の価電子のように広がった電子が関与した共鳴中性化機構では、散乱イオン収率に、弱い振動が起こることが計算により示され⁶¹⁾、 Ag を標的原子として用いた場合に、そのような振動が観測されている⁶²⁾。

オージェ中性化機構：

図36(c)のように、表面の価電子が、直接 He^+ イオンの $1s$ 準位に遷移することによる中性化機構が考えられる。その際、他の価電子が、オージェ電子として、両準位のエネルギー差を補償する形で射出される。この過程により生じた中性 He 原子は基底状態の He 原子であり、以後 He^0 と表わす。オージェ中性化過程により生成されたオージェ電子は、表面価電子帯の構造を知る手段（イオンの中和分光）として用いられている⁶³⁾。現在、イオン中性化機構に関しては、共鳴中性化およびオージェ中性化のいずれが主に起こっているかが最大の問題となっている。

一方、表面の価電子によるイオンの中性化確率 P は、 $P=1-\exp(-v_c(v_{Lin}^{-1}+v_{Lout}^{-1}))$ で与えられると考えられてきた。ここで、 v_{Lin} および v_{Lout} 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り、 v_c は表面の中性化を特徴づける定数である⁶⁴⁾。この表式では、イオンの中性化は、入射軌道および、出射軌道のみで起こることが仮定されているが、最近になって、イオンの中性化は、標的原子と衝突したときに最も強く起こり、この表式は実際のイオンの中性化機構を余りよく記述できないのではないかという指摘がなされ⁶⁵⁾、中性化が主にどの領域で起こっているかが問題となっている。

表面での電荷交換は、表面の電子が一方的にイオンに移る過程のみでなく、一度イオンに移った電子が再び表面に戻る過程も存在すると考えられている。中性 He^0 原子を、Cu の表面に入射するとき、 He^0 原子の入射エネルギーが、2.5 keV 以上になると、 He^0 が表面でイオン化され、 He^+ イオンが観測される⁶⁶⁾。このような中性原子のイオン化あるいは中性化された入射 He^+ イオンの再イオン化の起こる機構については、今まで、あまり多くのことがわかっていない。本節では、低エネルギー He^+ イオンと、固体表面の間の電荷交換に関する一般的な機構を、三次元角度分解型イオン散乱分光法を用いて議論する。三次元角度分解型イオン散乱分光法は、 He^+ イオンおよび He^0 原子ビーム源を用い、サンプルを載せた二軸回転型マニピュレーター、および、回転可能な半球型静電アナライザーを装備した、超高真空槽（基本真空度 5×10^{-11} Torr）で行われた。標的物質としては、TiC, ZrC, TaC, Si, Cu, および Ag を用いた。

表面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は、図37に示されるような、さまざまなパラメーター E_0, α, β, ϕ そして ψ を変えて測定した。ここで、 E_0 は入射 He^+ あるいは He^0 ビームのエネルギーで、 $\theta_L = \alpha + \beta$ は実験室系での散乱角である。

5.8.1 実験結果

TiC(001) 面の Ti 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を図38に示す。図38は、散乱角 θ_L を 120° に固定し、TiC(001) 面の [100] および [110] 方位に He^+ イオンを入射し、 He^+ イオンの入射エネルギーを 191 eV, 389 eV, 586 eV と変えたときの、散乱 He^+ イオンのエネルギースペクトルである。スペクトルはいずれの方位およびエネルギーにおいても二つのピークから成ることがわかる。ここで高エネルギー側のピークをピーク A, 低エネルギー側のピークをピーク B と名付ける。ピーク A および B のいずれも多重散乱によるものではない。なぜなら、二つのピークのエネルギー差 ΔE は、イオンの入射エネルギー E_0 に依存せず（多重散乱の場合は E_0 に強く依存する）また、[100] 方位および [110] 方位では、表面原子配列が著しく異なるにもかかわらず、同様な二本のピークが観測されるからである。したがって、ピーク B は、入射 He^+ イオンが、表面で何らかの非弾性散乱を受けた結果、低エネルギー側に現れたピークであると考えられる。非弾性散乱のエネルギー損失 ΔE は、TiC(001) 面の場合、約 15 eV である。入射 He^+ イオンが Ti 原子により弾性散乱された場合に期待されるエネルギーの計算値は、横軸に矢印で示されている。ピーク A も、やはり弾性散乱で期待されるエネルギー値より低エネルギー側に現れていることがわかる。このエネルギー損失はピーク A および B に共通に起こると思われる。これらのエネルギー損失については後で議論する。図38からわかるように、イオンの入射エネルギーを上げると、ピーク B の強度はピーク A に対して相対的に大きくなり、 $E_0=586$ eV では、ピーク A はピーク B の肩になってしまう。ピーク A は、鏡面散乱 ($\alpha=60^\circ$) で強度が最大になり、 α を 60° からずらすと、散乱イオン強度は急激に減少する。また、このような強度の減少は [110] 方位より [100] 方位で強く起こる。これは、Ti 原子のまわりの電

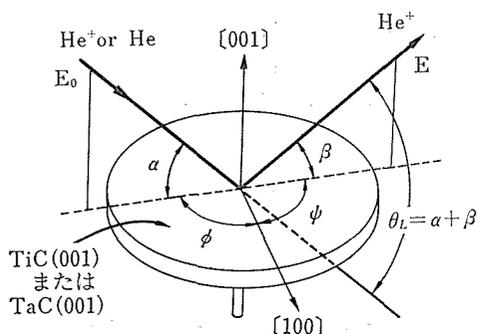


図37 三次元角度分解型イオン散乱分光におけるさまざまなパラメーター。

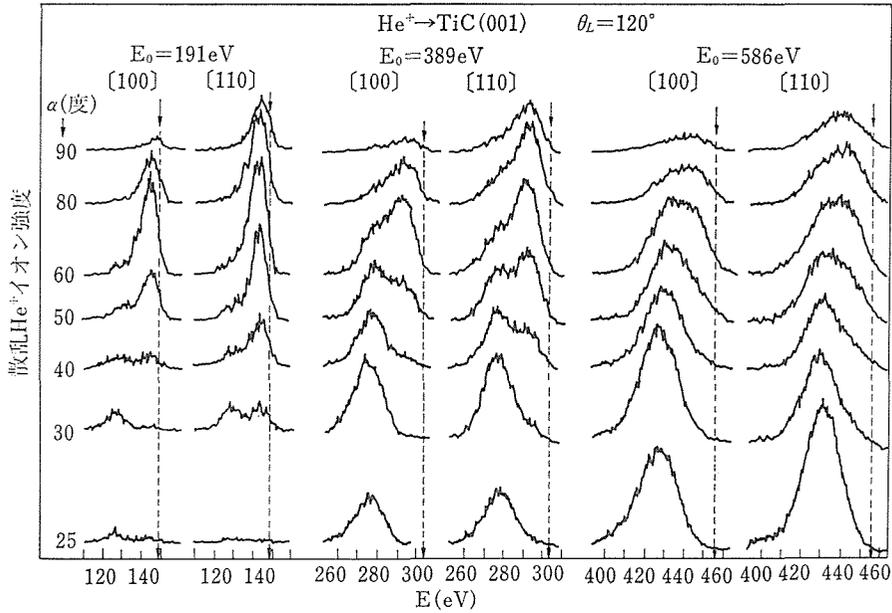


図38 TiC (001) 表面のTi原子により散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトルを、イオンの入射エネルギー F_0 及びイオンの入射方位を変えて測定した結果. 散乱角は 120° に固定された.

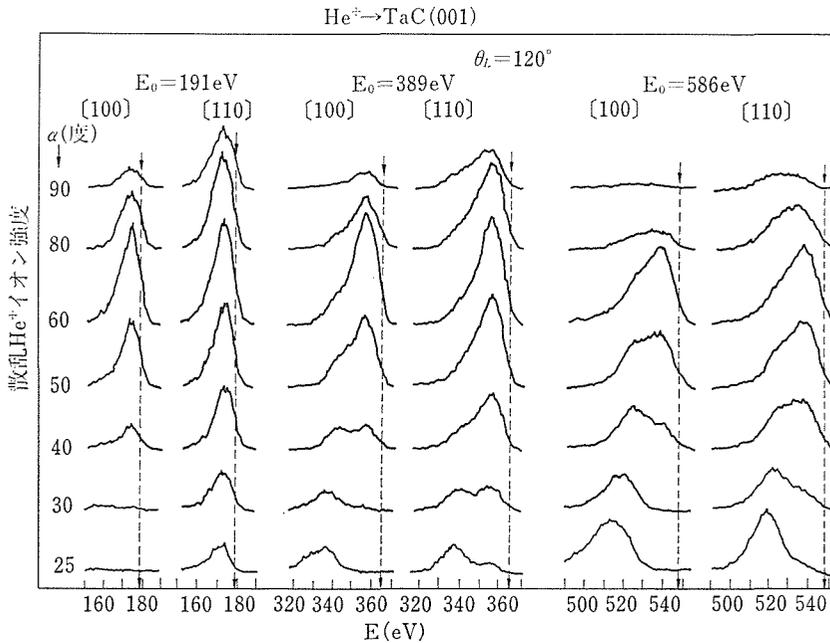


図39 TaC (001) 表面の Ta 原子により散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトルを図38と同様の実験条件で測定した結果.

子分布に異方性があるため⁶⁷⁾, イオンの中性化確率が方位により違う事に起因する. 一方, ピーク B は, ピーク A が観測されなくなるような低角でも観測される. ピーク B は, α が 25° から 30° あ

たりでフォーカシング効果により強度が一旦増大し, α を大きくすると徐々に減少する.

同様に, TaC(001) 面の Ta により散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトルを図39に示

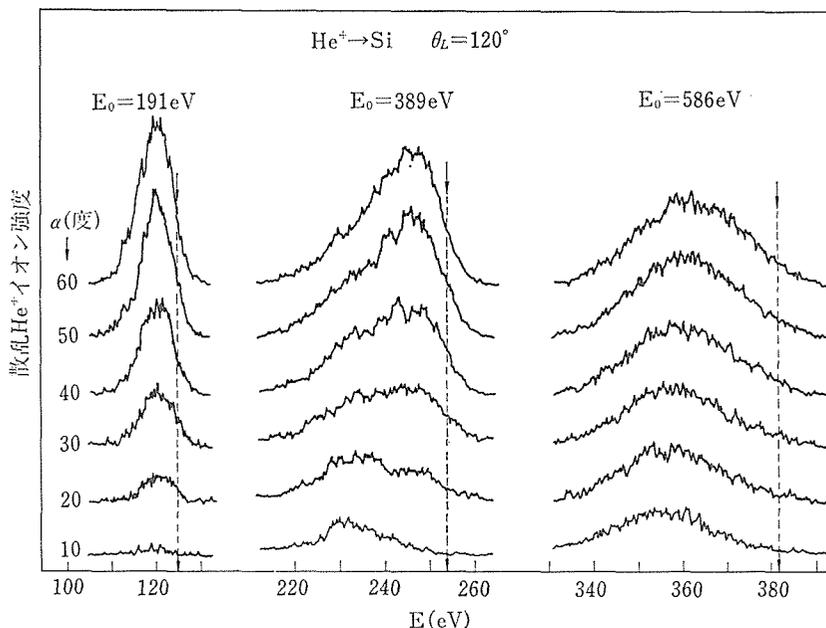


図40 Si (111) 7×7 表面のSi原子により散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトルを図38と同じ実験条件で測定したものの。

す。スペクトルはやはり二つのピークより成る。入射エネルギーが 191 eV の場合、ピーク B の強度は図5の Ti の場合に比べてかなり弱い。しかし、入射エネルギー E_0 を増大させるとピーク B は相対的に大きくなり、ピーク A および B とともに、 α を変化させると Ti を標的として用いた場合と同様な α 依存性および方位依存性を示す。TiC の場合と大きく異なる点は、ピーク B のエネルギー位置が α を変えると大きく変化し、その結果、 ΔE が α に依存することである。 ΔE は α がかすりの角のとき最大となり、鏡面散乱 ($\alpha=60^\circ$) のとき最小となる。 ΔE の最大値は [100] 方位で約 24 eV、また [110] 方位で約 20 eV となる。

Si(111) 7×7 表面及び Ag から散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトルを図40と図41に示す。Si が標的原子の場合、スペクトルには二つのピークが現れる。 He^+ イオンの入射エネルギーが 389 eV 以上でピーク B は現れはじめ、エネルギーを上げると急激に強くなり、 $E_0=586$ eV ですでに散乱イオンの大部分をピーク B が占めるようになる。 ΔE は、 E_0 が 389 eV のとき、約 13 eV で、ピーク B のエネルギー位置は α を変化させても変わらない。

一方、Ag から散乱された He^+ イオンは、入射

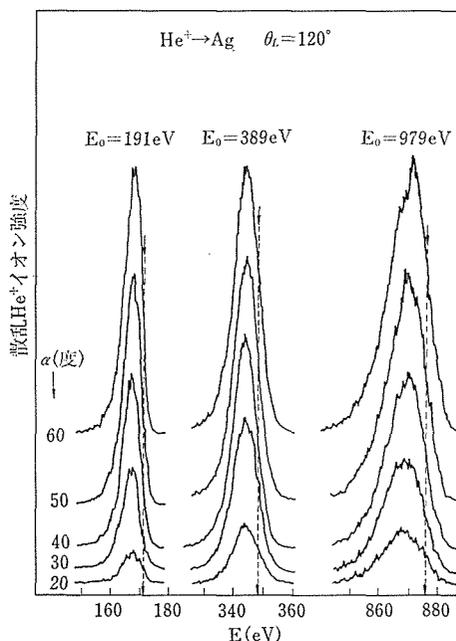


図41 Ag 薄膜の表面から散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトル。

エネルギーが 1 keV 以下では一本のピーク、すなわち、ピーク A のみから成る。ピークの強度は、前と同様に α を鏡面散乱の条件からずらすと急激に減少する。

5.8.2 再イオン化機構

ピーク A およびピーク B の α, ϕ 依存性の著しい違いは、イオンの中性化機構の違いを考慮して議論しなければならない。観測された非弾性散乱に伴うエネルギー損失 ΔE は、標的原子もしくは、入射粒子の何らかの励起に対応していると考えることができる。ここで入射粒子としては、 He^+ イオンおよびイオンが中性化されてできた He° または He^* 原子が考えられる。ところが、 He^+ イオンおよび He^* 原子には $\Delta E=13\sim 24\text{ eV}$ に対応する励起は存在しない。一方、 He° 原子は $1s$ 準位から励起状態への遷移 ($\sim 24\text{ eV}$) がこのエネルギー損失によく対応する。そこで、ピーク B の起源を明らかにするため、 He^+ イオンを入射した場合と全く同じ実験条件で He° 原子を入射して実験を行った。 He° 原子ビームは、 He^+ イオンビームと He ガスの共鳴中性化により得た。この場合生成された He° ビームと入射 He^+ ビームのエネルギー差は無視できる⁶⁸⁾。実験結果が、 TaC と Si を標的とした場合について、図42, 43, 44

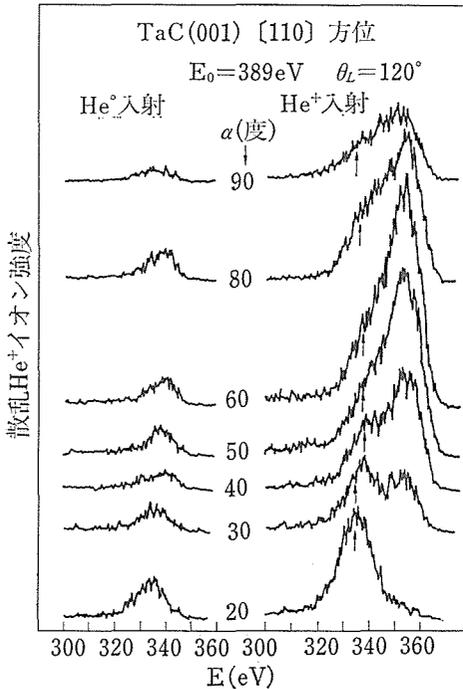


図42 TaC (001) 表面の [110] 方位に 389eV の He° 原子及び He^+ イオンビームを入射したとき、Ta 原子により散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトル、右図の矢印は左図のピーク位置に対応する。

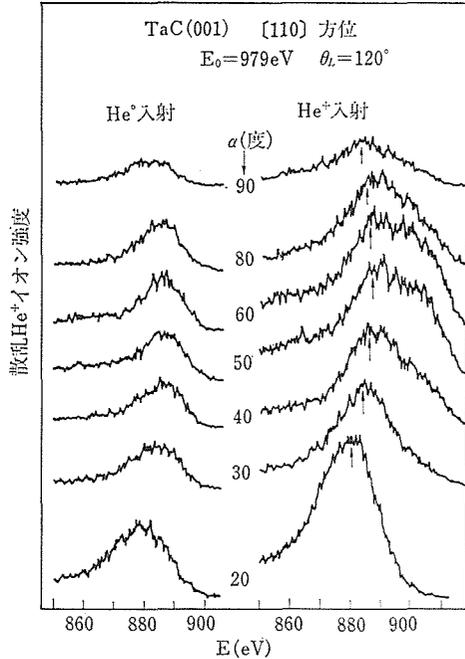


図43 TaC (001) 表面の [110] 方位に 1keV の He° 原子及び He^+ イオンビームを入射したとき、Ta 原子により散乱された He^+ イオンのエネルギースペクトル。

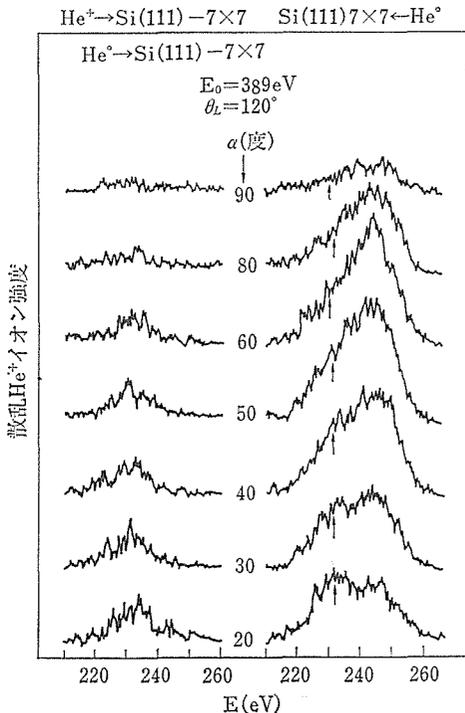


図44 Si (111) -7x7 表面に 389eV の He° 原子及び He^+ イオンビームを入射したときの散乱 He^+ イオンのエネルギースペクトル。

の左側に示されている。この場合、入射 He° 原子ビームは散乱の過程で、一部がイオン化され、 He^+ イオンが形成され、このイオンがピークを作る。このピークは、各図の右側に示した He^+ を入射ビームとして用いたときに観測されるピーク B(矢印)と完全に一致する。このことから、ピーク B は、入射 He^+ イオンが散乱の過程で、一旦中性化され、できた He° 原子の一部が再びイオン化されて形成されたピークであると言えることができる。一方、 He° ビームを Ag に入射した場合は、 E_0 が 1 keV 以下では散乱イオンは観測されなかった。このことはまた、Ag を標的としたときにはピーク B が観測されなかったことと対応している。

このように、観測されたエネルギー損失 ΔE は、再イオン化という He° 原子の励起に対応していることがわかった。ピーク B は Ti, Zr, Ta および Si を標的原子とした場合に観測されたが、Cu と Ag の場合には $E_0 \leq 2$ keV では観測されなかった。このことから、 He° 原子のイオン化機構は、 He° の 1s 準位の電子が、 He° と標的原子との衝突により真空準位まで励起されて起こるとは考えられない。なぜなら、この場合は、イオン化は標的原子の種類には強く依存しないと考えられるからである。このことから、イオン化の機構には標的原子の電子構造が関係していると考えられる。Ti, Zr, Ta, Si 等の、再イオン化が容易に起こり得る原子は、価電子帯に、多くの空の準位が存在する。一方、Cu や Ag では価電子帯はほとんど電子で満たされている。このことから、 He° 原子のイオン化は、 He° 原子が標的原子に接近したときに、 He^+ イオンと標的原子が形成する準分子のエネルギー準位がお互いに交差し、かつ、標的原子の対応する準位が空であるときに起こると考えることができる⁶⁹⁾。

5.8.3 イオン中性化機構

固体表面におけるイオン散乱過程は、(1)入射軌道、(2)標的原子との衝突、(3)出射軌道、の三段階より成る。イオンの中性化および再イオン化が、この三段階の散乱過程のいずれにおいて起こるかを明らかにするために、次のような実験を行った。すなわち、ピーク A および B の強度、 I_A 、 I_B を、図45の挿入図に示されるような二つの異なった実験条件で測定した。すなわち、第一番目の実

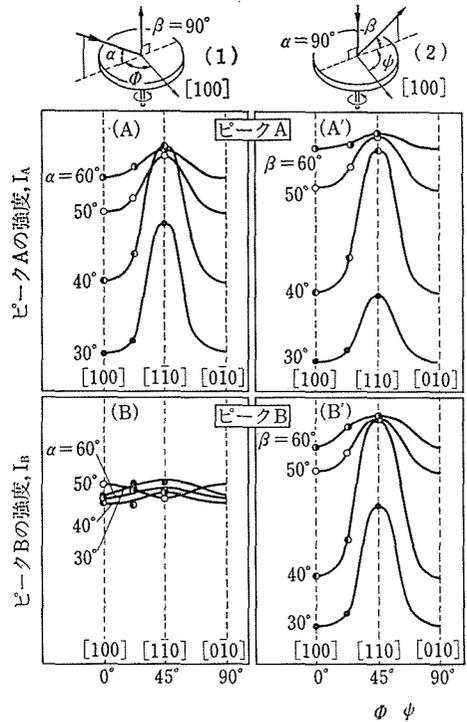


図45 測定様式 (1) 及び (2) で測定された、ピーク A 及び B の強度の角度依存性。(1) では出射軌道が常に表面に垂直に保たれ、(2) では入射軌道が常に表面に垂直に保たれた。

験では、イオンの出射方向を表面に垂直方向に固定し ($\beta=90^\circ$) イオンの入射方向すなわち、 α および ϕ を変えて強度を測定した。この条件ではイオンの入射軌道は変化するが、出射軌道は常に同じである。一方、第二番目の実験では、イオンの入射方向を表面に垂直に固定し ($\alpha=90^\circ$)、イオンの出射方向、すなわち、 β および ϕ を変えてイオン強度を測定した。この条件では、イオンの入射軌道は常に一定に保たれ、イオンの出射軌道の変化によるイオン収率の変化を知ることができる。この両実験で、表面の原子配列に伴うシャドーイング効果およびブロッキング効果を避けるため、 α および β は 30° 以上で実験が行われた。TaC (001) 表面に対して行った実験結果を図 45 に示す。 I_A は入射軌道および出射軌道に強く依存するが、 I_B は入射軌道にはほとんど依存せず、出射軌道のみ強く依存する。すなわち、一度中性化されてから再びイオン化されたイオンは、入射軌道の記憶を失っていることがわかる。このことか

ら、再イオン化は標的原子との衝突のとき起こると言うことができる。

このような散乱イオン強度の著しい方位依存性は、表面原子構造を反映したシャドーイング効果およびブロッキング効果によるものではなく、 He^+ イオンの散乱軌道に依存した中性化確率の異方性によるものである。TaC(001) 面の Ta 原子のまわりの電子分布は、Ta 原子の 5 d-6 s 結合軌道が [100] 方位に位置する C 原子の方向に伸びているために強い異方性を持っている⁶⁷⁾。このことから、[100] 方位で He^+ イオンの散乱強度が著しく減少するのは、 He^+ イオンが、この 5 d-6 s 軌道を通るとき高い確率で中性化されるためと考えられる。同様なイオン中性化の異方性は、TiC および ZrC でも観測された。もし、 He^+ イオンが、標的原子に局在した電子により中性化されるのでなければ、このような著しい中性化確率の方位依存性は起こらないはずであり、また、中性化が、 He^+ と Ta が準分子をつくるような距離まで最接近したとき強く起こる場合も、このような異方性は示さないと考えられる。このことから、 He^+ イオンの中性化は、この価電子軌道に接するような距離で強く起こるものと考えられる。

表面で中性化された He 原子には、オージェ中性化により中性化された基底状態の He° 原子と、共鳴中性化により中性化された、励起状態の He^* 原子の二種類の異なった原子が存在するものと考えられる。もし、中性化された He 原子の大部分が再イオン化される直前に励起状態にあるならば、 He^* 原子が再イオン化されてつくられる He^+ イオンは、イオン化に伴うエネルギー損失がほとんどないため、ピーク A と同じエネルギー位置にピークをつくるはずである。しかし、図38、39のように、 α が 25° や 30° のような低角では、ピーク B に比較して圧倒的に小さい。このことから、再イオン化が起こる直前には、大部分の中性 He 原子は励起状態ではなく、基底状態にあると考えられる。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ことから、このピークは、すべての散乱過程で中性化されずに生き残った He^+ イオンが作るピークであると考えられる。しかし、この結果から共鳴中性化の存在を否定することはできない。なぜなら、共鳴中性化過程により生じた He^* 原子が直ちにオージェ脱励起を起

し、 He° 原子になることが可能だからである。

5.8.4 標的の電子励起

今までの議論では、ピーク A に関する非弾性散乱については言及しなかった。図38~41からわかるように、中性化を受けずに生き残ったイオンが作るピーク A も、矢印で示された理想的な弾性散乱に対応するエネルギーより低エネルギー側に現れる。このエネルギー差を ΔE_A で表わそう。入射エネルギーを上げると、ピーク幅が拡がり、 ΔE_A が増大するという傾向が見られる。図46、47に ΔE_A の値が、Ta, Si, Ag を標的とする各場合について、 α の関数としてプロットされている (θ_L は 120° であった)。 ΔE_A はいずれの場合にも α に依存しないことが分る。興味深いのは ΔE_A の値で、その値は Ta, Si が標的の場合にはそれぞれ ~ 9 eV, ~ 8 eV と大きいのに対し、Ag が標的の場合には ~ 3 eV と小さい。Ta, Si は多くの価電子空準位を持つのにに対し、Ag の価電子準位は完全に満されていることを思い起こすと、 ΔE_A はイオンと標的原子の衝突に伴って価電子空準位への占有準位から電子が励起されることによる非弾性的エネルギー損失と考えられる。

ピーク B のエネルギー位置と、矢印で示された

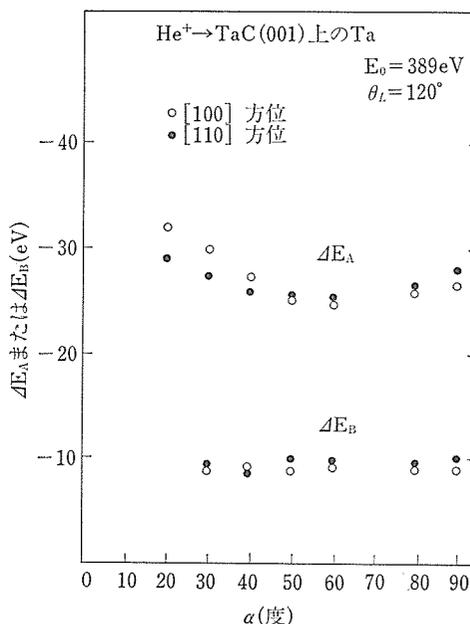


図46 理想的な弾性散乱に対応するエネルギーとピーク A, B のエネルギー位置とのずれ ΔE_A および ΔE_B . Ta C (001) 表面の Ta 原子による散乱の場合。

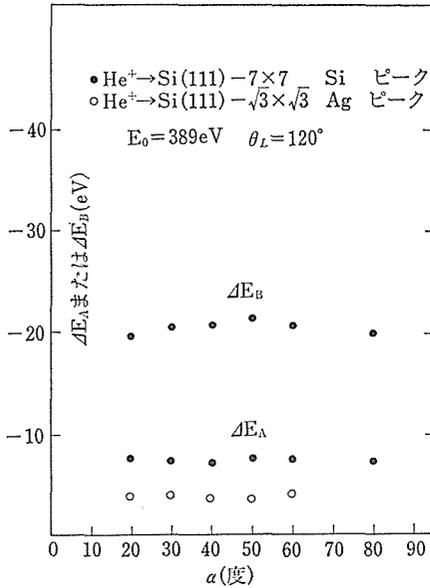


図47 理想的な弾性散乱に対応するエネルギーとピーク A, B のエネルギー位置とのずれ ΔE_A および ΔE_B . Si (111) 表面の Si 原子および Si (111) $-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag 表面の Ag 原子による散乱の場合.

理想的な弾性散乱に対応するエネルギー位置との差を ΔE_B で表わそう. ΔE_B は上でピーク A に関して述べた非弾性的エネルギー損失 ΔE_A と, 先に述べた再イオン化に伴う非弾性的エネルギー損失 ΔE との和である: $\Delta E_B = \Delta E + \Delta E_A$. 図46, 47に ΔE_B の値が, Ta, Si を標的とする各場合について, α の関数としてプロットされている (θ_L は 120°). 図46に示した金属的 TaC 標的の場合, $\Delta E (= \Delta E_B - \Delta E_A)$ が $\alpha = 60^\circ$ の鏡面反射条件で極小を示していることが分るのであろう. これは, 鏡面反射条件では, 再イオン化が起こる位置が表面から最も遠く, したがって生じたイオンと鏡像電荷との間に働く鏡像ポテンシャル(引力として働く)が極小になるためであろうと考えられる.

5.8.5 まとめ

低エネルギー He^+ イオンは, それが表面価電子軌道と接したとき, 両者の間で電子交換が起こり, 中性化される. また, 電子交換には, He^+ イオンが一方的に中性化されるだけでなく, 標的原子が多くの空の価電子準位を持っている場合には, 一度中性化された He 原子から表面に電荷が戻る再イオン化の現象が見れる. 再イオン化が起

こる直前では, 大部分の中性 He 原子は基底状態にある. このことから, イオンの中性化機構には, オージェ機構(オージェ脱励起も含む)が重要な寄与をしていることが分る. 非弾性散乱に伴うエネルギー損失には, 入射軌道で中性化された He^0 原子の再イオン化に伴う損失と, 衝突により標的原子内電子が励起されることによる損失があることがわかった.

5.9 表面電子二次元空間分布の解析⁸⁾

ICISS では, イオンの中性化確率が大きい事を利用し, 中性化確率の異方性から表面電子の二次元空間分布を解析することができる.

図 8 (a)に示した TiC(111) 表面に 1 keV の He^+ イオンを入射したとき, ICISS 条件で表面の Ti 原子から散乱されてきた He^+ イオンの強度をイオン入射方向の方位角 ϕ の関数として測定した結果が図48に示されている. 測定はイオンの入射角 α が $50^\circ, 35^\circ, 20^\circ, 15^\circ$ の各場合について行われた. 図 8 (a)から分るとおり, 表面の Ti 原子の配列は方位角 ϕ に関し 60° の周期を持っている. ところが, 図48のイオン散乱強度は ϕ に関して 120° の周期を持っている. ことは, 図 8 (a)から分るとおり, 表面の Ti 原子が作る三角形にはその中心の下に第二層目の C 原子が存在するものとしないうものがあるため, 表面の電子状態は ϕ に関して

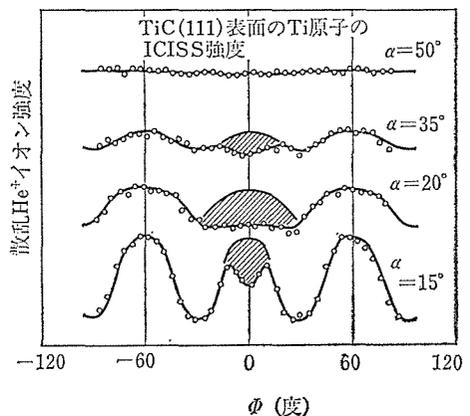


図48 TiC の (111) 表面に 1keV の He^+ イオンを入射したとき, ICISS 条件で表面の Ti 原子から散乱されてくる He^+ イオンの強度をイオン入射方向の方位角 ϕ の関数として測定した結果. 測定は幾つかのイオン入射角 α (表面から測る) に対して行われた.

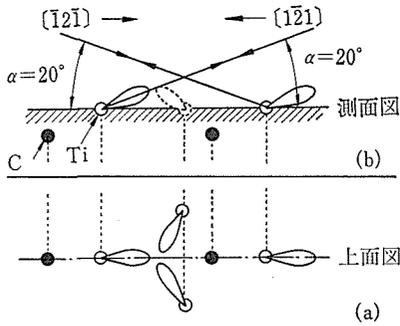


図49 TiCの(111)表面における He^+ イオンの散乱においてイオンの中性化が方位によって異なることを説明する図。

120°の周期性を持つ結果、イオンの中性化確率を通してイオンの散乱強度に図48のような120°の周期性が現れるためであると解釈される。以下で、三個の隣接し合う表面Ti原子が作る三角形のうち、その中心直下に第二層目のC原子が存在しない三角形の中心を表面位置Aと呼び、その中心直下に第二層目のC原子が存在する三角形の中心を表面位置Bと呼ぶことにしよう。図48の $\phi=0^\circ$ では、イオンは表面位置Aを通過してTi原子によって散乱されるのに対し、 $\phi=60^\circ$ （周期が120°であるから $\phi=0^\circ$ とは丁度180°反対の方位と等価である）ではイオンは表面位置Bを通過してTi原子によって散乱される。図48から分るように、 $\phi=0^\circ$ では $\phi=60^\circ$ よりも斜線で示した部分だけ強度が小さい。これはイオンが表面位置Aを通過する場合には表面位置Bを通過する場合に比べてより中性化されやすいこと、言い換えれば、表面位置Aには表面位置Bよりも高い密度の電子雲が存在することを示している。これは合理的である。なぜなら、表面位置AはバルクではC原子の存在する位置であるが、表面ではこのC原子が無いため、バルクにおいてTi-Cの結合に参与していたTiの3d電子がダングリングボンド電子として表面位置Aの近傍に存在すると考えられるからである。図48から分るように、 $\phi=0^\circ$ における強度の減少（斜線部分）は $\alpha \approx 20^\circ$ で最大となっている。このことは、図49に描いたように、Tiの3dダングリングボンド電子の軌道は表面から約20°傾いて存在することを示している。この予想は最近の電子状態の理論計算の結果⁷⁰⁾と一致する。

引用文献

- 1) 青野正和, セラミックス 18, 122 (1983) およびその引用文献.
- 2) 河野省三, 応用物理 53, 415 (1984) およびその引用文献.
- 3) 大柳宏之, 太田俊明, 表面科学 2, 57 (1981) およびその引用文献.
- 4) 青野正和, 真空 26, 136 (1983) およびその引用文献.
- 5) 松波紀明, 応用物理 48, 686 (1979) およびその引用文献.
- 6) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and W. Weibel: Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- 7) 青野正和, 大島忠平, 財満鎮明, 大谷茂樹, 石沢芳夫, 表面科学 2, 204 (1981)
- 8) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. 20, L 829 (1981).
- 9) M. Aono, Y. Hou, C. Oshima and Y. Ishizawa: Phys. Rev. Lett. 49, 8 (1982).
- 10) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, K. Matsuda and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 21, L 670 (1982).
- 11) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. Lett. 50, 1293 (1983).
- 12) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: Surf. Sci. 128, L 236 (1983).
- 13) M. Aono, R. Souda, C. Oshima and Y. Ishizawa: Phys. Rev. Lett. 51, 801 (1983).
- 14) M. Aono, R. Souda, C. Oshima and Y. Ishizawa: Nucl. Instrum. Methods 218, 214 (1983).
- 15) M. Aono: Nucl. Instrum. Methods B 2, 374 (1984).
- 16) H. Niehus and G. Comsa: Surf. Sci. 140, 18 (1984).
- 17) T.M. Buck, *Methods of Surface Analysis*, T.W. Czanderna 編 (Elsevier, Amsterdam, 1975).
- 18) E. Taglauer and W. Heiland: Appl. Phys. 9, 261 (1976).
- 19) S. Otani, S. Honma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal. Growth 61, 1 (1983).
- 20) 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫: 日本物理学会誌 38, 219 (1983).
- 21) C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata and S. Kawai: J. Less-Common Metals 82, 69 (1981).
- 22) C. Oshima, M. Aono, T. Tanaka, S. Kawai, S. Zaima and Y. Shibata: Surf. Sci. 102, 312 (1981).
- 23) D.E. Eastman: J. Vac. Sci. Technol. 17, 492 492 (1980) およびその引用文献.
- 24) T.D. Poppendieck, T.C. Ngoc and M.B. Webb: Surf. Sci. 75, 287 (1978).
- 25) J.C. Phillips: Surf. Sci. 40, 459 (1973).
- 26) W.A. Harrison: Surf. Sci. 55, 1 (1976).

- 27) F. Jona, H.D. Shin, A. Ignatiev, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus: *J. Phys. C* **10**, L 67 (1977).
- 28) R. Seiwats: *Surf. Sci.* **2**, 473 (1964).
- 29) R.E. Schlier and H.F. Fransworth: *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
- 30) J.D. Levine: *Surf. Sci.* **34**, 90 (1973).
- 31) M. Green and R. Seiwatz: *J. Chem. Phys.* **37**, 458 (1962).
- 32) J.A. Appelbaum and D.R. Hamman: *Surf. Sci.* **74**, 21 (1978).
- 33) D.J. Chadi: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979); *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1290 (1979).
- 34) E. Tosatti and P.W. Anderson: *Solid State Commun.* **14**, 772 (1974).
- 35) J.D. Levine, S.H. McFarlane and P. Mark: *Phys. Rev. B* **16**, 5415 (1977).
- 36) J. Pollman: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1649 (1982).
- 37) J.J. Lander, G.W. Gobeli and J. Morrison: *J. Appl. Phys.* **34**, 2298 (1963).
- 38) S. Ino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1277 (1980).
- 39) D.J. Miller and D. Haneman: *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1270 (1979).
- 40) D.J. Chadi, R.S. Bauer, R.H. Williams, G.V. Hanson, R.Z. Bachrach, J.C. Mikkelsen Jr., F. Houzay, G.M.G. Guichar, R. Pinchaux and Y. Petroff: *Phys. Rev. Lett.* **44**, 799 (1980).
- 41) L.C. Snyder, Z. Wasserman and J.W. Moskowitz: *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1266 (1979).
- 42) F.J. Himpsel: *Phys. Rev. B* **27**, 7782 (1983).
- 43) M.J. Cardillo: *Phys. Rev. B* **23**, 4279 (1981).
- 44) R.J. Culbertson, L.C. Feldman and P.J. Silverman: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 2043 (1983).
- 45) R.M. Tromp, E.J. Van Loenen, M. Iwami and F.N. Saris: *Solid State Commun.* **44**, 971 (1982).
- 46) D.E. Eastman, F.J. Himpsel and F.J. Van der Veen: *Solid State Commun.* **35**, 345 (1980).
- 47) T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki and T. Sagawa: *Solid State Commun.* **39**, 1001 (1981).
- 48) R. Souda, C. Oshima, M. Aono, S. Otani, Y. Ishizawa, 発表準備中.
- 49) C. Oshima ら, 発表準備中.
- 50) 青野正和, 応用物理 **59**, 887 (1982).
- 51) 青野正和, アイオニクス (1983年2月号), 77 (1983).
- 52) 青野正和, フィジクス **4**, 162 (1983).
- 53) C. Oshima, M. Aono, T. Tanaka, S. Kawai, S. Zaima and Y. Shibata: *Surf. Sci.* **102**, 312 (1981).
- 54) J.B. Pendry: *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London 1974).
- 55) B. Poerema, L.K. Verhey and A.L. Boers: *Surf. Sci.* **56**, 445 (1976); B. Poersema, L.K. Verhey and A.L. Boers: *Surf. Sci.* **60**, 485 (1976).
- 56) M.T. Robinson and I.M. Torrens: *Phys. Rev. B* **9**, 5008 (1974).
- 57) A. Messiah: *Quantum Mechanics*, Vol. 1 (North Holland, Amsterdam 1961), pp. 448~451.
- 58) H.P. Hagstrum: *Phys. Rev.* **96** (1954), 336.
- 59) D.P. Woodruff: *Vacuum* **33**, 651 (1983).
- 60) R.L. Erichson and D.P. Smith: *Phys. Rev. Lett.* **34**, 297 (1975); N.H. Tolk, J.C. Tully, T. Kraus, C.W. White and S.H. Neff: *Phys. Rev. Lett.* **36**, 747 (1976); A. Zartner, E. Taglauer and W. Heiland: *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1239 (1978).
- 61) Y. Muda and T. Hanawa: *Surf. Sci.* **97**, 283 (1980).
- 62) R.J. MacDonald and D.J.O'Connor: *Surf. Sci.* **124**, 423 (1983).
- 63) H.D. Hagstrum: *Phys. Rev.* **94**, 336 (1954); H.D. Hagstrum: *Phys. Rev.* **96**, 325 (1954); H.D. Hagstrum: *Phys. Rev.* **150**, 495 (1966).
- 64) D.P. Woodruff: *Surf. Sci.* **116**, L 219 (1982).
- 65) R.J. MacDonald and P.J. Martin: *Surf. Sci.* **111**, L 739 (1981).
- 66) V.K. Verkey, B. Poelsema and A.L. Boers. *Nucl. Instrum. Methos* **132**, 565 (1976).
- 67) K. Schwarz and P. Blaka: *Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, J. Avery, J.P. Dall 編 (Plenum, New York, 1983).
- 68) C. Reyrand, J. Pommier, Vu Ngac Tuan and M. Barat, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 579 (1979).
- 69) M. Barat and W. Lichten: *Phys. Rev. A* **6**, 211 (1972).
- 70) T. Hoshino and M. Tsukada: *J. Mag. & Mag. Mater.* **31-34**, 901 (1983).
- 71) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, 発表準備中

6. 電界電子放射特性に関する研究

6.1 はじめに

最近の電子線描画装置や走査電子顕微鏡等の理化学機器には、当研究所が開発した高輝度電子線源であるホウ化ランタン (LaB_6) 単結晶熱陰極が急速に使用されはじめています。 LaB_6 単結晶熱陰極は熱陰極材料の中では輝度が $\sim 10^6$ ($\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{立体角}$) と最も大きく、従来の W 熱陰極に比較して 1~2 桁大きい優れた性質をもつ。更に、電子線ホログラフィー電頭やナノメートル・リソグラフィーと呼ばれる超微細加工等の先端技術の分野では、より一層高性能な電子線源に対する要請が高まっている。

このような要請に応えるものに電界放射型陰極 (フィールドエミッター) がある。これは陰極を加熱することなく、 10^7 V/cm の強電界を印加して生ずるトンネル効果を利用して、電子を真空中にとりだすもので、熱陰極に比較して、輝度が 2 桁以上大きく、放射電子のエネルギー幅が小さく、光源の大きさが 3 桁小さい、などの特徴をもつ。これまでに実用化されている電界放射材料は W であるが、W フィールドエミッターについては、電流安定性に問題があり応用範囲が限られていた。

NaCl 型構造の遷移金属炭化物は、融点が 3000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の共有結合性の強い安定な化合物であり、イオン衝撃に強く、しかも仕事関数が比較的低い等の理由からフィールドエミッターとして期待できる。これまでに炭化物では、 $\text{TiC}^{1),2)}$ 、 $\text{ZrC}^3)$ がコールドフィールドエミッターとして、また $\text{TaC}^4)$ が TF エミッター (thermal-field emitter) として検討されている。さらに、 $100 \mu\text{A}$ 以上の電流を放射する $\text{Zr}/\text{W}^5)$ や $\text{Ti}/\text{W}^6)$ の TF エミッターも精力的に調べられている。この章では炭化物コールドフィールドエミッター (以後フィールドエミッターと呼ぶ) に関する研究成果について報告する。TiC フィールドエミッターは、 10^{-8} Pa の真空中で 0.1% 以下の電流変動 (以下雑音と呼ぶ) と $0.05\%/h$ 以下のドリフトという、従来の

放射電流に比較すると、實際上、ノイズレス、ドリフトレスと呼べる電子放射特性を示している⁷⁾。

6.2 極高真空強電界電子放射測定装置の試作

6.2.1 極高真空の必要性

電子ビームをマイクロプローブとして使用する場合、強電界電子放射 (フィールドエミッション) は、高輝度、点光源および長寿命などの点から理想的な電子源であると考えられるが、最大の問題は放射電流の変動 (雑音とドリフト) が大きく、安定にとりだせる放射電流が少ないことである。このフィールドエミッションの雑音の原因としては、1) 残留ガスの吸着、脱離および吸着ガスの拡散、2) イオン衝撃による表面原子のスパッタリングや表面原子の移動が現在考えられている。そのため真空度をあげれば、残留ガスの吸着の影響は少なく、しかもイオン衝撃の頻度が減り、雑音が減少することが期待される。実際、Martin 等⁸⁾ や、Oostrom⁹⁾ は封じこんだ管球の中で 10^{11} -Pa 以下の真空をつくり、W から 1000 時間連続して約 $500 \mu\text{A}$ の電流をとっている。最近、Ranc 等¹⁰⁾ は雑音と真空との相関を調べ、彼等の最高の真空度 (4×10^{-8} Pa) で最低の雑音 (変動幅約 1%) を報告している。

以上のことから、更に真空度をあげれば雑音が更に減少することが予想できるが、これまでの多くの研究は、比較的悪い真空度でのフィールドエミッターの開発に限られていた。したがって、本節では 10^{-10} Pa の到達真空度をもつ強電界電子放射測定装置の試作結果について述べる¹¹⁾。

6.2.2 極高真空強電界電子放射測定装置

図 1 に本装置の写真と概略図を示す。真空容器内には 2 対の電子放射測定用電極があり、各々独立にエミッション・パターンと全放射電流および局所放射電流の測定ができる。真空容器は主にステンレス鋼 304 で製作されており、主ポンプは液体窒素冷却トラップ (VG, CCT 100) 付きの油拡

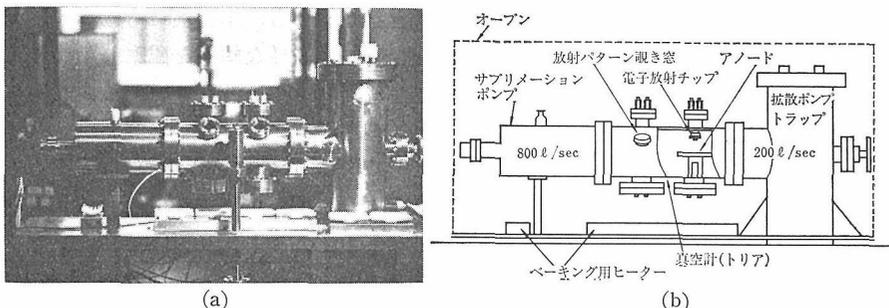


図1 (a) 試作した極高真空強電界電子放射測定装置の全体写真。(b) 同装置の概略図。

散ポンプで、トラップの引き口での排気速度は 300 l/sec である。 10^{-9} Pa 以下の真空では更に液体窒素冷却のサブリメーションポンプ（山本真空 LGH 500）約 800 l/sec も働かせる。本装置では 2つの真空計が使われ、容器中央に変調電極をもつイオンゲージ（フィラメントは仕事関数の低いトリア塗布イリジウム）と拡散ポンプの引き口付近に W フィラメントのイオンゲージが取り付けられている。超高真空下では、フィラメントからの放出ガスの量の差が目立ってくるため、 1×10^{-8} Pa 以下の真空度では W フィラメントは原則として使用しない。

図2に本装置の典型的な排気過程を示した。大気導入後の焼出しは 150~200°C の温度で10時間行なった。本装置で特に注意した点は、焼出し温度が均一になるようにオープン形式を採用し、上部2ヶ所に取りつけた熱電対の出力によって温度を正確に制御したことである。更に、省力化、迅速化の対策がとられ、通常の焼出しは夜間に無人運転で行なわれている。 2×10^{-8} Pa 以下の圧力はゲージに変調をかけて測定した。図2に示すように、 10^{-10} Pa の真空が実現するのは焼出し後、24時間後である。また、一度 10^{-10} Pa に排気されるとサブリメーションポンプと拡散ポンプの冷却を停止しても 10^{-9} Pa の真空が保持されている。4重極型質量分析の結果は、この超高真空の残留気体の主成分が H_2 と CO であり、拡散ポンプ油（ポリフェニールエーテル）の逆流の全くないドライな真空であることを示している。

次に $W\langle 110 \rangle$ チップからのフィールドエミッションを利用して真空度の確認を行った。陽極からのガス放出やイオン衝撃の影響を極力少なくするために全放射電流を 10 nA におさえた。図3にフラッシュ加熱直後の全放射電流の経時変化を示した。放射電流は時間とともに減少するが、これ

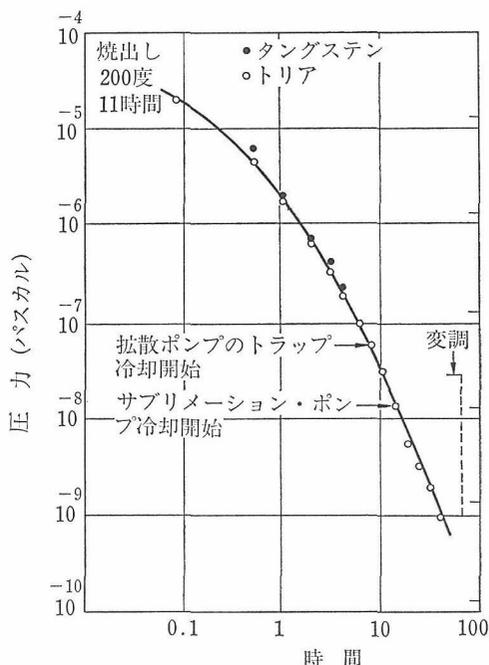


図2 焼出し後の典型的な排気過程

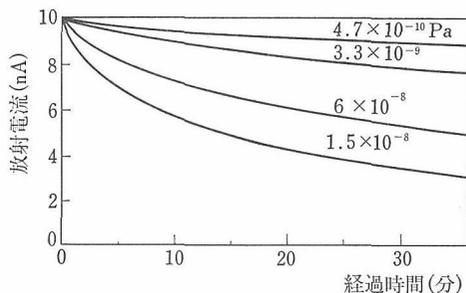


図3 $W\langle 110 \rangle$ チップのフラッシュ加熱直後の放射後電流の変化

は残留ガス中の活性な気体が W 表面に吸着して仕事関数を増加させることに起因する。電流の減少速度と真空度との間には強い相関がある。図4に放射電流が80%に減少するまでの時間を圧力(真空度)に対して示した。黒丸のデータは測定

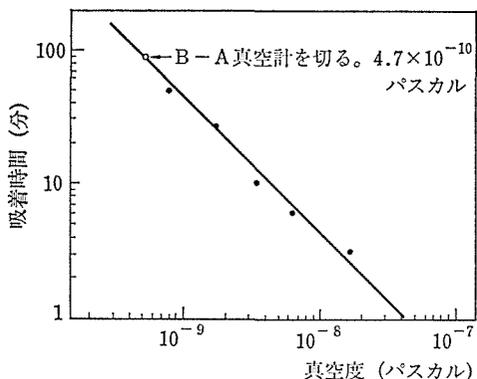


図4 いろいろな真空中でW<110>チップに一定の吸着の生ずる時間

点であり、減少時間は圧力に対して -45° の傾きをもつ直線上にのり、減少時間と圧力は逆比例関係にあることを示している。本実験で真空計によって測定された最高の真空度は 7.4×10^{-10} Pa であるが、真空計のフィラメントを消すと、フィールドエミッションの放射電流の減少時間はさらに伸び、より高い真空に達したことを示している。上記の関係から、この時の真空度を推定すると(図4の白丸のデータ) 4.7×10^{-10} Pa の圧力に相当する。

6.2.3 W<110>チップからの放射電流¹²⁾

真空度をあげると残留気体の吸着速度が遅くなり、放射電流のドリフトが小さくなることは図3.4で判るが、雑音も小さくなること判った。図5に放射電流と真空度をパラメータとした時の雑音レベル $\Delta I/I$ を示した。ここで ΔI はレコーダから読みとった電流の変化分であり、 I はその時の全放射電流である。測定はフラッシュ加熱後、30分後に行なった。図5で点線は Ranc 等¹⁰⁾のデータであり、放射電流の少ない時はわれわれのデータと一致しているが、大きな時には雑音は増加する。この雑音の増加は陽極からのガス放出の影響

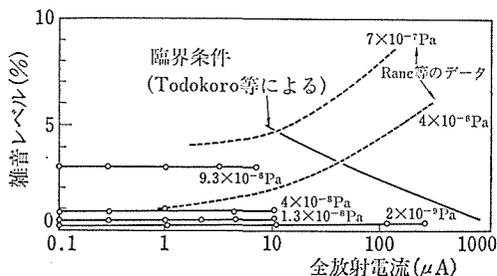


図5 全放射電流および真空度の関数としてのWチップからの放射雑音レベル($\Delta I/I$)

響と考えられる。本実験でも陽極の脱ガスが不十分な時には同様な傾向を観察している。

最近、Todokoro 等¹³⁾は W チップからの放射電流雑音を解析して、一つの臨界点の存在(電流と圧力の積が 7×10^{-12} Pa \cdot A)を提案した。この臨界点よりも積が大きい時には、イオン衝撃による雑音が主であり、それ以下では吸着分子の移動が雑音の主な原因である。図5にはこの臨界条件も示してある。本実験のデータは、この臨界条件より下に存在しているので、雑音へのイオン衝撃の影響が少ないことを示している。このことは、図5で雑音レベルが放射電流に殆んど依存していないことと対応している。これは、もしイオン衝撃が雑音の発生原因であれば、当然、放射電流の増加とともに雑音も増加するはずであるからである。

図6に雑音の真空度依存性を示した。 1.3×10^{-8} Pa を境に2つの領域に分かれる。各真空度での30分後の残留ガス露出量も矢印で示した。0.18 L 以上では表面に吸着した原子・分子の移動・拡散のため、雑音が増加するが、 1.3×10^{-8} Pa (0.18 L) 以下では雑音のレベルは殆んど変化せず0.3%である。この雑音の原因として、1)イオン衝撃は上記の議論より考えられない、2) Shot 雑音としては大きすぎる、3)吸着ガスの影響も少ない、ことを考慮すれば、表面の不純物や W 原子の移動・拡散が考えられる。特に W 表面では、しばしば炭素不純物が観測されており、この可能性が大きい。純度の高い W チップを使用した実験が必要となる。

以上の議論は全放射電流についてであるが、(110)面からの局所電流の雑音も、やや大きくなることを除くと同じ傾向を示す。最低の雑音とし

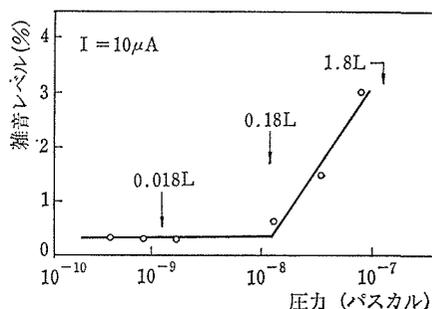


図6 Wチップからの放射電流雑音の真空度依存性。放射電流は一定(10 μ A)。

ては0.4%を観測している。

6.2.4 極高真空の利用

これまでの、比較的悪い真空度で使用するフィールドエミッターの研究に重点がおかれていたが、実り多い成果は多いとは言えない。最近の真空技術の進歩により 10^{-10} Pa 台の真空も特別なこと（例えば、真空容器の壁の処理や壁の冷却、又は巨大なポンプの使用）なしに得ることができる。現在、 10^{-10} Pa の真空は加速器などで一部実用化されているが、電子ビーム源への応用も重要である。より一層の真空技術の発展が、熱電子放射よりも安定な強電界電子放射の実現を可能にするように思われる。

6.3 遷移金属炭化物フィールドエミッター

6.3.1 実験方法

電子放射特性の測定装置としては、6.2 で詳述した極高真空強電界電子放射測定装置を主として用いたが、一部客員研究官の柴田幸男教授の協力を得た。炭化物単結晶チップは、従来のWと異なった保持加熱方式が必要である。その一例として、図7にわれわれの採用している TiC フィールドエミッターの写真を示す⁷⁾。炭化物単結晶チップをPGブロックで保持し、フラッシュ加熱のヒータにも使用している。エミッターに用いる炭化物の組成はなるべく定比に近いことがのぞましいことが判っており、各々の炭化物で得られる定比組成に近い単結晶をチップに加工している。また、TiC 中のW不純物は、フラッシュ加熱により、低い蒸気圧のため TiC 表面に蓄積し、TiC 表面を活性にする¹⁴⁾。この点から、本研究で使った TiC はW不純物の少ない単結晶(0.05 ut%以下)が用いられた。0.2mm×0.2mm×4mmの

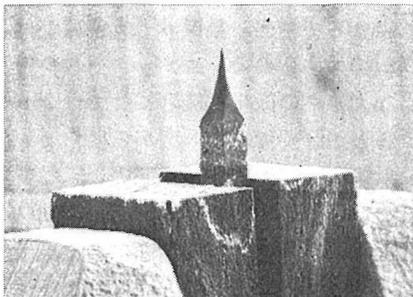


図7 TiC_{0.96}単結晶エミッター

直方体単結晶の先端は電解研磨法により $0.1\mu\text{m}$ 以下の曲率に加工した。チップは超高真空中のフラッシュ加熱により最終的に清浄化した。清浄化温度は 1500°C 以上である。

6.3.2 炭化物フィールドエミッター

炭化物として、TiC_{0.96}、ZrC_{0.98}、HfC_{0.95}、TaC_{0.95} の各単結晶を用いて、チップ長軸方位を $\langle 100 \rangle$ とする炭化物フィールドエミッターを製作した。これらの炭化物からのフィールドエミッションパターンは、フラッシュ加熱温度が清浄表面の作製温度より低い場合は、結晶対称性のない非対称なパターンを示すが、清浄化温度より高くなると、図8、9に示すような四回対称パターンを示す。炭化物 $\langle 100 \rangle$ エミッターのエミッションパターンは、図8、9にも示したように炭化物によらない。ZrC $\langle 100 \rangle$ 、TaC $\langle 100 \rangle$ のエミッションパターンも全く同じである。図10~13は、エミッションパターンが図8に示す四回対称性を示すことを確認したのちに、各フラッシング温度の加熱直後の放射電流の経時変化を示したものである。放射電流の安定性は、6.3.3に示すように、フラッシュ加熱温度に依存する(TiCの場合)が、ここでは各炭化物からのエミッション特性の比較を試みたものである。この中では TiC_{0.96} $\langle 100 \rangle$ エミッ

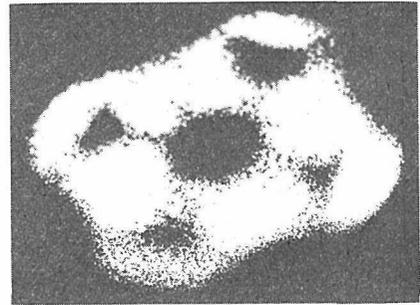


図8 TiC_{0.96} $\langle 100 \rangle$ のエミッションパターン

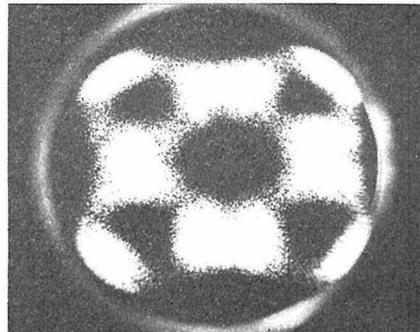


図9 HfC_{0.95} $\langle 100 \rangle$ のエミッションパターン

ターのエミッション特性が最も優れていることがわかる。チップ軸方位が $\langle 111 \rangle$ の $\text{TiC}_{0.96}\langle 111 \rangle$ のエミッション特性も図14に示すようにかなり安定しているようである。したがって、 $\text{TiC}_{0.96}$ エミッターについて詳細に実験することにした。

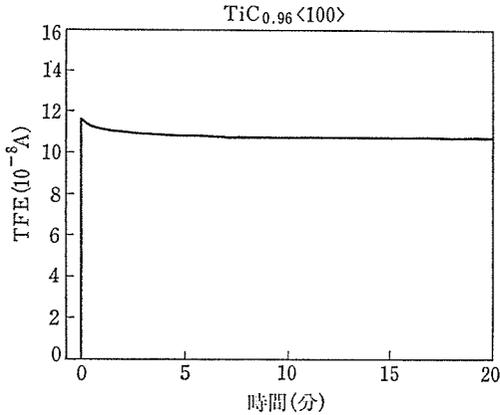


図10 $\text{TiC}_{0.96}\langle 100 \rangle$ エミッターの放射電流の経時変化。フラッシュ加熱温度 $T=1800^\circ\text{C}$, $p=1.8 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 。

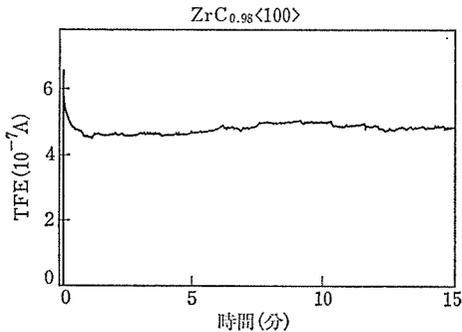


図11 $\text{ZrC}_{0.98}\langle 100 \rangle$ エミッターの放射電流の経時変化。フラッシュ加熱温度 $T=1790^\circ\text{C}$, $p=2.0 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 。

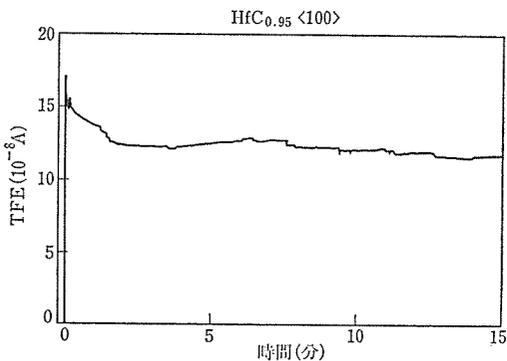


図12 $\text{HfC}_{0.95}\langle 100 \rangle$ エミッターの放射電流の経時変化。フラッシュ加熱温度 $T=1720^\circ\text{C}$, $p=4.2 \times 10^{-11}\text{Torr}$ 。

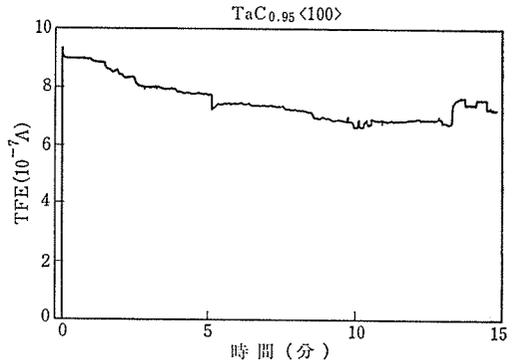


図13 $\text{TaC}_{0.95}\langle 100 \rangle$ エミッターの放射電流の経時変化。フラッシュ加熱温度 $T=1870^\circ\text{C}$, $p=5.5 \times 10^{-11}\text{Torr}$ 。

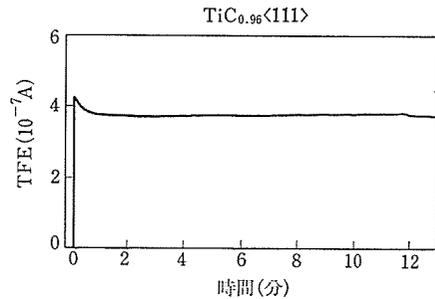


図14 $\text{TiC}_{0.96}\langle 111 \rangle$ エミッターの放射電流の経時変化。フラッシュ加熱温度 $T=1850^\circ\text{C}$, $p=2.0 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 。

6.3.3 $\text{TiC}_{0.96}\langle 100 \rangle$ フィールドエミッターの電子放射特性

以下の実験は $(7\sim 8) \times 10^{-11}\text{Torr}$ の超高真空中で行った。

全電流を 25nA に一定にするための印加電圧とフラッシング加熱温度の関係を図15に示した。実験に用いた $\text{TiC}_{0.96}\langle 100 \rangle$ チップは 1850°C にフラッシュ加熱したのち大気に露出したものである。以下の電子放射の特徴は電解研磨後のチップでも観測される。放射電流を大きくすると陽極からの放出ガスが増え、見掛け上真空度が低下し、ノイズが増大するので、エミッター材料の評価には適当な大きさの微小電流(ここでは 25nA)を用いることが肝要である。図から明らかのように、放射電流は三つの温度領域によって特徴づけられる。低温側の領域1 ($1300 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$)では比較的電子の放射しにくい状態にあるが、領域2 ($1500 \leq T \leq 1700^\circ\text{C}$)に入ると急激に電子放射が容易になる。領域3 ($T \leq 1700^\circ\text{C}$)では、再度、放射

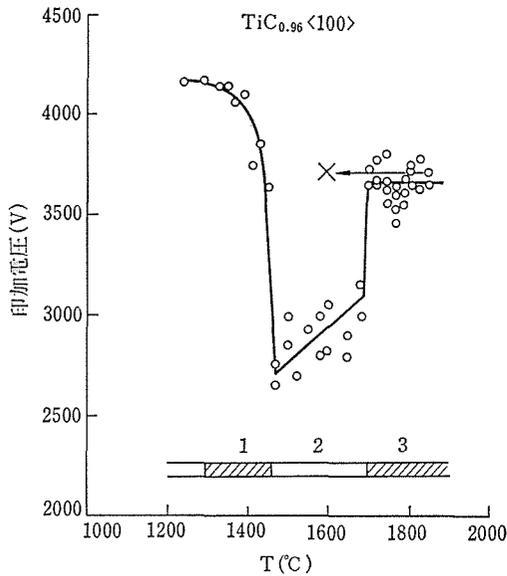


図15 $\text{TiC}_{0.96}\langle 100 \rangle$ エミッターの印加電圧とフラッシュ加熱温度の関係。全電流は 25nA に一定している。

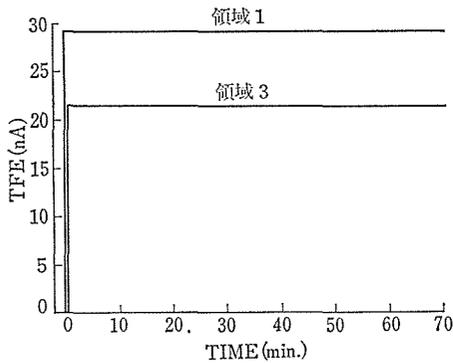


図16 フラッシュ加熱温度領域 1, 3 における $\text{TiC}_{0.96}\langle 100 \rangle$ エミッターの電子放射特性。

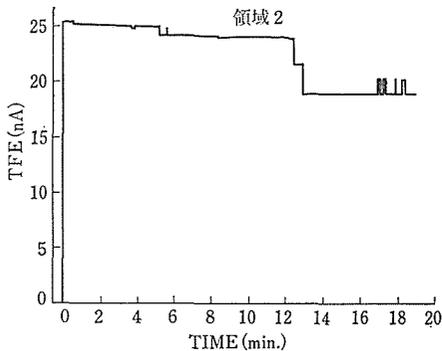


図17 フラッシュ加熱温度領域 2 における $\text{TiC}_{0.96}\langle 100 \rangle$ エミッターの電子放射特性。

電流がとれにくくなるが、領域 1 ほどではない。フラッシュ加熱温度を領域 3 から 2 に戻しても \times 印で示したように領域 3 の状態が保持される。なお、領域 2 と 3 において、結晶軸の対称性を反映したエミッションパターンが出現する。

電子放射特性も三つの温度領域に対応して特徴的な振舞を示す。図16に示すように領域 1 では放射電流は極めて安定であり、Wエミッターとは全く異ってノイズは確認できず、しかもドリフトも $-0.5\%/h$ と極端に小さい。しかし、このようなノイズレス・ドリフトレスの安定状態は、図17に示すように、領域 2 ではステップ状およびスパイク状ノイズを併うとともにドリフトの大きい放射電流に変る。領域 3 では、再び領域 1 と同じく極めて安定な電流が得られる。安定な最大放射電流は現状では約 $10\ \mu\text{A}$ である。また、安定状態における局所電流もノイズレスの状態である。

TiC からの放射電流にフリッカー雑音 ($1/f$ 雑音) が含まれていない理由について明確な実験的根拠はないが次のことが考えられる。Wのフリッカー雑音はW表面上に吸着した不純物原子やW原子が熱によって移動することにより起こり¹⁵⁾、温度をさげると減少することを考えると、 TiC 表面では不純物原子にしる、Ti や炭素原子にしる、雑音に寄与する原子の移動の活性化エネルギーが高いことを意味している。このことは TiC 表面上の原子の化学結合が空間的に方向性をもった共有結合であることに起因すると考えられる。

領域 2 と 3 における放射電流の安定性の問題は、エミッションパターンが著るしく変化していない事実から、形状変化 (6.3.4参照) だけに原因を求めることはできない。対応する表面の変化として、表面組成の変化が直衝突イオン散乱分光法によって観測されている¹⁶⁾。従来から、炭化物表面に吸着した酸素・水素の脱離過程やイオンによる選択スパッタリングによって、表面に炭素原子の空孔が生ずることが知られているが、 $\text{TiC}_{0.96}$ 表面の炭素原子空孔が領域 2 では観測できるが領域 3 では消滅していることがわかった。空孔の多い表面では、空孔周辺の原子の移動の活性化エネルギーが下がり、熱的励起やイオン衝撃によるエネルギーの授受により移動しやすくなると考えられる。また、残留気体との反応に関しても活性となると考えられる。このことは領域 2 の放射電流が

領域3より不安定になり、ドリフトも大きくなることによく対応している。領域1におけるチップ表面は、1500°Cが清浄表面の作製温度であることから、吸着表面と考えられる。領域1と3における電子放射特性は極めて安定であることから、領域1におけるチップ表面も酸素原子等の吸着により炭素空孔の存在しない表面になっていると考えられる。

6.3.4 $\text{TiC}_{0.96}$ フィールドエミッターからのエミッションパターン

領域2における $\text{TiC}_{0.96}$ $\langle 100 \rangle$ からのエミッションパターンは既に図8に示した。これに $\text{TiC}_{0.96}$ $\langle 111 \rangle$ からのエミッションパターンも含めて、図18(a), (b)に示した。これによると $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 111 \rangle$ 方向の放射電流密度は小さく、暗い部分となっている。一方、光電子分光法によって測定した $\text{TiC}_{0.94}$ の各結晶面(清浄表面)の仕事関数を第4章表1に示した。(100), (110), (210), (310)面の仕事関数の値は3.7~3.8 eVで異方性は小さく、(111)面については4.7 eVと大きい。この(111)面の高い仕事関数は、エミッションパターンの $\langle 111 \rangle$ 方向が暗いことと対応しているが、 $\langle 100 \rangle$ 方向が暗いことは仕事関数の異方性によっては説明できない。一般に電界電子放射の電流密度は、ファウラー・ノルドハイム(Fowler-Nordheim)の式によって記述されるように、仕事関数と電界強度に強く依存する。したがって、 $\text{TiC}_{0.96}$ のエミッションパターンの主な決定要因として電界強度の場所による違いを考慮する必要がある。

一般に炭化物は化学結合の異方性が強く、したがって、表面エネルギーの異方性もWなどの金属に比較して大きいため、ファセット面が発達し角張ってくるのが期待される。 TiC の表面研究から明らかになったことは、(100)と(111)面が安定な面であり、フラッシュ加熱を繰り返すことにより、(100)と(111)面が発達する傾向をもつことである。図19(a)は $\langle 100 \rangle$ チップの先端が(100)と(111)面で覆われたモデルである。このモデルでは、電界が強く集中する場所はファセット面が三つ以上交差する角であり、 $\langle 100 \rangle$ エミッションパターンの特徴はこの角から放射される電流として解釈できる。図18(b)の $\langle 111 \rangle$ エミッションパターンの特徴も同様のモデルで説明できる。この

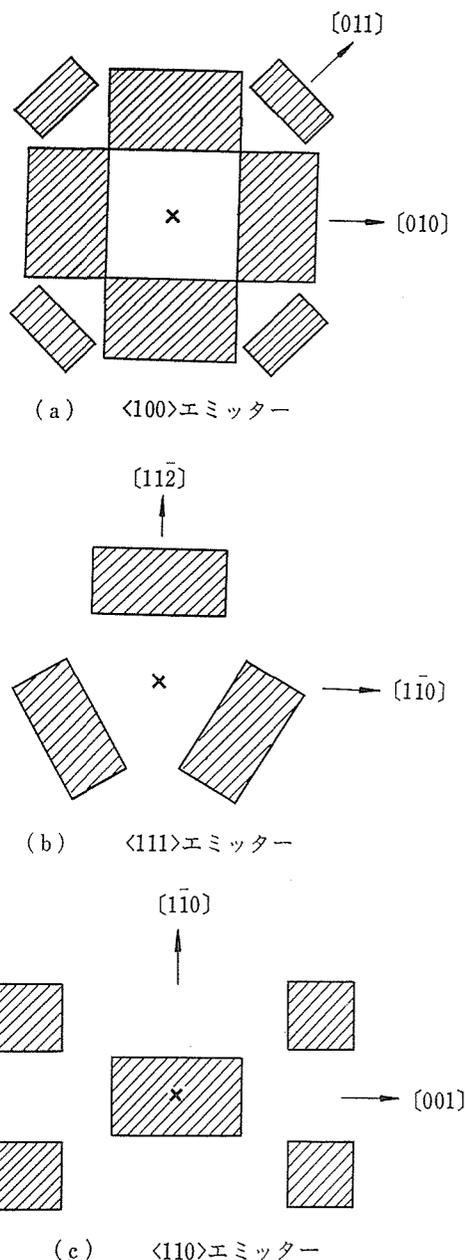
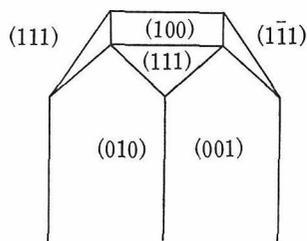
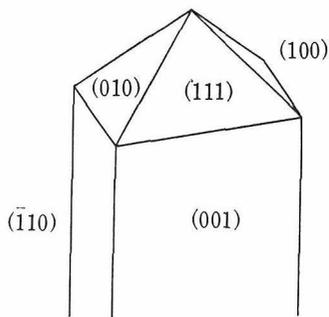


図18 $\text{TiC}_{0.96}$ からのエミッションパターン。
斜線部分が明るい部分を示す。

ような考えによれば、 $\langle 100 \rangle$ 或は $\langle 111 \rangle$ チップでは実現していない、チップ真下に高密度の電流を放射するには、 $\langle 110 \rangle$ チップを用いて、チップ先端を図19(b)に示すような形状に制御すればよいことになる。この時、エミッションパターンは図18(c)になることが期待される。 $\text{TiC}_{0.96}$ $\langle 110 \rangle$ からのエミッションパターンは図20に示すように予想通りのパターンになった。したがって、チッ



(a) <100>チップの先端形状



(b) <110>チップの先端形状

図19 TiC<100>, <110>チップの先端形状



図20 TiC_{0.98}<110>からのエミッションパターン.

ブ先端は、表面エネルギーの小さい(100)と(111)面で形成されていることがわかる。このファセット形成の初期過程は電界イオン顕微鏡でも観測されている¹⁸⁾。また、酸素ガス等の吸着によってエミッションパターンが容易に変化しないことも上述の考えを支持している。なお、TiC以外の他の炭化物についてもこのモデルが適用できることを指摘しておきたい。

炭化物フィールドエミッターの研究推進に当り、柴田幸男教授(東北大工)、安達 洋助教授(室蘭工大)、財満鎮明および藤井 清両氏には数多くの御討論、御協力を得た。ここに深く感謝するとともに厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) K. Senzaki and Y. Kumashiro: Japan. J. Appl. Phys. **13**, Suppl. 2, pt. 1, 289 (1974).
- 2) H. Adachi, K. Fujii, S. Zaima, Y. Shibata, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: Appl. Phys. Lett. **43**, 702 (1983).
- 3) 藤井 清, 財満鎮明, 安達 洋, 大谷茂樹, 大島忠平, 石沢芳夫, 柴田幸男: 真空 **26**, 33 (1983).
- 4) M. Ono, H. Hojo, H. Shimizu and H. Murakami: 27th Int. Field Emission Symp. ed. Y. Yashiro and N. Igata, (東京大学, 1983), p. 353.
- 5) L.W. Swanson and N.A. Martin: J. Appl. Phys. **46**, 2029 (1975).
- 6) 細木茂行, 川瀬 進, 平井康晴, 山本恵彦: 第29回応用物理学関係連合講演会予稿集, 314 (1982).
- 7) 大島忠平, 左右田龍太郎, 大谷茂樹, 石沢芳夫: 応用物理 **53**, 206 (1984).
- 8) E.E. Martin, J.K. Tolan and W.P. Dyke: J. Appl. Phys. **31**, 782 (1960).
- 9) A. Van Oostrom: J. Appl. Phys. **33**, 2917 (1962).
- 10) S. Ranc. M. Pitaval and G. Fontaine: Surface Sci. **57**, 667 (1976).
- 11) 大島忠平, 左右田龍太郎, 青野正和, 石沢芳夫: 真空 **26**, 727 (1983).
- 12) C. Oshima, R. Souda, M. Aono and Y. Ishizawa: Appl. Phys. Lett. **43**, 611 (1983).
- 13) H. Todokoro, N. Saitou and S. Yamamoto: Japan. J. Appl. Phys. **21**, 1513 (1982).
- 14) C. Oshima, S. Zaima, T. Tanaka, M. Aono and Y. Shibata: 27th Int. Field Emission Symp. ed. Y. Yashiro and N. Igata, (東京大学, 1983), p. 368.
- 15) 山本恵彦, 応用物理 **46**, 1230 (1977).
- 16) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. Lett. **50**, 1293 (1983).
- 17) 財満鎮明, 東北大学博士論文 (1982).
- 18) M. Futamoto, I. Yuito and U. Kawabe: 27th Int. Field Emission Symp. ed. Y. Yashiro and N. Igata (東京大学, 1980). p. 363.

7. 関連高融点化合物に関する研究

7.1 はじめに

遷移金属炭化物と遷移金属または希土類金属ホウ化物は共に非酸化物系高融点化合物の代表的なものにあげられながら、性質は大きく異なる。炭化物では金属に対する炭素の比率がせいぜい1までであるのに対し、ホウ化物では最大66という多ホウ化物まで存在する。これは炭化物に於ては、金属と炭素が共有的に強く結合し、炭素同志の結合が非常に弱いのに対し、ホウ化物では、ホウ素同志が強く共有的に結合し、自身で骨組構造を構成しているからである。しかも IV, V 族炭化物が広い不定比領域を持つのに比し、ホウ化物の固溶領域は非常に狭く、融液から成長した六ホウ化物は分析精度の範囲で融液の組成に関係なく定比組成を持つし、結合様式が最も炭化物に似る IV, V 族二ホウ化物でもせいぜいホウ素の濃度で65~70 at%の範囲の不足比性を持つにすぎない。また融液から平衡的に析出する IV, V 族炭化物に定比組成が存在しないのに対し、ホウ化物は定比組成で析出し得ることから、定比組成の単結晶を育成することが出来る。これはホウ化物単結晶に対する物性測定、特にドハース振動測定などを可能にし、電子状態、ひいては結合状態解明をはるかに容易にする。この様な点から、炭化物と対比する形でホウ化物研究を継続し、特に多ホウ化物の全ての形態、即ち MB_2 , MB_4 , MB_6 , MB_{12} , MB_{66} をひとつのシリーズとして形成し得る Y-B 系について研究を行った。

7.2 YB_4 単結晶の育成

7.2.1 はじめに

四ホウ化物は正方の対称性を持ち、図1に示すように二ホウ化物と六ホウ化物の基本構造を組み合わせたちょうど両者の中間の構造になっている。四ホウ化物に対する研究は少く、単結晶の育成に関する報告も僅かに二つ^{1),2)}に過ぎない。いずれの場合も純度などに関する記述はほとんどない。 YB_4 は Y-B 系の中で最も高い融点 2800°C

を持ち一致溶融³⁾すると報告されている。これから YB_4 の高純度単結晶育成には FZ 法を用い、帯域精製を繰り返すのが最も適当である。

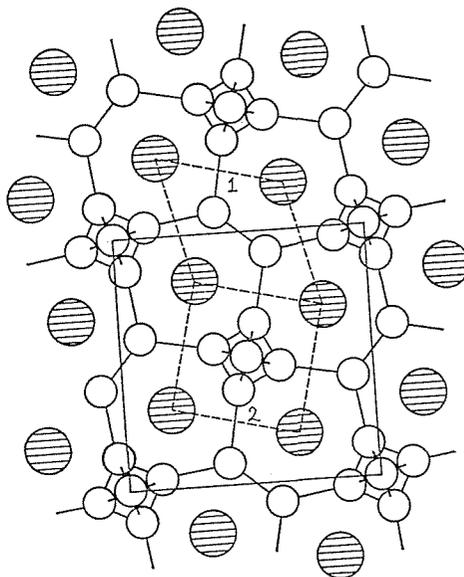


図1 四ホウ化物の結晶構造 ((001)面への投影図)

- 1: 二ホウ化物の基本構造。
2: 六ホウ化物の基本構造。

7.2.2 実験

YB_4 粉末はホウ素還元法により作製した。原料の Y_2O_3 (レアメタリック社, 4N) 及びアモルファス B (シュタルク社, 97%) を混合した後、棒状に加圧成形した。この棒を真空中、1600°C、2時間反応させた。得られた YB_4 棒をまずアルミナ乳鉢で荒く粉碎 (~50 μm) した後、WCポットを用い振動ミルで5 μm まで粉碎した。この粉末に樟脳を結合剤として少量添加した後10×10×200 mm³の角棒状に加圧成形し、円柱に成形し直してから、BN ルツボを用い真空中、1900°C で0.5時間焼結した。焼結棒の嵩密度は約70%であった。

FZ法は炭化物の場合同様、ADL型高温高圧単結晶育成炉を用いて行った。ワーク・コイルは内径15 mm, 2段各3回巻である。雰囲気ガスは

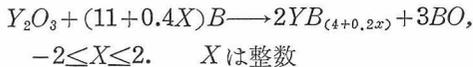
He (7 kg/cm²) である。育成速度は 5~15 mm/h であるが、2, 3 回目の帯域精度において融帯の安定性を保つために、供給棒の速度を育成速度より 10%遅くした⁴⁾。育成中の融帯の温度を二色高温計を用いて測定した。測定はパイレックスのぞき窓及び赤外線除去法用フィルターを通して行ったために、あらかじめこれらによる吸収を補正する校正曲線を求め、測定値を補正した。

7.2.3 結果と考察

帯域精製

(i) 粉末合成

ホウ素還元反応においては、通常、酸化物が完全にホウ化物に転換するように余剰のホウ素を約 5%添加する。しかしこれは未反応のホウ素がホウ化物に残ることになり、組成を制御して単結晶を育成する場合には望ましくない。Y₂O₃ と B の最適な混合比を求めるために、次の 5 種類の混合比を用意し、それぞれの YB₄ を用い単結晶育成を行い、その結晶の残留抵抗比を測定した。



結果を表 1 に示す。明らかに定比の混合比が最も良い。

表 1 YB₄ 合成原料と結晶の残留抵抗比の関係

原料(X)	FZ 法	残留抵抗値
-2	不能*	—
-1	不能*	—
0	容易	32
1	容易	2.0
2	容易	1.7

* 融帯が非常に不安定であり継続して融帯通過を行うことができなかった。

(ii) 多重帯域の精製

結晶の残留抵抗比をさらに向上させるために、(i)で最も高い残留抵抗比を与えた場合に条件を一致させ、さらに 2 回の帯域精製を繰り返す(通算 3 回)、残留抵抗比を 54 まで上昇させることができた。これは報告されている最高値 11 を大巾に上まわる。このように高い残留抵抗比を得たという事は結晶内の不純物及び点欠陥を大巾に減少させ得たという事に対応する。これは同時に結晶がほとんど定比組成に一致した組成を持っているという事に対応する。

帯域精製を繰り返す間の融帯の温度は常に 2610

±10°C を保っていた。従来 YB₄ の融点とされていた 2800°C より実験の融点は約 200°C 低いという事である。

7.2.4 結晶外観と最適結晶育成速度

育成した YB₄ 単結晶を図 2 に示す。外径約 8 mm, 長さ 50 mm の大きさを持つ。色はうす紫で金属光沢を示す。結晶育成にあたってシーディングは行わなかったが、成長方位は常にほぼ [001] に一致していた。結晶育成速度を 10 mm/h にした時、図 3 (a) に示すように結晶は中心部に大きな単結晶領域があり、それを囲む厚さ約 1 mm の外皮

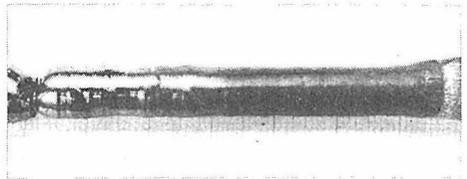


図 2 育成した YB₄ 単結晶。

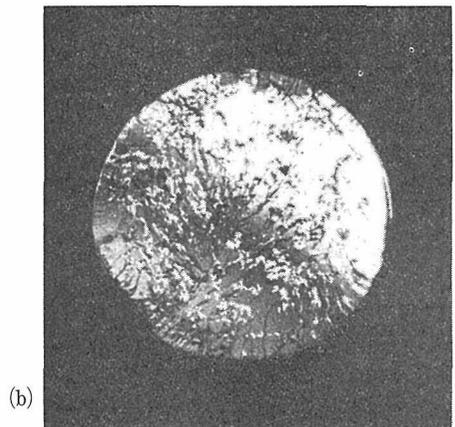
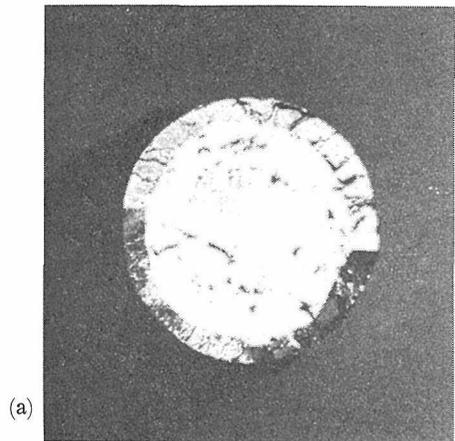


図 3 YB₄ 単結晶断面

- (a) 育成速度 10 mm/h
- (b) 育成速度 5 mm/h

部分が多結晶となっていた。多結晶外皮部分において各結晶粒の c-軸が少し棒の中心の方に傾いていて、中心部の c-軸に周囲から寄りそう形になっていた。他方結晶育成速度を 5 mm/h に下げると、図 3(b)に示すように結晶は全体が単結晶になり、多結晶外皮は消失させることができた。

YB_4 の FZ 法において結晶と融帯の間の界面は、融帯に向って凸になっている。しかし、融帯の一番外側の部分だけ融帯の中に突き出した形になっている。これは結晶の外側が熱放射により強く冷却されるためであろう。そして、育成速度が比較的速い時、結晶の c-面が、この固液界面に平行になろうとする傾向を示し、このために多結晶外皮部分の c-軸が棒の中心方向へと傾くことになる。他方、育成速度を遅くすると固液界面の形状には変化がなくて、c-面が結晶全体に揃おうとする傾向が、c-面が固液界面に平行になろうとする傾向より強くなり多結晶外皮が消失するようである。従って、 YB_4 の FZ 法による単結晶育成には育成速度を 5 mm/h ないしはそれ以下に設定するのが良い。

7.2.5 結論

FZ 法を用いた多重帯域精製により高純度 YB^4 単結晶を育成することが出来た。この単結晶を用いて 7-4 節で述べるように YB_4 のドハース振動をはじめて観測することに成功した。

7.3 YB_{66} 単結晶の育成

7.3.1 はじめに

YB_{66} が最初に発見されたのは新らしく、Seybolt⁵⁾ が、1960年 Y-B 系の合金研究を行う内に、Y を僅 1~2 at% 含む化合物が存在することに気づいた。当初、この化合物の組成を正確に決めることが難かしく、 YB_{70} と YB_{100} とも表記されていたが、Richards⁶⁾ らは結晶構造解析により YB_{66} と報告した。MB₆₆ という化合物は他に、Nd 以降の希土類元素に対して存在する。

YB_{66} は単位胞に約 1600 個の原子を含む図 4 に示すような複雑な立方構造をとる。まず 12 個の B 原子が基本 20 面体を作る。この基本 20 面体 13 個で、中心に 1 個の基本 20 面体を持つ拡張 20 面体形成する。この拡張 20 面体 $B_{12}(B_{12})_{12}$ を図中、丸印で示してある。拡張 20 面体には直交する二つの向きがあり、それぞれが交互に立方格子の角を占

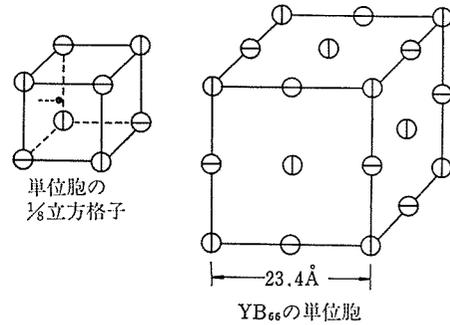


図 4 YB_{66} 結晶構造。

● : Y 原子, ○, ⊙ : $B_{12}(B_{12})_{12}$ 拡張 20 面体. 互いに 90° 方向が異なる。

め、この立方格子 8 個で単位胞を形成する。Y 原子は単位胞の 1/8 立方格子の面心から 1.27 Å 中心へ入った位置を 1/2 の存在確立で占有する。この 1/8 立方格子の体心は 36 個か 48 個からなる B 原子の多面体が等しい確立でランダムに分布する。格子定数は 23.4 Å である。

YB_{66} が注目を浴びることになったのはこの大きな格子定数と、ホウ素の共有を基にした非常に安定で構造強度の高い化合物であるという事に依る。即ち、 YB_{66} は軌道放射光の特に 1070~3000 eV の領域の軟 X 線に対し優れた分光結晶なり得ることが予測された。この用途に対し当然、良質大型単結晶が必要になるが、 YB_{66} の単結晶育成は僅かに一例報告⁷⁾ されているのみで、そこでは水冷銅ポート上においた YB_{66} を予備加熱した後、高周波加熱し融解して CZ 法を用い単結晶としているが、鋭い温度勾配に起因すると思われる多くの小傾角粒界を含み、分光結晶として利用する試みは不成功に終わっている。

7.3.2 間接加熱 FZ 法の開発

YB_{66} の融点 2100°C は多ホウ化物の中では最も低い。しかし現時点では適当なルツボ材料が見い出せず、CZ 法による結晶育成は難しい。FZ 法も YB_{66} が半導体であるので、室温から直接高周波加熱できないという難点があった。これを解決するために高周波を利用した間接加熱 FZ 法を開発した。図 5 にその概念図を示す。特徴は高周波コイルと試料の間に加熱用のタングステン・リングを設けた点にある。高周波誘導加熱によりタングステン・リングを加熱し、このリングからの放射熱で試料を加熱、融帯を形成する。Si の FZ 法で予備加熱を黒鉛リングを用いて行うが、この

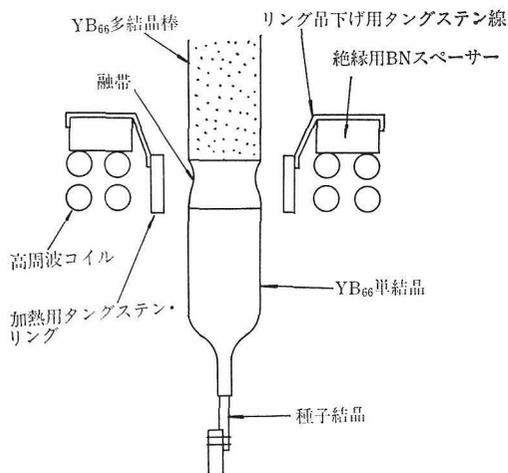


図5 間接加熱 FZ 法概念図

方法では加熱リングを FZ 法そのものに適用した。このためにリング材質は融点が高く、高温でも蒸気圧の低いタングステンをを用いた。タングステン・リングは内径 15 mm, 肉厚 1 mm, 長さ 7 mm を持ち、高周波コイル (内径 20 mm) に乗せた絶縁用 BN スペーサーから 3 本のタングステン線で吊り下げた。

7.3.3 実験

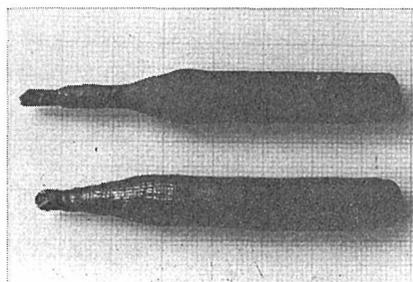
YB₆₆ の多結晶棒は、YB₆ 粉末 (Cerac 社, 2N) とアモルファス B 粉末 (Starck 社, 97%) を一致溶解組成とされている B/Y=62 の比で混合、型押し (10×10×200 mm³) 後、静水圧加圧 (900 kg/cm²) し圧粉体とした。これを丸棒に成形後、BN で内張りした黒鉛サセプターを用い真空中、1900 °C、1 時間反応と焼結を同時に行った。B 粉末が YB₆ 粉末表面をぬらし覆いかぶさる形で反応が進行するので、各 YB₆₆ 粒子は数 10 μ に成長するが、最初に B 粉末が存在していた所に空隙が残る、焼結棒は少し膨張し得られた多結晶棒の嵩密度は低く約 50%にとどまった。

FZ 法には ADL 型高温高圧単結晶成炉を使用した。雰囲気は He (3~4×10⁵ Pa) を使用した。YB₆₆ 多結晶棒を上方に、種子結晶 (断面積, 2×2 mm², 方位 [100] または [110]) を下方にセットした。種子づけ後、ネッキングを容易にするため多結晶棒先端約 20 mm を直径 6 mm 程度に細めた。棒の先端を加熱リングの中心より少し上方におき、リング温度を 2800°C まで昇温させた時、先端を融解することができた。種子づけを行った後、結晶径を約 3 mm とほぼ種子結晶と一致

させたまま、10 mm 程度の長さに育成した。このネッキング時の育成速度は 10 mm/h, 供給速度 8~10 mm/h, 結晶回転 10~20 rpm である。多結晶棒の細くした先端部を融帯が通過し終わると共に徐々に供給速度を速め、結晶径を 10 mm にまで増大させた。定常状態では育成速度は当初の 10 mm/h に保ったままであり、供給速度が 18~20 mm/h である。融帯径の増大と共に、リングとの間隙が狭まり、融帯に供給される熱量が増大することから、リング温度を徐々に下げる必要があった。定常状態では融帯形成時より 100°C 下げた 2700°C が適当であった。定常状態時の多結晶棒の融帯への溶け込みは非常にスムーズであり、多結晶棒の嵩密度の低さは障害にならなかったが、ネッキング時の様に融帯が小さい時、融液が多結晶棒側に突然浸潤し、応々切れそうになった。この時を除けば融帯は安定で定常状態での加熱出力調整はほとんど不要であった。試みにリング温度を 10°C 程度に上下させても融帯の状態は何ら変わらなかった。融帯からの蒸発は少く、結晶育成の障害になるようなことは全くなかった。

7.3.4 結果と考察

育成結晶の写真を図 6 に示す。上が [100], 下が [110] 方位で育成したものである。いずれも結晶径約 10 mm, 長さ約 50 mm である。YB₆₆ は金属光沢を示すが、結晶外観は黒ないし灰色の斑点でおおわれている。結晶内部に全く析出物を認めないので、蒸発物が付着したものと推測しているが、融帯からの蒸発は少ないので原因は定かでない。[110] 方位育成の結晶について測定した格子定数は 23.43 Å と従来の報告値と一致している。室温電気抵抗 620 Ω・cm は YB_{61.5} に対する報告値⁹⁾ 360 Ω・cm より若干高い。加熱リングからタングステンが不純物として混入しているかどうか

図6 育成した YB₆₆ 単結晶, 上が [100], 下が [110] 方位育成。

を蛍光 X線分析法を用いて調べたが、全く検出できなかった（検出限界～100 ppm）。

金属多ホウ化物は化学的にも安定で、大部分の酸、アルカリに侵されないが、濃硝酸には室温でも激しく侵される。しかし YB_{66} は濃硝酸にも室温ではほとんど反応しない。このため YB_{66} 結晶の化学エッチは沸湯させた濃硝酸で30分、または硝酸水溶液（ $\text{conc HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ ）で2時間行った。成長軸を含む（100）面のエッチングではエッチ・ピットと成長縞の両方を観察することができた。エッチ・ピットは転移に起因すると見られ、図7に示すように深いすり鉢状をしている。形状は正方形とはならず、いずれの場合も円形である。エッチ・ピット数から求めた転移密度は $10^5 \sim 10^6 / \text{cm}^2$ の範囲にあり、結晶中心部の方が多かった。

図8に示す成長縞の形状から結晶成長時の固液界面は融帯に向かって凸になっていることがわかる。ただし、図7の背景にも見えるように個々の成長縞の分離は良くないために成長縞の間隙＝（育成速度）/（結晶回転速度）というような関係を求めるのは難しい。

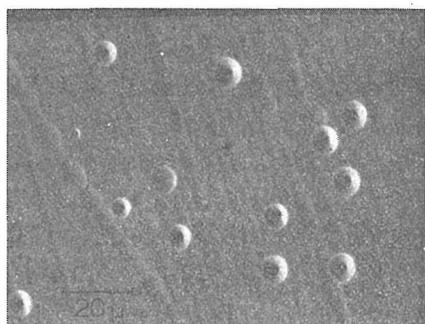


図7 YB_{66} (100)面のエッチングにより観察されるエッチ・ピット。

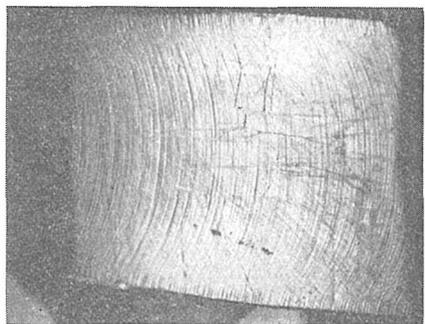


図8 YB_{66} (100)面のエッチングにより観察される成長縞。
成長方向→

結晶性を調べるための予備的な実験として成長軸を含む（100）面を切り出し（400）反射（ $2\theta = 15.1^\circ$ ）のロックン・カーブを通常の粉末 X線用ディフラクトメーターを用いて描かせた。その結果、成長初期の段階に比較的多くのサブ・グレインが存在していること、成長につれてサブ・グレインの数が急速に減少していることがわかった。したがって供給棒の密度を向上させ、ネッキングの時の融帯不安定状態を解消すれば、結晶性を大巾に改善できる見通しである。

7.3.5 結論

間接加熱 FZ 法の開発により、 YB_{66} 単結晶の育成が可能になった。この方法の利点として、

- (1) 高周波加熱と異り融帯に高周波反撥力がかからず、融帯径の小さい時の安定性が増し、種子づけ、ネッキングの操作が容易になった。
- (2) 金属的伝導性を持たない化合物の単結晶育成が可能になった。
- (3) 加熱用リングと融帯の距離が近いので、対流などによる加熱効率のロスが少く、加圧雰囲気下の FZ 法に特に有効である。

したがって、蒸気圧の高い酸化物、窒化物、硫化物などの単結晶育成への適用も可能である。

7.4 YB_4 のドハース・ファンアルフェン効果

7.4.1 はじめに

多ホウ化物におけるホウ素の結合は7.1節で述べたようにホウ素自身で二、三次元の強固な骨組構造をとるといふ特異な性質を持つ。しかもこのホウ素の骨組構造を形成する価電子はホウ素のみの価電子では不足し、金属原子の価電子の一部もこの結合に参加すると考えられている。Lipscomb⁹⁾らの計算は二ホウ化物から十二ホウ化物のいずれに対してもホウ素の骨組構造を安定化させるのに金属原子あたり2個の価電子がホウ素の結合に参加する必要があると結論した。しかし我々の二ホウ化物及び六ホウ化物に対する dHvA効果の測定¹⁰⁻¹²⁾及び対応するバンド計算¹³⁻¹⁵⁾から、Lipscomb らに代表される金属原子からホウ素結合への電子移動の考え方は六ホウ化物に対しては定性的には正しいものの、二ホウ化物においては、ホウ素同志の結合よりもホウ素と金属原子の

間の結合をより重視すべきであるという結論を得た。即ち、二ホウ化物ではホウ素の p-軌道と金属原子の d-軌道との混成により価電子帯が構成され、この価電子帯を満たすには10個の価電子が必要で、一方価電子帯と伝導帯の間にはギャップはなく僅かではあるが重なり合いがある。このためにIV族二ホウ化物である TiB_2 , ZrB_2 などは半金属となるのである。

四ホウ化物の構造が二ホウ化物と六ホウ化物の基本構造の重ね合わせになっていることは既に述べたが、エネルギー帯構造も両者の重ね合わせで近似できるとすれば価電子帯に入り得る電子の数は、我々の二ホウ化物、六ホウ化物に対する実験結果を基にすれば、単位胞あたり60個（四ホウ化物では単位胞に4分子入る。）になる。この値は Lipsomb らの予測値56個より4個多い。 YB_4 の価電子は単位胞あたり60個であるから、我々の予測に従えば半金属でなくてはならない。四ホウ化物についての研究は非常に少く、唯一、 YB_4 のホール定数に対する報告値¹⁶⁾ $213 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ が我々の予測と矛盾しない結果を与えているにすぎない。我々は YB_4 の高純度単結晶の育成によりはじめて、dHvA 効果の測定に成功し、 YB_4 が予測どおり半金属であることを明らかにした。

7.4.2 実験

単結晶育成については7.2節、ドハース効果測定については3.2節で述べたとおりである。

7.4.3 結果

dHvA 振動数の測定は YB_4 の三つの対称面、(100), (110), (001) に対して行った。観測した振動数は $2 \times 10^6 \sim 14.5 \times 10^6$ ガウス (G) の範囲にまたがる。これらの振動数の角度変化を図9に示す。

全ての角度領域で観測できるのは α 振動数だけである。 α 振動数は [010] 軸で最大値をとるが、(001) 面内での異方性は小さく1%にすぎない。 δ 振動数は α 振動数に角度依存性が似ていて、[001] 軸では α 振動数に縮退するかの様に見えるが、信号強度が弱く、[001] 軸近くでは観測できない。

β 振動数も (001) 面内での異方性は小さい。また (110), (100) 両面内で [110], 及び [010] 軸から 20° の範囲までは角度依存性に乏しく、それを越えると徐々に増大し、それぞれ 60° , 66° を越

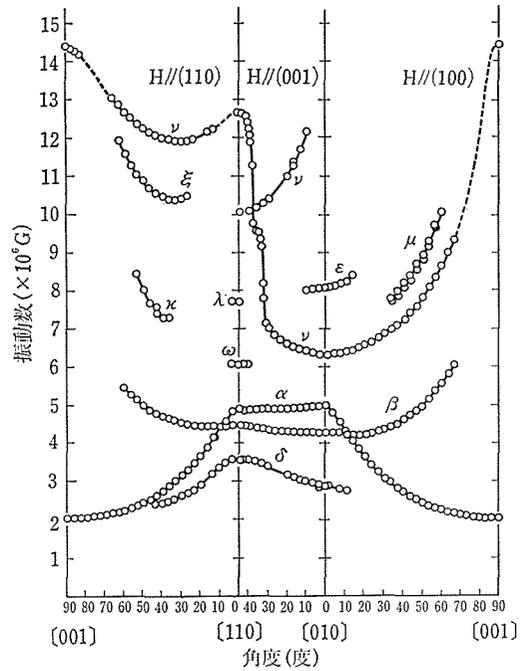


図9 YB_4 の dHvA 振動数の角度変化。

えると信号強度が弱くなり、観測できなくなっている。

γ 振動数は [010] 軸近傍で、他の振動数に比し最も大きい振動巾を持ち容易に観測できた。しかし (001) 面内で 30° を越え振動が急激な立ち上がりを見せると共に振動巾は激減し、検出は非常に困難であった。また、(100) 面内でも 67° を越えると信号強度が急減し、観測できなくなり、(001) 軸で再び僅かに観測できた。(110) 面内では [110] 軸から 17° , $66^\circ \sim 84^\circ$ の範囲で検出できなかった。 γ 振動数の最小値は [010] 軸に、最大値は [001] 軸にある。

ϵ 振動数は [010] 軸近傍の比較的狭い角度領域でのみ観測された。(100) 面内では角度の増大と共に振動数は増大する傾向にあるが、(001) 面内では減少する。

μ 振動数は (100) 面内の 34° から 61° の範囲で観測でき、角度依存性は γ 振動数にほぼ平行している。 ν 振動数の信号は非常に弱い。[110] 軸で最小値を持つように見えるが、観測できたのは (001) 面内のみであり、(110) 面内では検出できなかった。 ξ , κ 振動数は (110) 面内の中間のみで観測された。いずれも信号は弱く、特に κ 振動数はかろうじて検出した。 λ , ω 振動数は [110] 軸のごく近傍でのみ観測した。

α , β , γ 振動数を除く大部分の振動数の信号は非常に弱く、観測条件の改善により、検出できる角度領域の広がる可能性は大きい。各振動数の対称軸上での値を表2にまとめた。

有効質量測定の結果も合わせて表2にまとめてある。全ての軌道において有効質量は軽く、0.13~0.4の間にあった。

表2 YB₄ の各対称軸における dHvA 振動数とキャリア有効質量

磁場方向	ブランチ	振動数 (10 ⁶ G)	有効質量 (m*/m ₀)
[001]	α	2.0	0.13
	γ	14.4	—
[010]	α	4.95	0.23
	β	4.25	0.2
	γ	6.30	0.3
	δ	2.85	—
	ϵ	8.05	0.4
[110]	α	4.90	0.24
	β	4.48	0.22
	γ	12.65	—
	δ	3.65	0.2
	γ	10.05	—
	ω	6.05	—
	λ	7.67	—

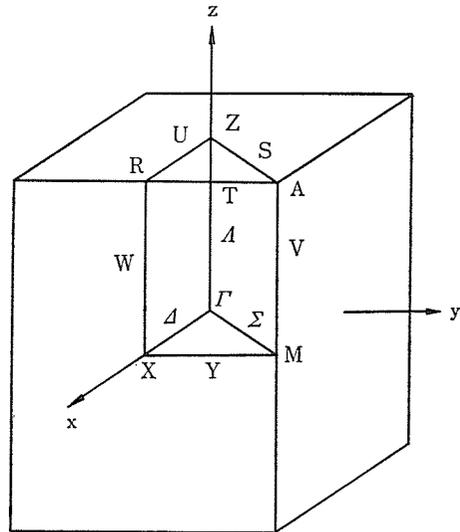


図10 正方晶ブリルアン・ゾーン

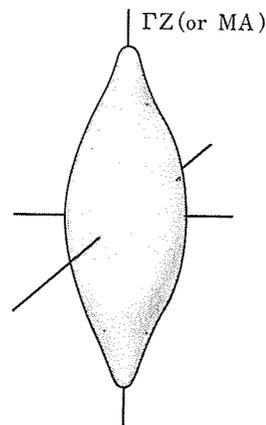


図11 α フェルミ面モデル

7.4.4 考察

フェルミ面形状

以後の議論をわかり易くするために正方晶のブリルアン・ゾーンを図10に示す。

α 振動数の (001) 面内における異方性は小さいので、フェルミ面形状に関する議論ではこれを見捨てる。 α 振動数は (100), (110) 両面内において、 $0 < \theta < 70^\circ$ の範囲で比例関係 $1/F^2 = A + B \cos^2 \theta$ に良く従う。但し、ここで F は振動数、A は正の定数である。 $70^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲では $1/F^2$ は比例関係より下方にずれる。これらのことから、 α フェルミ面は全体としては回転楕円体をしているが、[001] 軸に平行な長軸方向に、先端部が伸びて突起のある形状をしていることがわかる。 α フェルミ面のモデルを図11に示す。 α 振動数の角度依存性から α フェルミ面は [001] 軸のまわりに4回の回転対称性を持つことがわかる。その様な対称性を満足するためには α フェルミ面はブリルアン・ゾーンの ΓZ か MA 上になくなくてはならな

い。 α フェルミ面の長軸の長さは $\Gamma Z(MA)$ より短いので、ブリルアン・ゾーンには最大2個まで含まれる可能性がある。 α フェルミ面の体積から計算したキャリア濃度は単位胞あたり 8×10^{-8} 個である。

β 振動数は (001) 面内でひとつのブランチを観測するのみである。これは β フェルミ面が α フェルミ面同様 [001] 軸のまわりの4回対称性を持っていることを示しているだけでなく、今、磁場が (001) 面内を 360° 回転する時常にひとつの極値断面積を観測できるということであるから β フェルミ面が閉じたフェルミ面であるということも示している。しかしながら、 β 振動数は [001] 軸近傍では観測できていない。恐らく β フェルミ面

の形状は厚い“レンズ”状をしているものの、その端が非常に薄くなっているために磁場が [001] 方向に近づく時、 β 振動数を観測するのが難しくなるのであろう。 β フェルミ面もその対称性から ΓZ または MA 上にある。

δ フェルミ面も同様の理由で閉じており ΓZ または MA 上にあると考えられる。形状は α フェルミ面に似てそれより若干小さく、(001) 面内の異方性は少し大きい。

γ 振動数の特異な角度依存性をもとに推測した γ フェルミ面モデルを図12に示す。円板に4枚の羽根の生えた様な形状をしていて、 γ 振動数の(001) 面内で磁場が [110] 方向に近づくとき急速に立ち上がるのは、この羽根に起因する。この γ フェルミ面モデルから他のいくつかの振動数も同定できる。(110) 面内の ξ 及び κ 振動数が γ フェルミ面の中心を通らない極値断面積に起因するとみられるし、(100) 面内の μ 振動数もやはり γ フェルミ面の中心を通らない極値断面積に起因するようである。 γ フェルミ面は複雑な形状をとり、観測した γ, ξ, κ, μ などの振動数の角度依存性からだけでは細かい形状まで決定するのは困難である。 γ フェルミ面から期待されるキャリア濃度は単位胞あたりおおよそ 0.05 個である。 γ フェルミ面も ΓZ または MA 上に位置する。

残された $\epsilon, \nu, \lambda, \omega$ の各振動数については現時点ではどのようなフェルミ面に起因するのか不明であり、それらの同定には恐らくバンド計算の助けを借りねばならないであろう。

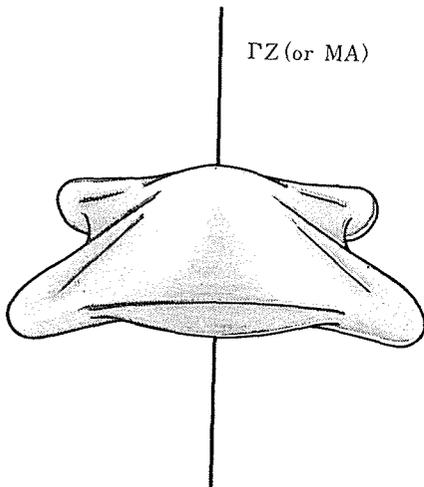


図12 γ フェルミ面モデル

電子構造

今、我々の興味というのは、四ホウ化物の結合軌道に入り得る電子の数と YB_4 の価電子数との比較であり、 YB_4 が果して半金属であるかどうかということである。我々の YB_4 の電子構造に対する定性的なモデルを YB_6, YB_2 と共に図13に示す。後者については LaB_6, IV 族遷移金属二ホウ化物の結果から推測したものである。 YB_4 の電子構造は YB_6 と YB_2 の電子構造の状態密度の谷がちょうど一致するように重ね合わせたものと考えられる。この時、 YB_6 の伝導帯にある電子が、 YB_2 の価電子帯の空いた部分に流れ込み、 YB_4 の電子構造の状態密度の最小の所にちょうどフェルミ面準位が位置する様になる。このような YB_4 の電子構造モデルに従えば、 YB_4 は半金属であり、電子及びホールが同数ずつ、しかも少ない濃度で存在する筈である。実際、dHvA 実験の結果はこのことを良く支持していて、キャリア濃度が単位胞あたり 0.1 個より少ないフェルミ面の存在のみを示している。また磁気抵抗 ρ_H において、半金属であれば、 $\rho \propto H^n, n=2$ の関係が成り立つが、 YB_4 では、 $n=1.4 \sim 1.5$ であり、試料純度向上と共に $n \rightarrow 2$ の傾向が見られ、 YB_4 が半金属であろうという予測を支持している。その他に YB_4 のホール定数、 $-213 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ の値も YB_4 のキャリアが少ないという事を示している。

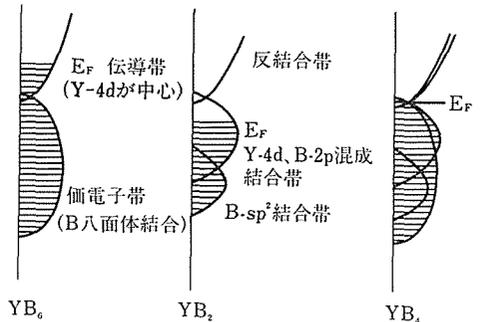


図13 YB_4 の電子構造モデル。 YB_6 と YB_2 の電子構造の重ね合わせとして表わせる。

7.4.5 結論

YB_4 の dHvA 実験から、フェルミ面のおおよそのモデルを求めることができた訳であるが、それらはいずれも小さく、キャリア濃度でみると単位胞あたり 0.1 個より少ない。また観測されたキャリア有効質量も軽い。このような事実から YB_4 の価電子帯に入り得る電子数は60個であり、ちよ

うど YB_4 の価電子数に一致するために, YB_4 は半金属になっているという我々のモデルはまず間違いないところであろう。今後, 低温比熱測定, バンド計算などにより確かめられる事を期待する。

文 献

- 1) R.W. Johnson and A.H. Daane: J. Chem. Phys. 38, 425, (1963).
- 2) B. Bressel, B. Chevalier, J. Etourneau and P. Hagenmuller: J. Crystal Growth 47 429 (1979).
- 3) C.E. Lundin: in "The Rare Earths," eds. F.H. Spedding and A.H. Daane, (Willey, New York) p. 224 (1961).
- 4) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane: J. Crystal Growth 30 193 (1975).
- 5) A.U. Seybolt: Trans. Amer. Soc. Materials 52 971 (1960).
- 6) S.M. Richards and J.S. Kasper: Acta Cryst. B 25 237 (1969).
- 7) D.W. Oliver and G.D. Brower: J. Crystal Growth 11 185 (1971).
- 8) G.A. Slack, D.W. Oliver, G.D. Brower and J.D. Young: J. Phys. Chem. Solids 38 45 (1977).
- 9) W.N. Lipscomb and D. Britton: J. Chem. Phys. 33 275 (1960).
- 10) Y. Ishizawa, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai: J. Phys. Soc. Japan 42 112 (1977).
- 11) T. Tanaka, Y. Ishizawa, E. Bannai and S. Kawai: Solid State Commun. 26 879 (1978).
- 12) T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Phys. C 13 6671 (1980).
- 13) A. Hasegawa and A. Yanase: J. Phys. F 7 1245 (1977).
- 14) H. Ihara: Researches of the Electrotechnical Laboratory No. 775 (1977)
- 15) D.L. Johnson, B.N. Harmon and S.H. Liu: J. J. Chem. Phys. 73 1898 (1980).
- 16) R.W. Johnson and A.H. Daane: J. Chem. Phys. 38 425 (1963).

8. 残された問題と将来の展望

炭化物等の高融点化合物の基礎的な研究が急激に進展したのは、最近のことである。応用の面からは、従来、主として TiC, WC, TiN などの炭化物、窒化物が、切削材料、耐蝕・耐摩耗材料として利用され、また、LaB₆ が電子源材料として実用化されている。しかし、一般には単結晶育成が困難なために、新たな研究展開が遅々として進まなかったといつてよい。

本報告では、炭化物の単結晶育成、電子構造、結合状態、表面物性に関する研究成果と直衝突イオン散乱分光法の開発について詳細に記載し、応用的には TiC 単結晶フィールドエミッターが優れた電子放射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、残された問題を指摘し、将来の展望を試みる。

炭化物は不定比組成領域が広いのが特徴である。したがって、組成制御が重要となるが、これ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を開発することで解決した。この方法は融帯の安定パスには極めて有効な方法であり将来は固溶系も含めた他の高融点物質の単結晶育成にも適用されていく一般的な方法であることを指摘したい。フローティングゾーン法による炭化物の単結晶育成の研究には、高温表面からの大きい輻射エネルギーによる表面冷却という高融点化合物が本質的にもっている問題がある。これはマルチゾーンパスを含めて、一層の良質化をめざして推進すべき将来に残された課題である。

炭化物の電子構造については、WC のドハース・ファンアルフェン効果の観測により、かなりの進展をみた。結合状態は W5d-C2p の結合が重要であることを指摘した。しかし、NaCl 型構造炭化物については、炭素原子空孔の存在のために電子易動が大きくなり、ドハース・ファンアルフェン効果は観測されていない。将来は炭素欠陥量のない定比単結晶育成やドハース・ファンアルフェン効果の観測条件を広げることにより、信号検出を試みていく必要がある。

炭化物の表面の性質については、TiC 単結晶の

各結晶面の原子構造、電子状態、仕事関数、ガス吸着特性等を詳細に調べ、特に、炭素原子の存在している (100) 面は炭化物特有の不活性な性質をもち、最外層に Ti 原子のみが存在する極性面である (111) 面は Ti 金属に似た活性な性質を示すという両極端な性質を示すことを明らかにした。炭化物の電子放射材料という視点からは、仕事関数の面依存性、加熱により安定化する表面が重要である。TiC では、仕事関数は、(111) 面が 4.7 eV と最も大きく、(100), (110), (210), (310) の各面では 3.7~3.8 eV とほぼ同じ値を示す。また、(100) と (111) 面が高温で発達しやすい面である。以上のような不活性な面である carbidic plane の存在や他の表面の性質は、他の炭化物、特に Va 族炭化物ではどのような性質を示すか興味のあるところであり、今後に残された課題である。

新しく開発した直衝突イオン散乱分光法は、表面原子構造(吸着原子の位置、炭素原子空孔)、表面原子の熱振動振巾の定量的解析のできる有力な手法であることを明らかにした。また、イオンの中性化機構について新しい知見を得た。今後は、イオンと固体表面との相互作用について一段と理解が進むことが期待できよう。

炭化物フィールドエミッターについては、TiC からの放射電流が極めて安定であることを見いだした。応用的見地にたてば、電子ビームがチップ長軸方向に放射される TiC<110>チップが重要である。今後は TiC<110>エミッターからの放射電流の基礎データの集積と、安定な電流を放射する表面状態の制御に関する研究がブレイクスルーをおこすことになろう。

ここに述べた炭化物の、単結晶育成、バルクの電子構造、表面物性、電子放射特性に関する研究成果は、炭化物をはじめとする高融点化合物の物質理解にかなりの明るい見通しを与えたいといつてよい。しかし本格的な物質開発研究には、これらの化合物単結晶の一層の良質化と、新しい研究手法の開発が今後の大きな課題といえよう。

9. 研 究 成 果

9.1 研究発表

- 田中高穂, 石沢芳夫, 坂内英典, 河合七雄 “Fermi Surface Measurements of ZrB_2 by the de Haas-van Alphen Effect,” *Solid State Commun.* **26** 879 (1978)
- 青野正和, 大島忠平, 田中高穂, 河合七雄 “Structure of the $LaB_6(001)$ Surface Studied by Angle-Resolved XPS and LEED” *J. Appl. Phys.* **49** 2761 (1978)
- 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 河合七雄 “高輝度電子源材料” *日本金属学会会誌* **17** 995 (1978)
- 青野正和, 西谷龍介, 田中高穂, 坂内英典, 河合七雄 “Azimuthal Anisotropy in Low-Energy Ion Scattering from $SmB_6(001)$ ” *Solid State Commun.* **28** 409 (1978)
- 内田健治, 塩田 勝 “Electrodeposited Mixed Hexaborides of Sodium and Lanthanum” *Surf. Technol.* **2** 299 (1978)
- 北岡良雄, 安岡弘志, 田中高穂, 石沢芳夫 “Nuclear Magnetic Resonance of ^{11}B in CrB_2 ” *Solid State Commun.* **26** 87 (1978)
- 田中高穂 “高融点化合物の浮遊帯域法による単結晶育成” *固体物理* **14** 281 (1979)
- 矢島文和, 田中高穂, 坂内英典, 河合七雄 “Preparation of TiC_x Single Crystal with Homogeneous Compositions” *J. Crystal Growth* **47** 493 (1979)
- 青野正和, 西谷龍介, 大島忠平, 田中高穂, 坂内英典, 河合七雄 “Direct Observation of the $LaB_6(001)$ Surface at High Temperature by XPS, UPS, LEED, AES and Work-Function Measurements” *J. Appl. Phys.* **50** 4802 (1979)
- 河合七雄, 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 石沢芳夫, 志水隆一, 西谷龍介 “硼化ランタンに関する研究” *応用物理* **48** No. 10 908 (1979)
- 青野正和, T.C. Chiang, J.A. Knapp, 田中高穂, and D.E. Eastman “Experimental Band Dispersion $E(k)$ along Three Main Symmetry Lines of LaB_6 Using Angle-Resolved Photoemission from One Crystal Surface” *Solid State Comm.* **32** 271 (1979)
- 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 河合七雄 “ LaB_6 熱陰極と表面” *テレビジョン学会技術報告 ED* 455 23 (1979)
- T.-C. Chiang, J.A. Knapp, D.E. Eastman, 青野正和 “Angle-Resolved Photoemission and Valence Band Dispersions $E(K)$ for GaAs: Direct vs. Indirect Models, *Solid State Commun.* **31** 917 (1979)
- 青野正和, 西谷龍介, 大島忠平, 田中高穂, 河合七雄 “ LaB_6 and $SmB_6(001)$ Surface studied by Angle-Resolved XPS, LEED and ISS” *Surface Sci.* **86** 631 (1979)
- 青野正和, 河合七雄 “ ^{11}B Nuclear Quadrupole Interaction in Metal Hexaborides” *J. Phys. Chem. Solids* **40** 797 (1979)
- 大島忠平, 田中高穂, 青野正和, 西谷龍介, 河合七雄, 矢島文和 “Small Change in Work Function of the $TiC(001)$ Surface with O_2 and H_2O ” *Appl. Phys. Lett.* **35** 822 (1979)
- 石沢芳夫, 野崎 浩, 田中高穂, 中島哲夫 “Low-Field de Haas-van Alphen Effect in LaB_6 ” *J. Phys. Soc. Jpn* **48** 1439 (1980)
- 西谷龍介, 河合七雄, 岩崎 裕, 中村勝吾, 青野正和, 田中高穂 “Oxygen Adsorption on the $LaB_6(100)$ Surface Studied by UPS and LEED, *Surface Sci.* **92** 191 (1980)
- 財満鎮明, 佐瀬晶利, 安達 洋, 柴田幸男, 大島忠平, 河合七雄 “Spread Energy Distribution of Thermal Field-Emitted Electron from LaB_6 Single Crystal Needles” *J. Phys. D. Appl. Phys.* **13** L 47 (1980)
- 西谷龍介, 青野正和, 田中高穂, 大島忠平, 河合七雄, 岩崎 裕, 中村勝吾 “Surface Structure and Work Functions of the $LaB_6(100)$, (110) and (111) Clean Surface” *Surface Sci.* **93** 535

- (1980)
- 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 河合七雄 “Low Work Function and Surface Structure of LaB_6 (210) Surface Studied by Angle-Resolved XPS, UPS, and LEED” *J. Appl. Phys.* **51** 997 (1980)
- 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 河合七雄, 志水隆一 “Thermionic Emission from Single Crystal LaB_6 -tips with [001], [110], [111], and [210] Orientations” *J. Appl. Phys.* **51** 1201 (1980)
- 青野正和, T.—C. Chiang, J.A. Knapp, 田中高穂, D.E. Eastman “Direct Recombination and Auger Deexcitation Channels of $\text{La } 4d \rightarrow 4f$ Resonant Excitations in LaB_6 ”, *Phys. Rev. B* **21** 2661 (1980)
- T.—C. Chiang, D.E. Eastman, F.J. Himpsel, G. Kaindl, 青野正和 “Observation of Transition from Uncollapsed Excited f-wave Functions in I^- , Xe , and Cs^+ via Giant PCI Effect”, *Phys. Rev. Lett.* **45** 1846 (1980)
- 青野正和, D.E. Eastman “二次元表示型電子分光器” *日本物理学会誌* **35** 601 (1980)
- 石沢芳夫, 田中高穂, 坂内英典 “Transverse Magnetoresistance of LaB_6 ” *J. Phys. Soc. Jpn* **49** 557 (1980)
- 田中高穂, 石沢芳夫 “The de Haas-van Alphen Effect in TiB_2 ” *J. Phys. C* **13** 6671 (1980)
- 野崎浩司, 田中高穂, 石沢芳夫 “Magnetic Behaviour and Structure Change of GdB_6 Single Crystals at Temperatures” *J. Phys. C* **13** 2751 (1980)
- 大島忠平, 財満鎮明, 田中高穂, 青野正和, 柴田幸男 “The Work Function Change of the Tungsten Contaminated $\text{TiC}(001)$ Surface with Oxygen Chemisorption” *Proc. 27th Int. Field Emission Symp. (The Univ. of Tokyo, Tokyo, 1980)* 368.
- 塩田 勝, 堤 正幸, 内田健治 “Synthesis of LaB_6 from BN and Lanthanum-citrate, hydrate” *J. Mater. Sci* **15** 1987 (1980)
- 田中高穂, 西谷龍介, 大島忠平, 坂内英典, 河合七雄 “The preparation and properties of CeB_6 , SmB_6 , and GdB_6 ” *J. Appl. Phys.* **51** 3877 (1980)
- 大島忠平 “低エネルギー希ガスイオン散乱分光” *固体物理* **15** 673 (1980)
- 大谷茂樹, 田中高穂 “Growth of Single Crystals of the IVa Group Transition Metal Carbides by a Floating Zone Technique” *J. Less-Common Metals* **82** 63 (1981)
- 大谷茂樹, 田中高穂, 原 昭夫 “Preparation of ZrC_x Single Crystals with Constant Compositions by Floating Zone Technique” *J. Crystal Growth* **51** 164 (1981)
- 大谷茂樹, 田中高穂 “Preparation of HfC Single Crystals by a Floating Zone Technique” *J. Crystal Growth* **51** 381 (1981)
- 石沢芳夫, 田中高穂 “炭化タングステン単結晶の最近の研究” *固体物理* **16** 103 (1981)
- 滝川 仁, 安岡弘志, 北岡良雄, 田中高穂, 石沢芳夫 “NMR Study of a Valence Fluctuating Compound SmB_6 ” *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** 2525 (1981)
- 青野正和, T.—C. Chiang, F.J. Himpsel, D.E. Eastman “Delayed Onset of 4d Photoemission Related to the Giant 4d Photoabsorption of La ” *Solid State Commun.* **37** 471 (1981)
- 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 河合七雄, 財満鎮明, 柴田幸男 “Clean $\text{TiC}(001)$ Surface and Oxygen Chemisorption Studied by Work Function Measurement, Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Ion Scattering Spectroscopy” *Surface Sci.* **102** 312 (1981)
- 青野正和, 大島忠平, 財満鎮明, 大谷茂樹, 石沢芳夫 “Quantitative Surface Atomic Geometry and Two-dimensional Surface Electron Distribution Analysis by a New Technique in Low-Energy Ion Scattering” *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** L 829 (1981)
- 青野正和, 大島忠平, 財満鎮明, 大谷茂樹, 石沢芳夫 “表面原子構造の定量的解析のための新手法: 低エネルギー直衝突イオン散乱分光法” *表面科学* **2** 204 (1981)
- 河合七雄, 大島忠平 “エネルギー問題と表面科学” *表面科学* **2** 2 (1981)

- 大島忠平 “遷移金属炭化物の表面物性” 応用物理 50 515 (1981)
- 大島忠平, 青野正和, 財満鎮明, 柴田幸男, 河合七雄 “The Surface Properties of TiC(001) and TiC(111) Surfaces” J. Less-Common Metals 82 69 (1981)
- 大島忠平, 青野正和 “LaB₆ の電子放射特性と表面物性” 真空 24 287 (1981)
- J.L. Freeouf, 青野正和, F.J. Himpsel, and D.E. Eastman, “A Study of Schottky Barrier Formation for Ga/Si(111)-(2×1) interfaces” J. Vac. Sci. Technol. 19 681 (1981)
- 大谷茂樹, 石沢芳夫 “遷移金属炭化物の結晶育成技術とその評価” セラミックデータブック (工業製品技術協会) 191 頁 (1982)
- 青野正和 “SOR 光電子分光法と固体のバンド構造” 固体物理 17 58 (1982)
- 青野正和 “光電子分光” 日本物理学会誌 37 139 (1982)
- 青野正和, 侯 印春, 左右田龍太郎, 大島忠平, 大谷茂樹, 石沢芳夫 “Interaction Potential between He⁺ and Ti in a KeV Range as Revealed by a Specialized Technique in Ion” Jpn. J. Appl. Phys. 21 L670 (1982)
- 青野正和, 侯 印春, 大島忠平, 石沢芳夫 “Low-Energy Ion Scattering from the Si(001) Surface” Phys. Rev. Letters 49 567 (1982)
- 西谷龍介, 大島忠平, 青野正和, 田中高穂, 河合七雄, 岩崎 裕, 中村勝吾 “Oxygen Adsorption on the LaB₆(100), (110) and (111) Surfaces” Surface Science 115 48 (1982)
- 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫 “高融点化合物の単結晶育成技術” 日本物理学会誌 37 219 (1983)
- 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫 “Preparation of NbC_x Single Crystals by a Floating Zone Technique” J. Crystal Growth 62 211 (1983)
- 田中治彦, 齊木幸一朗, 大谷茂樹, 小間 篤, 田中昭二 “Surface Composition Change of TiC under 0.15—3 KeV Hydrogen Ion Bombardment” J. Nuclear Materials 116 317 (1983)
- 石沢芳夫, 田中高穂 “金属多ホウ化物のドーパース・ファンアルフェン効果” エキゾティックメタルズ 27頁 (アグネ技術センター, 1983)
- 滝川 仁, 安岡弘志, 田中高穂, 石沢芳夫, 笠谷光男, 糟谷忠雄 “NMR Study of Mixed Valent Compounds SmB₆ with La and Yb Substitution and CeB₆” J. Magn. & Magn. Mater. 31—34 391 (1983)
- 滝川 仁, 安岡弘志, 田中高穂, 石沢芳夫 “NMR Study on the Spin Structure of CeB₆” Technical Report of ISSP No. 1290 (1983)
- 滝川 仁, 安岡弘志, 田中高穂, 石沢芳夫 “NMR Study on the Spin Structure of CeB₆” J. Phys. Soc. Jpn 52 728 (1983)
- 大島忠平, 左右田龍太郎, 青野正和, 石沢芳夫 “10⁻¹⁰ Pa の到達真空度をもつ強電界電子放射測定装置の試作” 真空 26 22 (1983)
- 大島忠平, R. Franchy, H. Ibach “Numerical Calculations of Electron Trajectories in the 127° Analyzer using a Positive-sensitive Detector under Conditions of Fringing Fields” Rev. Sci. Instrum. 54 1042 (1983)
- 大島忠平, 石沢芳夫 “電子エネルギー損失分光法による表面フォノンの分散関係の測定” 固体物理 18 767 (1983)
- 大島忠平 “オージェ電子分光法” セラミックス, 19 13 (1984)
- 青野正和 “イオンビームでながめた表面” フィジクス 4 162 (1983)
- T.—C. Chiang, R. Ludeke, 青野正和, G. Landgren, F.J. Himpsel, and D.E. Eastman “Angle-Resolved Photoemission Studies of GaAs(100) Surfaces Grown by Molecular Beam Epitaxy” Phys. Rev. B 27 4770 (1983)
- 青野正和, 左右田龍太郎, 大島忠平, 石沢芳夫 “Structure Analysis of the Si(111)-7×7 Surface by Low-energy Ion Scattering” Phys. Rev. Lett. 51 801 (1983)
- 左右田龍太郎, 青野正和, 大島忠平, 大谷茂樹, 石沢芳夫 “Thermal Vibration Amplitude of Surface Atoms Measured by Specialized Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy: TiC(111)” Surf. Sci. 128 L 236 (1983)
- 青野正和 “表面科学からの一現状報告—シリコンの表面はどこまで分ったか—” セラミックス, 11 49 (1983)
- 青野正和 “低速イオン散乱” 真空 26 137 (1983)

- 青野正和 “直衝突イオン散乱分光” アイオニクス 9 No. 2 77 (1983)
- 青野正和, 左右田龍太郎, 大島忠平, 石沢芳夫 “Low-Energy Ion Scattering from the Si (111) Surface: Analysis of the Clean 7×7 and Te-Stabilized “1×1” Structures” Nucl. Instrum. & Methods 218 241 (1983)
- 石沢芳夫, 田中高穂 “Observation of the de Haas-van Alphen Effect in WC” Solid State Commun. 51 743 (1984)
- 侯 印春, 大谷茂樹, 田中高穂, 石沢芳夫 “Preparation of VC Single Crystals by a Floating Zone Technique” J. Crystal Growth 68 (1984)
- 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)
- 青野正和 “Quantitative Surface Structure Analysis by Low-Energy Ion Scattering” Nucl. Instrum. & Methods, B2 374 (1984)
- 田中高穂, 大谷茂樹, 石沢芳夫 “Preparation of High Purity Single Crystals of YB₄ and Its Application to the de Haas-van Alphen Effect Measurement” J. Less-Commn Metals (1984, in Press)

9.2 試料提供

提供年月	提供者	提供先	試料名
53. 9	田 中 高 穂	(株)エリオニクス	硼化ランタン単結晶
53. 9	田 中 高 穂	超 LSI 技術研究組合共同研究所	硼化ランタン単結晶
53.11	田 中 高 穂	大阪大学産業科学研究所	硼化ランタン単結晶
53.11	田 中 高 穂	(株)電気化学工業中央研究所	硼化ランタン単結晶
54. 1	田 中 高 穂	東北大学金属材料研究所	硼化セリウム単結晶
55. 3	大 谷 茂 樹	大阪大学産業科学研究所	炭化チタン単結晶
55. 4	田 中 高 穂	東京大学物性研究所	硼化セリウム単結晶
56. 2	大 谷 茂 樹	名古屋大学プラズマ研究所	炭化チタン単結晶
56. 2	大 谷 茂 樹	筑波大学物質工学科	炭化チタン単結晶
56. 6	大 谷 茂 樹	名古屋大学プラズマ研究所	炭化チタン単結晶
57. 3	大 谷 茂 樹	北海道大学工学部	炭化チタン単結晶
57. 6	大 谷 茂 樹	”	炭化ニオブ単結晶
57. 9	大 谷 茂 樹	九州大学工学部	炭化チタン単結晶
58. 5	大 谷 茂 樹	京都大学原子エネルギー研究所	炭化チタン単結晶
58. 5	大 谷 茂 樹	名古屋大学工学部	炭化ニオブ単結晶
58.12	大 谷 茂 樹	東北大学工学部	炭化チタン単結晶

9.3 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
53.10.31	53-135095	チタン・カーバイドの結晶体の製造法	田 中 高 穂 河 合 七 雄
54. 2. 6	54-012575	熱電子放射用陰極	矢 島 文 和 田 中 高 穂
54. 8.20	54-105674	熱電子放射陰極	河 合 七 雄 大 島 忠 平
55. 3.25	55-037963	炭化ジルコニウム結晶体の製造法	丹 治 宏 彰 大 谷 茂 樹
55. 9. 2	55-121295	炭化ハフニウム結晶体の製造法	田 中 高 穂 大 谷 茂 樹

57. 7. 6	57—117326	物質表面の構造決定法	青野正和 石沢芳夫 大島忠平 大谷茂樹
58. 10. 13	58—191257	超高融点化合物の融液からの蒸発現象の測定法	大谷茂樹 田中高穂 石沢芳夫
58. 10. 18	58—194673	イットリウム六十六硼化物(YB ₆₆)の結晶体の製造法	田中高穂 大谷茂樹 石沢芳夫
58. 10. 27	58—201572	浮遊帯域結晶育成装置	田中高穂 大谷茂樹 石沢芳夫

9.4 受賞

受賞者名	受賞名	受賞内容	受賞年月日
河合七雄	科学技術庁長官業績表賞	ホウ化ランタン単結晶熱陰極の開発	53. 5. 19
田中高穂	"	"	
青野正和	科学技術庁長官賞	直衝突イオン散乱分光法の開発	58. 4. 22
青野正和	第8回熊谷記念真空科学論文賞	低速イオン散乱	58. 10. 31

発行日 昭和59年11月22日

無機材質研究所研究報告書第40号

炭化ジルコニウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
