



## ジルコニウムと酸素が共存したタングステン表面の研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2013-05-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐藤, 英樹 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2069">http://hdl.handle.net/10258/2069</a>



ジルコニウムと酸素が共存した  
タンゲステン表面の研究

佐藤 英樹



①

# ジルコニウムと酸素が共存した タンゲステン表面の研究

平成 8 年 3 月

佐藤 英樹

目次

第1章 序論 1

第2章 研究の背景 1

2-1-1 高圧気相電子線の発生機 1

2-1-2 電子放出源 1

2-1-3 ZrO/W(100)表面の形成 1

第3章 ZrO/W(100)表面の形成 1

3-1 装置 1

3-2 実験装置および試料 1

3-2-1 実験装置 1

3-2-2 試料 1

3-2-3 ZrO/W(100)表面の形成 1

3-2-4 高圧気相の修正 1

3-3 ZrO/W(100)表面の形成機 1

3-3-1 形成 1

3-3-2 化学的状態 1

3-3-3 XPSによる表面組成分析 1

3-3-4 LEISによる表面組成分析 1

3-3-5 考察 1

3-4 不純物による影響 1

3-5 酸素導入を行わない場合の測定 1

3-6 結論 1

第4章 ZrO/W(100)表面の形成機 1

4-1 装置 1

4-2 酸素添加機による酸素添加機による表面組成分析 1

4-2-1 実験装置 1

4-2-2 二次電子エネルギー分析および化学的状態 1

4-2-3 酸素添加機中加熱による表面組成分析 1

4-2-4 酸素添加機中加熱による表面組成分析 1

4-2-5 考察 1

4-3 酸素添加機中フラッシュによる表面組成分析 1

4-3-1 実験装置 1

4-3-2 二次電子エネルギー分析および化学的状態 1

4-3-3 酸素添加機中フラッシュによる表面組成分析 1

4-3-4 酸素添加機中フラッシュによる表面組成分析 1

4-3-5 考察 1

4-4 酸素添加機中でのフラッシュによる表面組成分析 1

4-4-1 実験装置 1



# 目次

## 第1章 序論

1-1 本研究の背景	
1-1-1 高輝度電子源の重要性	1
1-1-2 電子放出機構	2
1-1-3 ZrO/W(100)熱電界放射型電子源	4
1-2 ZrO/W(100)表面の研究	7
1-3 本研究の目的	8

## 第2章 ZrO/W(100)表面の形成

2-1 緒言	10
2-2 実験装置および試料	11
2-2-1 実験装置	11
2-2-2 試料	14
2-2-3 ジルコニウム蒸着源	15
2-2-4 蒸着量の較正	16
2-3 ZrO/W(100)表面形成実験	17
2-3-1 概略	17
2-3-2 仕事関数変化	18
2-3-3 XPSによる表面組成分析	19
2-3-4 LEEDによる表面構造解析	21
2-3-5 考察	23
2-4 不純物による影響	26
2-5 酸素導入を行わない場合の変化	29
2-6 結言	32

## 第3章 ZrO/W(100)表面形成過程の検討

3-1 緒言	33
3-2 酸素中加熱の経過時間による表面状態の変化	34
3-2-1 実験概要	
3-2-2 二次電子エネルギー分布および仕事関数変化	34
3-2-3 酸素雰囲気中加熱による表面組成変化	34
3-2-4 酸素雰囲気中加熱による表面構造変化	39
3-2-5 考察	41
3-3 超高真空中フラッシング温度依存性	42
3-3-1 実験概要	42
3-3-2 二次電子エネルギー分布および仕事関数変化	42
3-3-3 超高真空中フラッシングによる表面組成変化	44
3-3-4 超高真空中フラッシングによる表面構造変化	47
3-3-5 考察	48
3-4 超高真空中でのフラッシング時間依存性	50
3-4-1 実験概要	50



3-4-2	実験手順	50
3-4-3	実験結果	51
3-5	結言	56
第4章 ZrO/W(100) 表面の深さ方向分析		
4-1	緒言	58
4-2	Arイオンエッチングによる深さ方向分析	58
4-2-1	概略	58
4-2-2	実験装置	59
4-2-3	実験手順	59
4-2-4	酸素中加熱後の深さ方向分析	59
4-2-5	超高真空中で1800 Kのフラッシング終了後の 表面の深さ方向分析	61
4-2-6	超高真空中で2100 Kのフラッシング終了後の 表面の深さ方向分析	63
4-2-7	考察	64
4-3	角度依存性測定法による深さ方向分析	65
4-3-1	概略	65
4-3-2	実験手順	65
4-3-3	実験結果	66
4-3-4	考察	71
4-4	結言	73
第5章 ZrO/W(100)表面の諸性質		
5-1	緒言	75
5-2	ZrO/W(100) 表面形成の再現性	75
5-3	ZrO/W(100) 表面の酸素吸着による影響	78
5-4	ZrO/W(100) 表面の高温における組成	81
5-5	結言	82
第6章 面方位依存性		
6-1	緒言	83
6-2	実験手順	83
6-3	実験結果	84
6-3-1	XPSによる表面組成分析結果	84
6-3-2	LEEDによる表面構造の観察結果	84
6-3-3	仕事関数測定	88
6-4	考察	88
6-5	結言	89
第7章 ZrO/W(100)表面の仕事関数低下機構に関する考察		
7-1	緒言	91
7-2	ZrO/W(100)表面形成過程に関する考察	91



7-2-1	酸素中加熱による表面状態の変化	91
7-2-2	超高真空中フラッシングによる表面状態の変化	93
7-3	ZrO/W(100)表面における仕事関数低下の原因	96
7-4	タングステン(110)面におけるZr-O複合体形成	98
7-5	結言	99
第8章 結論		100
付録A. タングステン, ジルコニウムおよび酸素の物性		102
付録B-1. X線光電子分光法		103
付録B-2. XPS分析の角度依存性		104
付録C-1. 低速電子回折		106
付録C-2. 二次元逆格子		108
付録C-3. Woodの表記法		109
付録C-4. LEEDパターンを実空間像へ変換する方法		110
付録D. 二次電子を用いた仕事関数測定法		112
参考文献		114
謝辞		116



# 第1章 序論

## 1-1 本研究の背景

### 1-1-1 高輝度電子源の重要性

電子ビームを用いた装置は今日、様々な形で用いられている。電子顕微鏡[1,2]はその代表例であるが、現在ではその分解能は原子レベルに迫っている。このような高性能電子顕微鏡の出現により、物質のミクロな構造の研究は大きく進歩した。また、半導体製造プロセスにおいて用いられる電子線露光装置においても、その性能向上はめざましく、極めて微細な集積回路パターンの製作を可能にしている。そして現在、更なる集積度の向上を目指し、微細構造形成のための研究が活発に行われている[3,4]。

これらの電子ビーム装置の性能向上は、陰極の改良によるところが大きい。以前は熱電子放射型陰極 (Thermal Emitter) が用いられていたが、真空技術の発達に伴い、動作のためには極めて良い真空を必要とする電界放射型陰極 (Field Emitter) の利用が可能になった。電界放射型陰極は強電界下で起こる電子のトンネル遷移を利用した陰極で、高輝度でエネルギー分布が小さく、仮想電子源が小さいため、電子光学的に極めて有利な条件を備えている。

電界放射型陰極からの電子放出は表面における現象であるため、気体分子などが吸着すると電子放出特性に大きな影響を与える。また、強電界を印加するため、イオン化した気体分子が陰極表面に衝突するスパッタリングが起こる。そのために陰極表面が荒れて、最終的に放電が起こり、陰極が破壊される。このような理由から、陰極材料のとしては次のような特性を持つことが望まれる[5]。

1. 高融点
2. 高硬度
3. 化学的に安定 (表面不活性)
4. 低仕事関数
5. (針状) 加工が容易

現在のところ、電界放射型陰極の材料としては、高融点、高硬度で容易に針状加工ができるタングステンが用いられている。しかしながら、残留気体の影響を受けるため、タングステン電界放射型陰極が安定に動作するためには、 $10^{-10}$  Torr ( $10^{-8}$  Pa) 程度の超高真空が必要とされる[5,6]。そのため電界放射型陰極を用いた電子光学系は極めて高価になる。このような真空条件を緩和するためには、2つの方法が考えられる。

1つめはより不活性な材料を用いることである。TiC, TaC, HfC, TiNといった遷移金属の炭化物、あるいは窒化物は高融点、高硬度、高電導率で化学的に安定といった、電子源材料として極めて有望な性質を具備している。そのためこれらを陰極に応用するための



研究が行われている[7-9]. しかしながら, これらの窒化物, 炭化物からの電子放出特性は完全には理解されておらず, またこれらの炭化物, 窒化物を針状に加工するのが難しいといった問題があり, 実用化されるには至っていない.

2つめは陰極の動作温度を高くして残留気体による吸着の影響を減少させる方法である. これは, 熱電界放射陰極 (Thermal Field Emitter) として実用化されている. 熱電界放射型陰極とは陰極温度を2000 K程度の高温に保ち, 電圧を印加して高電界により電子を引き出す陰極で, いわば電界放射型陰極と熱電界放射型陰極の中間的な動作モードで用いられる陰極である[10,11]. この程度の温度では吸着気体の影響を無視でき,  $10^{-8}$  Torr ( $10^{-6}$  Pa) 程度の比較的高い圧力でも動作可能であるという利点がある. 熱電界放射型陰極としては, ZrO/W(100)熱電界放射型陰極[12-16]とTiO/W(100)熱電界放射陰極[17]が実用化されている. これらはいずれもW(100)面の仕事関数が遷移金属の酸化物で覆われると選択的に低下することを利用したもので, 走査電子顕微鏡や電子線露光装置の電子銃として応用されている. しかしながら, 後述するようにこれらの熱電界放射型陰極も実際の動作に際して問題があり, 思ったように性能が発揮されていないのが現状である.

このように, 陰極の安定動作には難しい問題を含んでおり, 経験的な手法でこれらの問題が解決されているのが現状である. そのため陰極の開発に際しては, 電子ビーム装置の性能向上に直接つながる輝度や安定度などの性能向上とともに, 取り扱いがより容易になることが望まれている,

### 1-1-2 電子放出機構

電子ビームを発生させるためには, 何らかの方法で固体表面から電子を取り出す必要がある. その手段としては通常, 1. 熱電子放出, 2. 冷電界放出が用いられ, それぞれ熱電子放射陰極 (Thermal Emitter), 冷電界放射型陰極 (Cold Field Emitter) と呼ばれる. それぞれの電子放射機構について解説する.

#### (熱電子放出)

図1-1は熱電子放出を説明するエネルギーポテンシャル図である. 金属内部の自由電子はフェルミ・ディラック統計に従う. それによれば, 室温程度における電子は図1-1(a)のような分布を取り, 真空準位を乗り越えるエネルギーを持つ電子は存在しない. ところが, さらに高温になると, 熱による励起のため真空準位を乗り越えるエネルギーを持った電子がでてくる. このような電子は表面から飛び出すことができる. これは熱電子放出(Thermal Emission)と呼ばれる. 熱電子放出で飛び出してきた電子を適当な電界で引き出せば電子ビームとして用いることができる. これを応用したのが熱電子放射型電子源である. 熱電子放射型電子源は気体の吸着などの影響を受けにくく, また電子源の構造そのものが簡単になため, 広く用いられているが, 放射面積が広くなるため仮想電子源が大きくなってしまふ. また, 原理的に放出されるエネルギー分布が広がってしまうため空間分解能が悪くなる. そのため高解像度が要求される用途には向いていない.



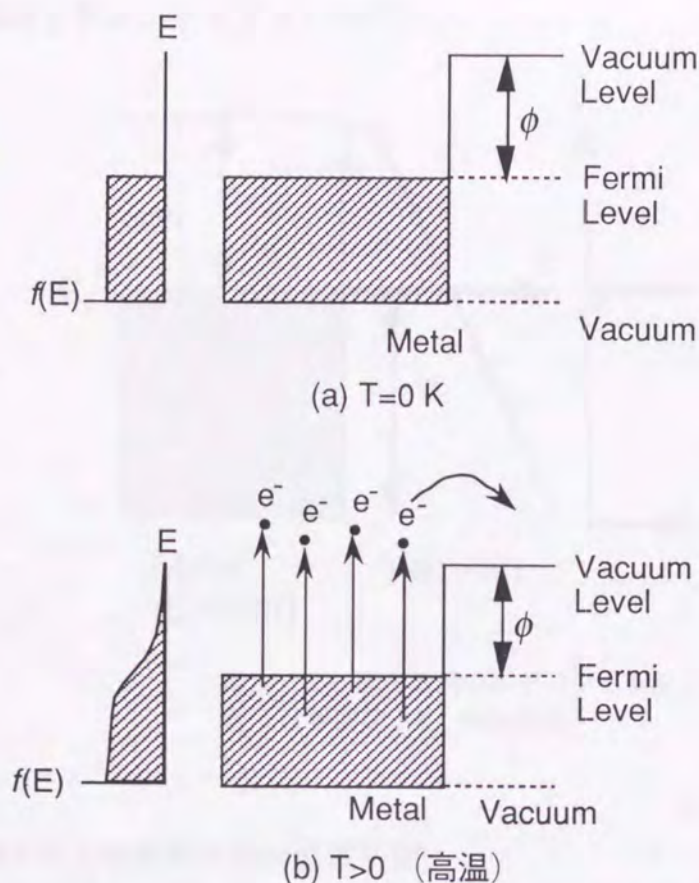


図1-1 熱電子放出のモデル図

- (a) 金属が低温の時：電子は原子核に束縛されており、表面から脱出できない。
  - (b) 金属が充分高温の時：充分な運動エネルギーを受け取った電子は表面から脱出できる。
- $\phi$ : 仕事関数； $T$ : 温度。

### (電界放出) [18]

電界放出の原理は図1-2のようなポテンシャル図により説明される。熱電子放出では、電子が固体表面から放出されるためには、仕事関数に等しいエネルギーポテンシャルを乗り越えなければならなかった。ところが、 $10^7$  V/cm程度の極めて強い電界が金属などの固体表面に発生すると、印加電位のために表面から距離が遠ざかるにつれて電位障壁が低く押し下げられる。その結果、ポテンシャルの壁が薄くなり、量子力学的なトンネル効果によってフェルミ準位付近の電子が固体表面から放出される。この現象は電界放出(Field Emission)と呼ばれる。対向電極の一方を先端半径が  $0.1\mu\text{m}$  程度の針状にすると、容易に強電界が発生するため、電界放射型陰極には針状電極が用いられる。そのため電界放射型陰極では電子が放出される面積が極めて狭く、点光源と見なせるので、極めて微細な電子ビームが得られる。また、放出される電子はフェルミ準位近傍に限られるため、放射電子のエネルギー分布は熱電子放射の場合より小さくなる。これらは電子光学的に非常に有利であり、電子顕微鏡などの高い空間分解能が期待できる。一方、その電子放出特性は陰極の気体吸着などの表面状態に影響を受けるため、電界放射型電子源を安定に用いるためには $10^{-10}$  Torr ( $10^{-8}$  Pa) 程度の超高真空が必要である[5,6]。そのため、電界放射型電子源を



用いた機器は複雑な構造にならざるを得ない。

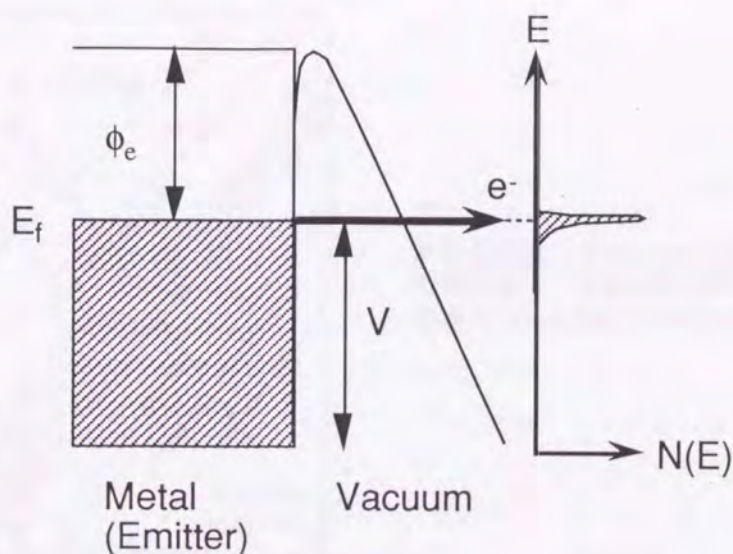


図1-2 電界放射のポテンシャル図。  
 $\phi_e$  : 仕事関数 ;  $V$  : 印加電圧.

### 1-1-3 ZrO/W(100)熱電界放射型電子源

前節で、熱電子放射型電子源は高分解能化には向いておらず、また電界放射型電子源は高分解能化に非常に適している一方、残留気体の影響を受けるため、安定動作のための真空条件が非常に厳しいことを述べた。残留気体の影響を除くためには、陰極表面の温度が高ければよい。この考えに基づき、熱電界放射型電子銃が開発された。これは、電子源として鋭い金属針を加熱し、これに強電界を加えて電子を引き出す型の電子源であり、熱電子放射型電子源と電界放射型電子源の中間のモードで動作する電子源である。図1-3は電子放出の動作モードを示す図で、横軸が陰極温度、縦軸が電界を示す。斜線で示した部分が熱電界放出モードである。

加熱することにより、気体の吸着の影響は減少するため、圧力が $10^{-8}$  Torr ( $10^{-6}$  Pa) 程度の真空中でも安定に動作する。一方、高温により陰極表面の原子の移動度が増加するため、電界の強度が大きくなると、静電引力により表面原子が鋭い突起を形成する、いわゆるピルトアップが起こる。そして最終的には放電による破壊が起こる。これを防ぐためには、仕事関数が低い物質を用いて電子放出のために必要な電圧を下げる必要がある[19]。これを解決するためにZrO/W(100)熱電界放射型電子源が開発された。この陰極は、軸方向が[100]となっているタングステン針の先端をジルコニウムの酸化物で覆った陰極である。

W(100)表面にジルコニウムを数原子層程度蒸着し、これを適当な条件で酸素処理すると、表面の仕事関数はおよそ2.6eVまで低下する。この値はW(100)表面の仕事関数(=4.6 eV)やジルコニウムの仕事関数(=3.8eV)と比べて非常に低い。この低い仕事関数面を利用して、ZrO/W(100)熱電界放射型陰極が実用化されている。この陰極は、高輝度で最適動作温度が1800K程度とされており、その上 $10^{-8}$  Torr ( $10^{-6}$  Pa) 程度の比較的高い圧力でも安定に動作する[5,20]。熱電界放射型電子源と他の電子源の比較を表1-1に示す。



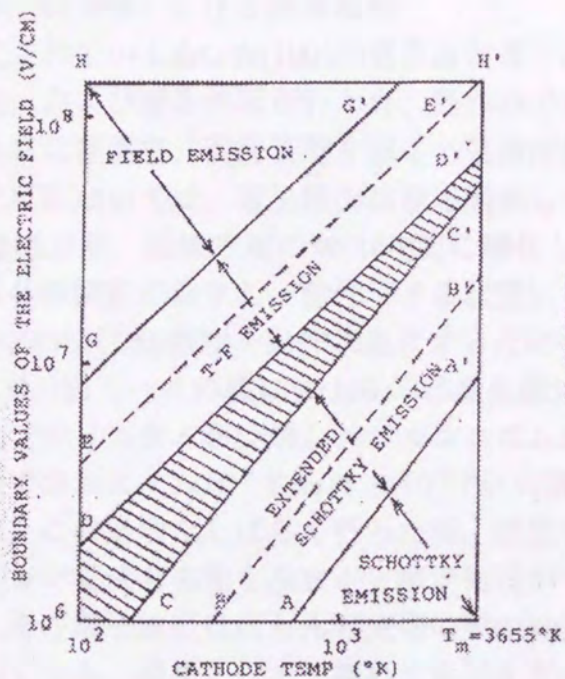


図 1-3  
熱電界放射(T-F Emission)の動作モードを示す図。  
縦軸は電界, 横軸は陰極温度を示す。  
斜線で示した部分が熱電界放射モードである。

表 1-1 各電子源の特性比較.

Property	Thermionic Emitter	Cold Field Emitter	Thermal Field Emitter
Cathode	W Hair-pin	W(310) W(111)	ZrO/W(100)
Radius ( $\mu\text{m}$ )	---	$\leq 0.1$	$\sim 1$
Temperature (K)	2500-2900	300	1800
Work Function (eV)	4.6	4.4 eV	2.7
Virtual Source Size (nm)	$10^5$	$\sim 5$	$\sim 15$
Emission Current ( $\mu\text{A}$ )	$\sim 80$	$\sim 10$	$\sim 100$
Brightness ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{sr}$ )	$10^4-10^5$	$10^7-10^9$	$10^7-10^9$
Energy Spread (eV)	2-5	0.3-0.8	0.6-1.2
Stability	Stable	Contain a few % fluctuation	Stable
Vacuum for Stable emission (Torr)	$10^{-3}-10^{-5}$	$10^{-10}-10^{-11}$	$10^{-8}-10^{-9}$



(ZrO/W(100)陰極における酸素処理)

実用化されているZrO/W(100)熱電界放射電子源では、立ち上げの段階でジルコニウムの拡散処理、および酸素処理が行われ、動作ができる状態になる。これらの処理では、加熱温度は非常に重要で、温度管理を誤ると陰極は簡単に破壊される。そのため、実際の陰極の立ち上げにおいては、電子放出状態を観測しながら慎重に行わなければならない。これらの処理により、陰極先端のW(100)面に酸化したジルコニウムの被覆層が形成され、これにより仕事関数が低下し、動作できる状態になると考えられている。

実際のZrO/W(100)陰極を動作状態にするための酸素処理は次のような手順で行われる[20]。まず、図1-4の様W(100)単結晶を鋭い針状に加工したチップの根元に付着させた水素化ジルコニウムが分解し、ジルコニウムが先端まで拡散するように加熱処理を行う。この状態でおおよそ $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素を導入し、1800 K程度の温度で酸素処理を行う。この処理をしばらく行った後、酸素を少しずつ排気しながら電子放出を行い、エミッション電流の変化をみながら酸素処理が十分か否かの判断を行う。これらの処理を行うと、その電子放出はほとんど先端のW(100)面からのものだけになり、他の面からの放射はなくなる。結果として、極めて電流密度の高いビームが得られる[15]。このような現象は、ジルコニウムがW(100)面において、何らかの作用が働いて(100)面の仕事関数を選択的に低下させるために起こると考えられていた[21]。

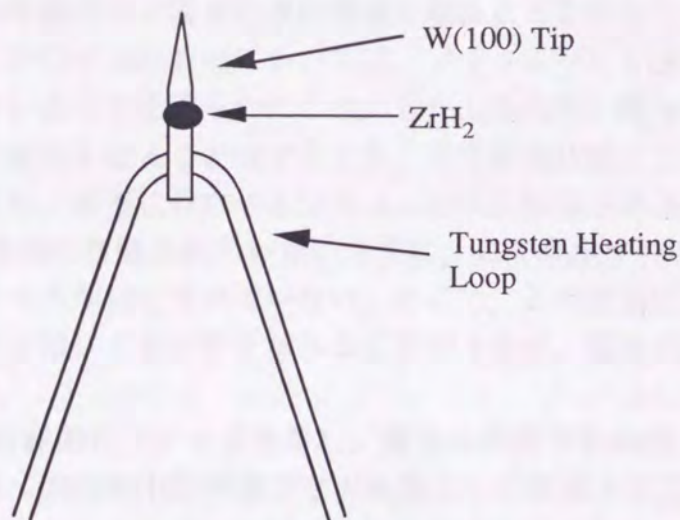


図1-4 ZrO/W(100) emitterの構造。  
Tungsten loopに通電して加熱し、W(100) Tip根元に付着させてあるZrH<sub>2</sub>粉末を分解させてジルコニウムの拡散処理を行う。



## 1-2 ZrO/W(100)表面の研究

Zrを蒸着したW(100)面が異常に低い仕事関数を持つことは、ShrednikがFEMやFIMを用いた研究により古くから見いだされていた[22]。Collins and Blottは、(100)面における異常に低い仕事関数が酸素による汚染によるものであり得ることを示唆した[23]。その後、この異常な仕事関数の減少は、酸素とジルコニウムが結びついて酸化物が形成されるために起こることがSwansonらのグループによる研究で明らかになった。彼らは、実用的な陰極を作る目的でこの現象を幅広く研究し一連の発表を行っていた[12,15,21]。とりわけ、1979年に発表されたDanielson and Swansonの論文に、この現象に関するかなり詳細な研究結果が発表されている[24]。彼らはオージェ電子分光法(AES)や仕事関数測定により表面組成と仕事関数の相関について調査した。その中で、この仕事関数の低下で酸素が決定的な役割を果たすことを示した。W(100)上に数原子層のジルコニウムを蒸着し、これを酸素中で加熱すると、表面に存在するジルコニウムの濃度は大きく減少し、それと同時に仕事関数は清浄なW(100)表面に比べ1eV程度増加した。この表面をさらに高温でフラッシングを行うと、ジルコニウム濃度は再び増加し、同時に仕事関数は清浄W(100)表面に比べ約2eVも低下した。これらの過程で、相当量の酸素が検出された。彼らは、この仕事関数の変化を「Zr-O複合体」の挙動に起因するものとした。即ち、酸素中で加熱することにより、表面にはジルコニウムと酸素の原子が1:1で結合したZr-O複合体が形成され、これがバルク内部へ拡散してゆく。これが高温のフラッシングにより再び表面へ析出し、Zr-O複合体層を形成する。この層が電気二重層を形成し、その結果仕事関数が低下したと考えた。また、この低仕事関数面が特有の表面構造を取ることを示した。

以上で述べたように、ZrO/W(100)表面においては、ジルコニウムと酸素の相互作用が仕事関数低下の鍵を握っていることを明らかにした。しかしながら、彼らが分析手段として用いたAESでは、表面の組成を知ることはできても、化学結合状態についての情報を得るのは困難である。そのため、表面に存在するジルコニウムと酸素が本当に複合体を形成しているかについては、実際に確認されていないうえに、この現象が(100)面において選択的に発生する機構についても明確化されていない。そこで、この表面における現象を明らかにするためには、別の手段により分析を試みる必要があるが、現在のところ研究報告はなされていない。

同様な現象は、W(100)表面にチタンを蒸着し、適当な条件で熱処理したときにもみられることが知られており、TiO/W(100)熱電界放射陰極として使用されている[17]。チタンの他にもハフニウム、アルミニウム等の金属でも仕事関数の低下が起こることが報告されている[17]。さらに、チタンとシリコンを同時に蒸着し、真空中で熱処理したときにもW(100)上の仕事関数が選択的に低下することが観察されている[25]。いずれの場合にも、W(100)において仕事関数の低下が顕著に現れている。これらについても、その機構の詳細は明らかになっていない。



### 1-3 本研究の目的

このように、ZrO/W(100)表面の仕事関数低下機構の詳細については未だに明らかになっていない。この現象は物理的にも興味あるものであり、またこの現象を解明することにより、ZrO/W(100)陰極の安定動作のための手がかりが得られ、より一層高輝度な陰極の開発への手がかりが得られる可能性がある。

ZrO/W(100)低仕事関数面の形成機構を明らかにするためには、表面に存在する元素の化学結合状態や表面構造について詳細に調査する必要がある。ZrO/W(100)陰極先端での現象を解明するという目的から考えると、現象の観測は実際の陰極先端において行われるべきである。しかしながら、実際の陰極先端は非常に小さいため、そのままでは分析は難しい。陰極先端のような微小領域の分析手段として、アトムプローブ[26]がある。アトムプローブは微小領域の分析手段として極めて有効であるが、これを用いてZrO/W(100)陰極先端の研究を行った例はほとんどない。Sakurai et al.らはアトムプローブを用いてジルコニウムで被覆されたW(100)チップ先端の観察を行った[27]。実際に用いられているZrO/W(100)熱電界陰極先端では半径が大きくなってしまい、アトムプローブ観察に必要な鋭い先端にすることは困難である。

しかしながら、表面における現象という立場から考えると、分析の対象物は必ずしも陰極先端のように小さな面積である必要はないと考えられる。本研究では、ZrO/W(100)表面における仕事関数低下機構の解明を目的として、試料として円盤形の単結晶試料を用い、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)[28-30]、低速電子回折(Low Energy Electron Diffraction; LEED)[31, 32]および仕事関数測定により研究を行った。本論文ではこの研究において得られた結果を報告する。

XPSの特徴は、表面における微量元素分析に加え、その化学結合状態に関する情報が得られることである。これにより、ジルコニウムと酸素の化学結合状態を同定できると考えられる。これで得られた結果をLEEDによる表面結晶構造観察と組み合わせることにより、W(100)表面におけるジルコニウムと酸素の挙動を探ることができる。

本論文の構成は、次のようになっている。

第2章においてZrO/W(100)表面の性質を仕事関数測定、XPS、LEEDにより詳細に調査する。そしてZr-O複合体の実体を明らかにする。

第3章においては、ZrO/W(100)表面が形成される過程を仕事関数測定、およびXPSにより調べ、表面に蒸着されたジルコニウムがZr-O複合体へと変化してゆく様子を調べた結果について報告する。

第4章では、ZrO/W(100)表面の深さ方向に関する組成に注目し、Arスパッタエッチングおよび角度依存性測定法により調べた結果について報告する。

第5章では、ZrO/W(100)表面形成の再現性、Zr-O複合体の酸素吸着に対する性質、ならびにZrO/W(100)表面の高温における表面組成についてXPSで調査した結果について報告する。

第6章では、タングステンの面方位の違いによる影響を調べるため、W(110)単結晶を



用い、ジルコニウムの蒸着、及びに酸素処理を行ったときの表面状態を調べた結果について述べる。

第7章では、前章で得られた結果を総合的に検討し、ZrO/W(100)表面の形成過程及びこの表面の性質について考察する。

第8章は結論で、本研究で得られた結果についてまとめ、問題点を指摘する。



## 第2章 ZrO/W(100)表面形成処理の検討

### 2-1 緒言

本研究では、調査の第一段階としてタングステン(100)単結晶面上に実際にZrO/W(100)表面を形成することを試みた。本章では、X線光電子分光法と仕事関数測定により調べた結果について報告する。

前章で、酸素処理によりタングステン(100)エミッター先端にジルコニウムを拡散させ、これを酸素雰囲気中で加熱処理することにより、電子放射が(100)面からのものだけになることを述べた。Danielson and Swansonらは、この現象の解明のため板状のタングステン(100)結晶を用い、この上にZrO/W(100)陰極先端の状態を再現することを試みた<sup>[24]</sup>。その結果、数原子層程度のジルコニウムを蒸着したタングステン(100)結晶に次に示すような処理を連続的に行うと、表面の仕事関数が著しく減少することを見いだした。

1.  $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa) の酸素雰囲気中で1500 K, 2分の加熱,
2. 超高真空中で2100 K, 10秒間のフラッシング<sup>註1</sup>。

これらの処理を施した直後の表面をAESで詳細に調べたところ、酸素中加熱を行うと表面のジルコニウム濃度は大きく減少した。また、仕事関数は清浄なタングステン(100)の仕事関数よりむしろ増加した。引き続き超高真空中フラッシングを行うと、ジルコニウム濃度は再び増加し、ほぼ蒸着直後の量まで戻った。このとき仕事関数が著しく減少した。さらに、1, 2いずれの処理後においても相当量の酸素が検出された。これらの結果から、ジルコニウムと酸素が結びついてタングステン(100)面において「Zr-O複合体」が形成され、これが仕事関数の低下に重要な役割を果たすと考えた。ここで「複合体」という言葉を用いているのは、ZrO/W(100)低仕事関数面においてジルコニウムは化学量論的な二酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )ではなく、「Zr-O」という中間的な酸化状態を取っていることが予想されるためである。しかしながら、本当にジルコニウムがZr-Oという組成を取るのかどうか、また取っているとしたらどのように形成されるのか、またなぜこのような「Zr-O複合体」が形成されるのかについては明らかになっていない。その原因として、ZrO/W(100)表面について過去に行われた研究に用いられていたオージェ電子分光法では化学結合状態の分析が難しいことが原因である。一方、本研究で用いたX線光電子分光法(XPS)<sup>註2</sup>は、表面元素の化学結合状態に敏感であるため、ジルコニウムと酸素の結合状態に関する情報が得られることが期待できる。

また、この現象が(100)面に特有な現象であることから、表面構造についても何らかの変化が生じていることが予想される。しかしながら、ZrO/W(100)表面の構造に関して、充

<sup>註1</sup> 本論文では、比較的高温(>1600 K)で短時間(数s~10s)の加熱処理をフラッシングと呼ぶことにする。

<sup>註2</sup> 原理については付録参照。



分な調査は行われていないのが現状である。DavisやDanielson and SwansonはZrO/W(100)表面をLEEDで観察した[24, 33]。それによれば、ZrO/W(100)表面においては(1x1)パターンが観察され、このパターンが現れるときには表面は約2.6 eVの低仕事関数となった。2100 Kでフラッシングを行うと、しばしば $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})\text{-tan}^{-1}(0.5)$ パターンが現れ、ときにはc(4/3x2)パターンが現れた。これらのパターンは熱的に不安定で、1000 Kで1分間の加熱により再び(1x1)パターンへと変化した。しかし、これらのパターンが表面組成や仕事関数とどのように関連しているかについては、現在のところ明らかになっていない。そこで、表面構造に敏感な観察法である低速電子回折(LEED)<sup>註3</sup>により、ZrO/W(100)表面の形成過程について観察を行った。

本章ではまず、前述したDanielson and Swansonの研究結果に基づき、ジルコニウム蒸着、酸素中加熱、超高真空中加熱という手順を経てZrO/W(100)表面の形成を試みた結果について述べる。この表面をXPSによって調べると、ZrO/W(100)の低仕事関数面において、ジルコニウムは特徴的な酸化状態を取ることが明らかになった。さらに、酸素中加熱時間やフラッシング時間、フラッシング温度を変えてZrO/W(100)の形成過程を調べたところ、ジルコニウムの酸化状態が変化してゆく様子が明瞭に観察された。この結果について報告する。

## 2-2 実験装置および試料

### 2-2-1 実験装置

本実験ではZrO/W(100)表面の観察のため、XPS-LEED複合分析装置(Perkin-Elmer Model 1257)を用いた。この装置の概略図を図2-1に示す。この装置は、ステンレス製の超高真空チャンバーにXPS分析を行うためのX線源、同心半球型エネルギー分析器(Concentric Hemispherical Analyzer; CHA)、LEED観察を行うためのLEED光学系、ジルコニウムの蒸着を行うためのZr蒸着源、およびイオンスパッタエッチングを行うためのArイオン銃を備えている。

試料はX-Yマニピュレーター先端の試料ホルダーに取り付けてあり、電子衝撃による加熱が出来るようになっている。試料加熱時の温度は、真空槽に取り付けたビューイングポートを経由して光高温計により輝度温度を計測し、測定値をビューイングポートの透過率で補正して試料温度とした[34]。試料は真空中にあるため、電子衝撃加熱をしたときに発生する熱はホルダーによる熱伝導および輻射のみであると考えられる。そのため試料加熱をやめても、試料は相当高温であると予想される。そこで加熱を行った後の試料ホルダーの降温特性を熱電対を用いて調べた。図2-2はその結果である。1800 Kで加熱した場合は、加熱終了後1分間で加熱温度の約半分まで温度が下がるが、ほぼ室温まで温度が下がるためには約30分程度の時間がかかることが分かった。

真空槽内の排気はイオンポンプ(排気速度220 l/s)とチタンゲッターポンプによって行い、圧力の測定はB-A型電離真空計により行った。この真空槽の最低到達圧力は $1 \times 10^{-10}$

<sup>註3</sup> 原理については付録参照。



Torr ( $1.3 \times 10^{-8}$  Pa)であった。酸素処理を行うための酸素、およびArイオンスパッタリングを行うためのアルゴンガスはバリアブルリークバルブによって導入出来るようになっている。本実験においては、酸素中加熱およびアルゴンイオンスパッタを行うときを除き、 $10^{-9}$  Torr ( $10^{-7}$  Pa)以下の超高真空が保たれた。

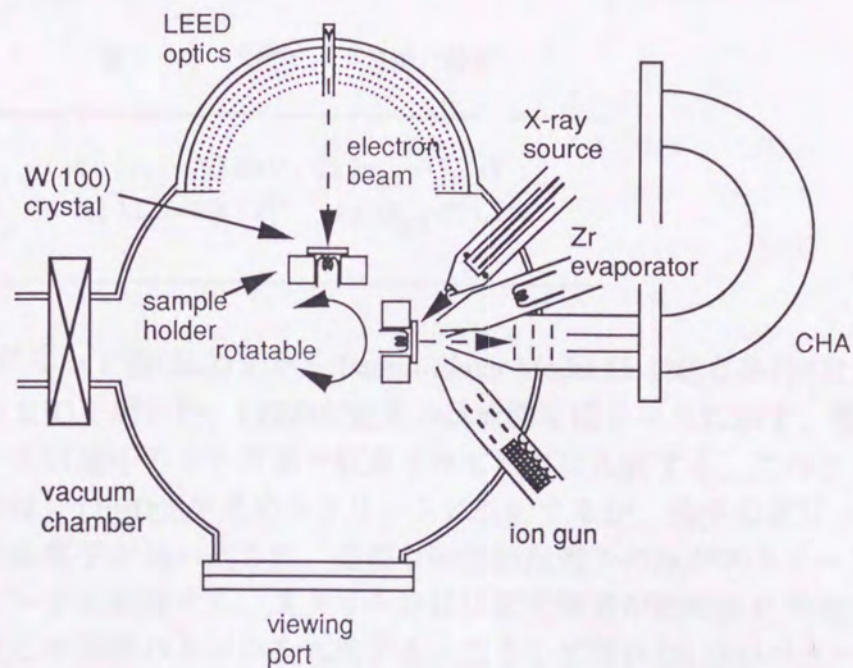


図2-1 実験装置

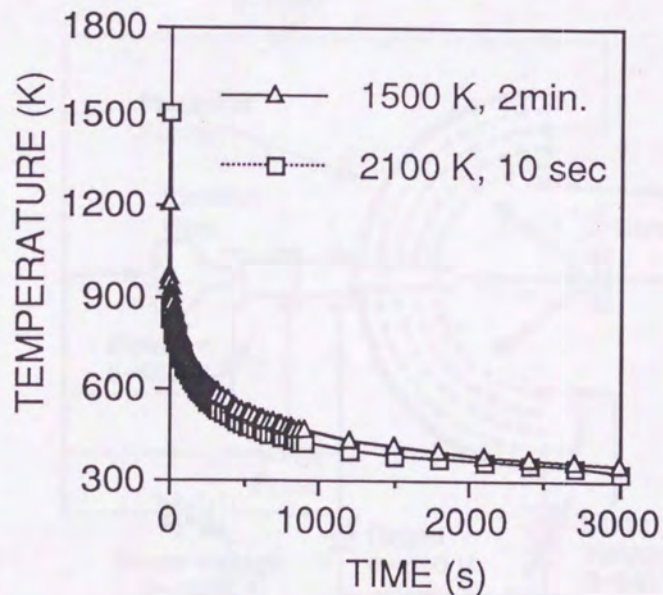


図2-2 試料ホルダーの加熱停止後の降温特性.

XPS分析に用いた装置は、Perkin-Elmer社製CHA (Model 10-360)、およびX線源 (Model 04-548) である。このCHAは透過エネルギー固定モードで動作し、結合エネルギー



ーに関わらず同じ分解能が得られる。励起X線にはMg-K $\alpha$ 線(1257.6 eV)を用い、X線の入射角が45°の条件で行った。試料から放出された光電子は試料に対して垂直方向でCHAに取り込まれ、エネルギー分析をされた後にマルチチャンネルディテクターを介してコンピュータに取り込まれる。標準試料として銀および銅を用い、定期的にピーク位置の較正を行った。較正条件を表2-1に示す。

表2-1 XPSピーク位置の較正

Cu 2p <sub>3/2</sub> =932.6 eV , Cu 3p <sub>3/2</sub> =75.2 eV
Ag 3d <sub>5/2</sub> =368.3 eV , Ag 3d <sub>3/2</sub> =374.3 eV

LEED観察には、四重グリッド型LEED光学系(Perkin-Elmer Model 15-120)と自作のLEED用制御電源を組み合わせたものを用いた。LEED測定系の構成図を図2-3に示す。電子銃から放出された電子ビームは途中のレンズ系で収束されて試料に入射する。このとき試料から放出された二次電子は、LEED光学系のスクリーンに入射するが、途中のグリッド電極により余分な非弾性散乱電子が追い返され、必要な弾性散乱電子のみがスクリーン電位により加速されてスクリーンに到達する。スクリーンには蛍光物質が塗布されており、これが入射電子により発光して回折パターンを形成する。こうして現れたLEEDパターンはビューポートを介してカメラにより写真撮影して記録した。

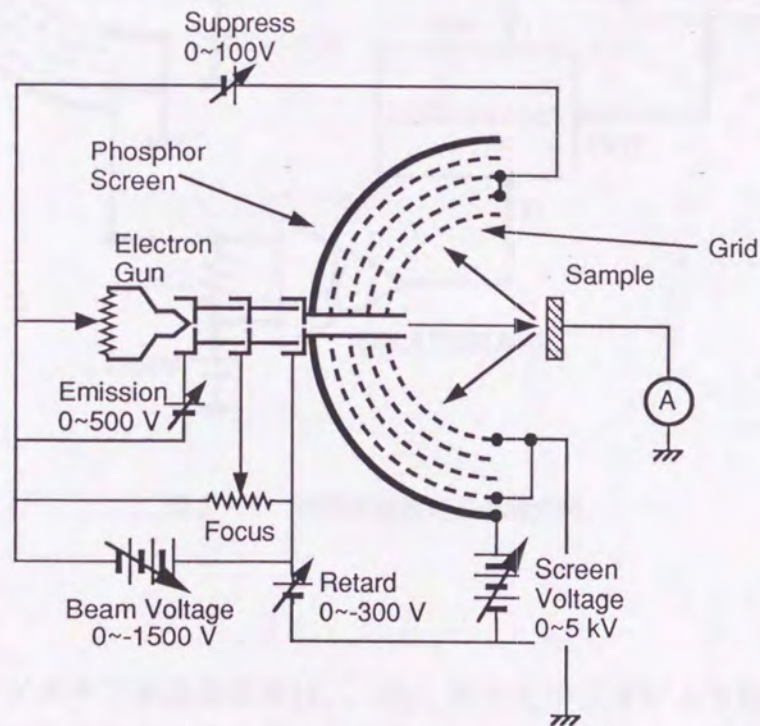


図2-3 LEED観察系の構成図。



仕事関数測定はLEED光学系をエネルギー分析器として用い、これにより二次電子のエネルギー分布の立ち上がりを測定することにより行った[35]。この立ち上がりは仕事関数が変化するとシフトするために、このシフト量を測定すれば仕事関数の変化量を知ることができる。図2-4に仕事関数測定装置の構成を示す。電子銃から-50Vの負電位にバイアスされた試料表面に電子ビームが照射されて二次電子が放出され、LEED光学系に取り込まれる。グリッドには阻止電位が印加され、あるエネルギー範囲で掃引出来るようになっている。また、この阻止電位にはロックインアンプの参照信号により変調がかけられるようになっている。この阻止電位を乗り越えた電子はコレクターに到達し、アイソレーションアンプを介してロックインアンプに取り込まれる。ここで変調信号に同期した成分のみが検出され、コンピューターに取り込まれて二次電子分布曲線が描けるようになっている。この曲線の微分ピークのシフト量を仕事関数の変化量とした。なお、較正として試料に印加するバイアス電圧に対し、二次電子の立ち上がりのシフト量が比例して変化することをあらかじめ確認し、仕事関数変化と測定値との間のリニアリティーを確認した[36]。

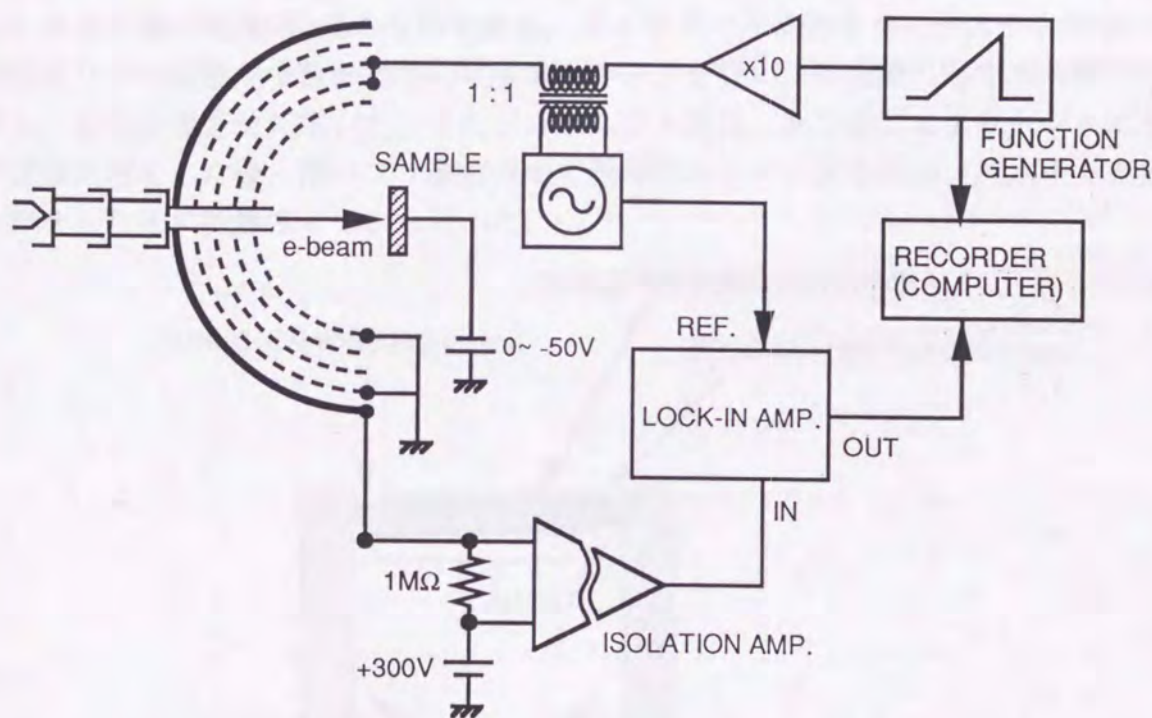


図2-4 仕事関数測定系の構成図。

### 2-2-2 試料

本実験で用いたタングステン単結晶試料は、(株)電気化学工業により提供されたものである。結晶の面方位出しはラウエ法を用い、切り出しは放電加工により行われた。結晶の純度は99.99%である。表面を光学顕微鏡で観察すると、多数のエッジピットが観察された。この試料は、純水、エタノール、アセトン、エタノール、アセトン、純水の順番で



超音波洗浄を行い、最後に充分乾燥させてから試料ホルダーに取り付けた。

この試料は真空槽内でアニールおよびフラッシングを繰り返し、XPSにおいて炭素や酸素などの不純物が検出されなくなったことを確認してから実験を行った。

### 2-2-3 ジルコニウム蒸着源

本実験ではジルコニウム蒸着源は、自作したものをを用いた。蒸着方法としては通電によりフィラメントを加熱する方法を採用した。フィラメント加熱によりジルコニウムの蒸着を行おうとする場合、ジルコニウム線に直接通電加熱すると容易に断線してしまうため、ジルコニウムより高融点のタングステンに巻き付けてから加熱する必要がある。また、ジルコニウムとタングステンは加熱すると容易に低融点の合金を作ってしまうため、タングステンにジルコニウムを巻き付ける際には、合金が形成された際の体積濃度比を考慮する必要がある[37]。本実験で製作した蒸着源は、このことを考慮し、図2-5に示すような構造にした。太いタングステン線に細いタングステン線を巻き付け、これにジルコニウム線を巻き付けることにより、ジルコニウムがフィラメントを均一に濡らし、ジルコニウムが一カ所に集中することを防ぐようにしてある。この蒸着源で用いたジルコニウム線は(株)ニラコ製の純度99.5%のものである。フィラメントに使うタングステン線は、予め水酸化カリウム溶液中で数秒程度の電解エッチングを行い、表面酸化層を取り除いてから洗浄し、充分乾燥させて用いた。またジルコニウム線は、あらかじめアセトンとエタノールで脱脂処理をした後、薄いフッ酸溶液中で数秒のエッチングを行い、純水中で充分超音波洗浄をした後に乾燥させてから用いた。

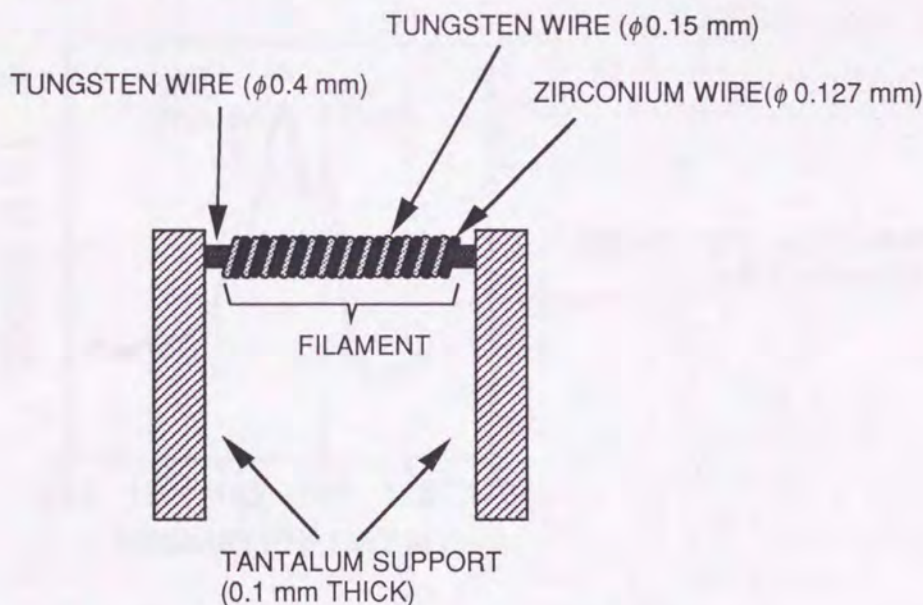


図2-5 ジルコニウム蒸着用フィラメントの構造。  
太いタングステン線に細めのタングステン線と  
ジルコニウム線が交互に巻き付けてある。

ジルコニウム蒸気が必要のない場所へ飛散することを防ぐために、フィラメント全体はタンタル製のカバーで覆ってある。この蒸着源は実際に用いる前に、別の真空槽において



充分なガス出し処理を行った。また実験装置に組み込んだあとにもガス出し処理を行い、さらに実際に試料に蒸着を行うたびに予めガス出しを行った。

この様な前処理を行った蒸着源により得られた蒸着膜をXPSにより分析したところ、長時間の脱ガス処理をを行ったにも関わらず、しばしば蒸着膜中には相当量の酸素、および炭素が不純物として検出された。これらの不純物は長時間のガス出しを行っても取り除くことが出来なかった。不純物の少ない、比較的清浄な蒸着面が得られる場合もあったが、この様な蒸着面を再現性よく得ることは、本研究においては困難であった。

不純物、特に酸素が多く含まれる蒸着面をXPSにより分析したところ、ジルコニウムのスペクトルに注目すると、その形状、およびピーク位置は清浄なジルコニウムのもものと異なっていた[38]。これはジルコニウム吸着面において検出された酸素により引き起こされたものであると考えられる。ジルコニウムが酸素と化合すると、Zr-3dスペクトルは高結合エネルギー側へピークシフトする。図2-6で見られるスペクトルの形状は、明らかに高結合エネルギーにシフトした成分を含んでいる。このことから、ジルコニウム吸着面には金属ジルコニウム以外にジルコニウムの酸化物が含まれていると考えられる。

理想的な条件で実験を行うためには、これらの不純物を完全に取り除くことは不可欠であると考えられる。しかしながら本研究の目的は、ZrO/W(100)陰極表面における現象の解明であり、その意味では必ずしもジルコニウム吸着面が理想的な清浄面である必要はないと考えられる。このような立場から、本研究ではこれ以上の清浄なジルコニウム吸着面を追求せず、現在得られる最良のジルコニウム吸着面において実験を行うことにした。

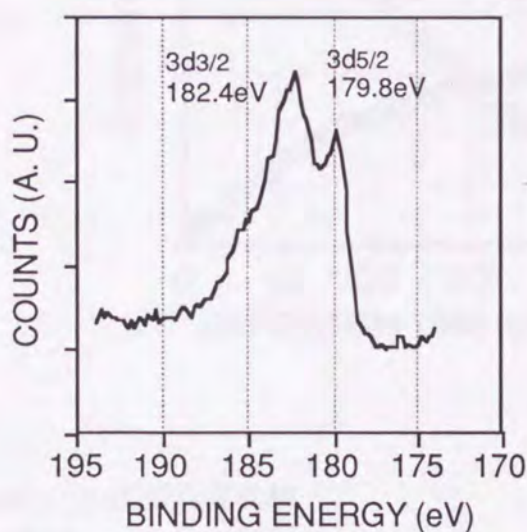


図2-6 ジルコニウム蒸着直後のZr-3dスペクトルの一例。

#### 2-2-4 蒸着量の較正

ジルコニウムの蒸着を行う上で、蒸着量を予め把握することは重要である。本実験では、ジルコニウム蒸着時にXPSによりジルコニウムのスペクトルを観察し、その強度変化を調べることにより蒸着量の見積もりを行った。

ジルコニウムの蒸着開始と同時にXPSの分析を開始し、1分毎にZr-3dスペクトルを観



察した。これを、時間を横軸に取り、Zr-3dスペクトルの強度（ピーク面積）を縦軸にとって曲線を描くと、あるところで曲線の傾きが変わるところが観察される（図2-7）。ジルコニウムにおける電子の脱出深さを考慮すると、Zr-3dスペクトルが示す電子の脱出深さは約20Åとなる[39]。表面に堆積したジルコニウムが、ジルコニウムの光電子の脱出深さと同じ位まで堆積したとすると、ジルコニウム強度の増加が緩やかになる。これは、ジルコニウム層の厚さが脱出深さに達していないうちは、ジルコニウム量の増加に伴ってジルコニウムの光電子量も増加して行くのに対し、ジルコニウム層の厚さが光電子の脱出深さと同じ程度になると、もはやジルコニウム量が増えても光電子量は一定となるため、XPSにおけるジルコニウムの強度は飽和するためである。したがって、ジルコニウムの強度曲線の傾きに変化が生じたところは、ジルコニウムの堆積量がジルコニウムの光電子の脱出深さにほぼ等しくなったところであると考えられる[33]。蒸着したジルコニウムが一樣に堆積して行くと仮定すると、このときのジルコニウム層は約6~7原子層であると見積もられる。本研究では、これを目安として蒸着量を決定した。

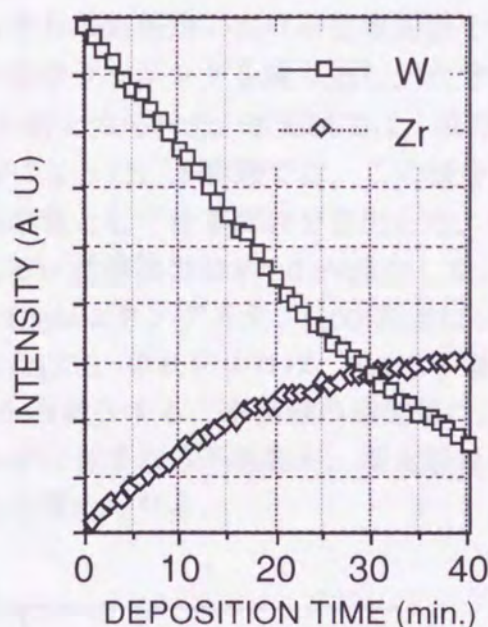


図2-7 ジルコニウム蒸着時の蒸着時間-蒸着量特性曲線

## 2-3 ZrO/W(100)表面形成実験

### 2-3-1 概略

ZrO/W(100)表面を形成するために、本実験では前述したDanielson and Swansonの研究結果に基づいて次のような手順で処理を行った[24]。

1. タングステン(100)表面の清浄化
2. 数原子層程度のジルコニウムの蒸着（約3原子層）
3. 酸素中加熱（ $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)  $O_2$ , 1500 K, 2分）



#### 4. 超高真空中フラッシング ( $>1 \times 10^{-9}$ Torr ( $>1.3 \times 10^{-7}$ Pa), 2100 K, 10 秒)

これらの処理を順番に行い、それぞれの処理が終了した後の試料表面について仕事関数測定、LEED、XPSの観察を行った。なお、以後本論文ではこれら一連の処理を「酸素処理」と呼ぶことにする。

前節で述べたように、ジルコニウムを蒸着したときに、極めて清浄なジルコニウム蒸着面が得られる場合と、炭素や酸素などの不純物が含まれる場合があり、常に清浄な蒸着面を得ることは困難であった。そのため、清浄な蒸着面が得られた場合と、不純物が含まれる蒸着面が得られた場合について酸素処理を行い、比較検討を行う必要があると考えられる。ここでは、不純物が含まれるジルコニウム蒸着面について酸素処理を行った場合の結果について示す。なお、2-4節において清浄なジルコニウム蒸着面について酸素処理を行った場合との比較検討を行う。

##### 2-3-2 仕事関数変化

前述した手順に従って処理を行い、仕事関数が低下することを確認するために仕事関数測定を行った。それぞれの処理後における仕事関数を測定した結果を図2-8に示す。

超高真空中におけるフラッシングを繰り返し、十分に清浄化したタングステン(100)表面の仕事関数は約4.6 eVとなる[40]。本実験では、清浄面における二次電子分布の立ち上がり電位は約-50.7 Vになった。本実験では、この値を清浄面における二次電子分布の立ち上がりの電位の基準値として仕事関数を算出した。この表面にジルコニウムを約3原子層程度蒸着したところ、仕事関数は約1.0 eV減少した。これは仕事関数が約3.6 eVになったことを意味する。Davisはタングステン(100)表面にジルコニウムを蒸着したときの仕事関数の変化を報告した[33]。これによれば、約2原子層のジルコニウムを蒸着すると、表面の仕事関数は約0.6 eV減少する。本実験の測定値は、この結果よりも若干高い値であったが、ジルコニウム中に含まれる不純物や、測定誤差の影響等を考慮すると、本実験の結果は妥当な値であると考えられる。

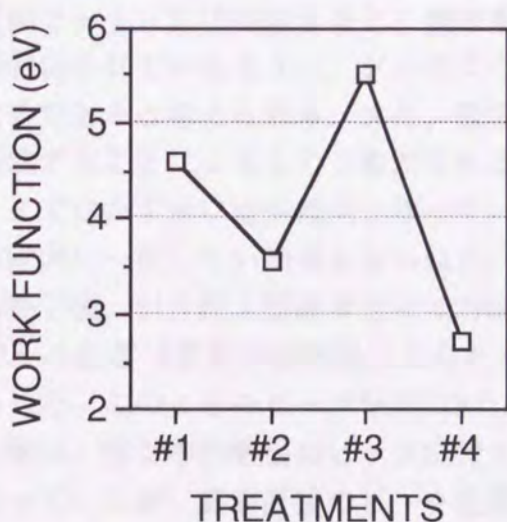


図2-8 酸素処理による仕事関数変化.

- #1: 清浄なW(100) 表面
- #2: ジルコニウム蒸着後
- #3: 酸素中加熱後
- #4: 超高真空中フラッシング後



ジルコニウム蒸着後、酸素雰囲気中で加熱を行ったところ、仕事関数は約5.4 eVまで増加した。この値はDanielson and Swanson がFERP法[18, 41, 42]により得た値(5.5 eV)と良い一致を示している[24]。酸素中加熱終了後の表面には、ジルコニウムやタングステンの酸化物が形成されていることが予想されるが、測定により得られた仕事関数は、二酸化ジルコニウムや酸化タングステンの仕事関数より高い値となっている。

酸素中加熱終了後、超高真空中においてフラッシングを行ったところ、仕事関数は約2.7 eVまで減少した。この値は、やはりDanielson and Swansonにより報告されているものとはほぼ一致している。この結果から、本実験で行った処理によりZrO/W(100)の低仕事関数面が得られたものと考えられる。

### 2-3-3 XPSによる表面組成分析

2-2節に示した手順に従って酸素処理を行った時にXPS分析でみられた変化を図に示す。図2-9はスペクトルの変化であり、図2-10はピーク面積変化、およびピーク面積を元素ごとの感度係数で補正して求めた表面濃度変化である。

ジルコニウム蒸着表面をXPSにより分析したところ、炭素と酸素が相当量検出された。また、ジルコニウムのピーク位置については、清浄なジルコニウムのピーク位置と比べ、若干高結合エネルギー側にシフトしており、またピークの形状についても明らかに清浄なジルコニウムと異なっている。このスペクトルにおいて、ピーク幅が広がっており、酸素が相当量検出されていることを考慮すると、このジルコニウム蒸着面には金属ジルコニウム以外に酸化されたジルコニウムが含まれていると考えられる。

この状態から酸素中加熱を2分間行ったところ、Zr-3dスペクトルのピーク位置は蒸着直後の位置から、約3.6 eVほど高結合エネルギー側へシフトした。このときのピーク位置は $3d_{3/2}$ が185.8 eV、 $3d_{5/2}$ が183.4 eVであった。ジルコニウム蒸着後に検出された炭素については、酸素中加熱後にはほとんど検出されなくなった。これは、酸素中加熱により還元反応が起こり、その結果炭素が一酸化炭素などに変化して脱離したためであると考えられる。酸素については、酸素中加熱後、O-1sスペクトルのピーク位置が約0.5 eV程度低結合エネルギー側へシフトし、またピーク面積が増加した。

濃度変化(図2-10)に注目すると、酸素中加熱によりジルコニウム濃度が減少した。これは、従来報告されているように、ジルコニウム原子が何らかの形でバルク内に体積拡散しているためであると考えられる。また、酸素濃度は酸素中加熱により増加した。これは酸化物を形成することによるものと推測される。タングステンの濃度については、個々で示したデータではわずかに減少傾向となっているが、これは実験毎にばらつきがあり、必ずしもこの傾向に一致しない結果もみられた。

酸素中加熱終了後、引き続き超高真空中で2100 K、10秒間のフラッシングを行ったところ、Zr-3dのピーク位置は酸素中加熱後にみられたピーク位置から、再び低結合エネルギー側へシフトした。このときのピーク位置は $3d_{3/2}$ が182.8 eV、 $3d_{5/2}$ が180.3 eVであった。このピーク位置は、酸素中加熱後のピーク位置と比べると約3.1 eV程度低結合エネルギー側の位置になっているが、蒸着直後のピーク位置と比べると約0.4 eV程度高結合エネルギー側であり、また清浄な金属ジルコニウムのピーク位置と比べると約1 eVも高い位置であ



った。さらに、フラッシング後の表面に於いてはジルコニウムの他に、酸素も相当量検出された。このとき、O-1sピークの位置は、約0.3 eV高結合エネルギー側へシフトすることが確認された。タングステンについては、ピーク位置の変化はみられなかった。

濃度変化に注目すると、ジルコニウム濃度が超高真空中フラッシングにより再び増加した。タングステンの濃度については、酸素中加熱後に比べ増加する傾向がみられた。また、酸素については、フラッシングにより減少するものの、なお相当量が表面に存在していた。

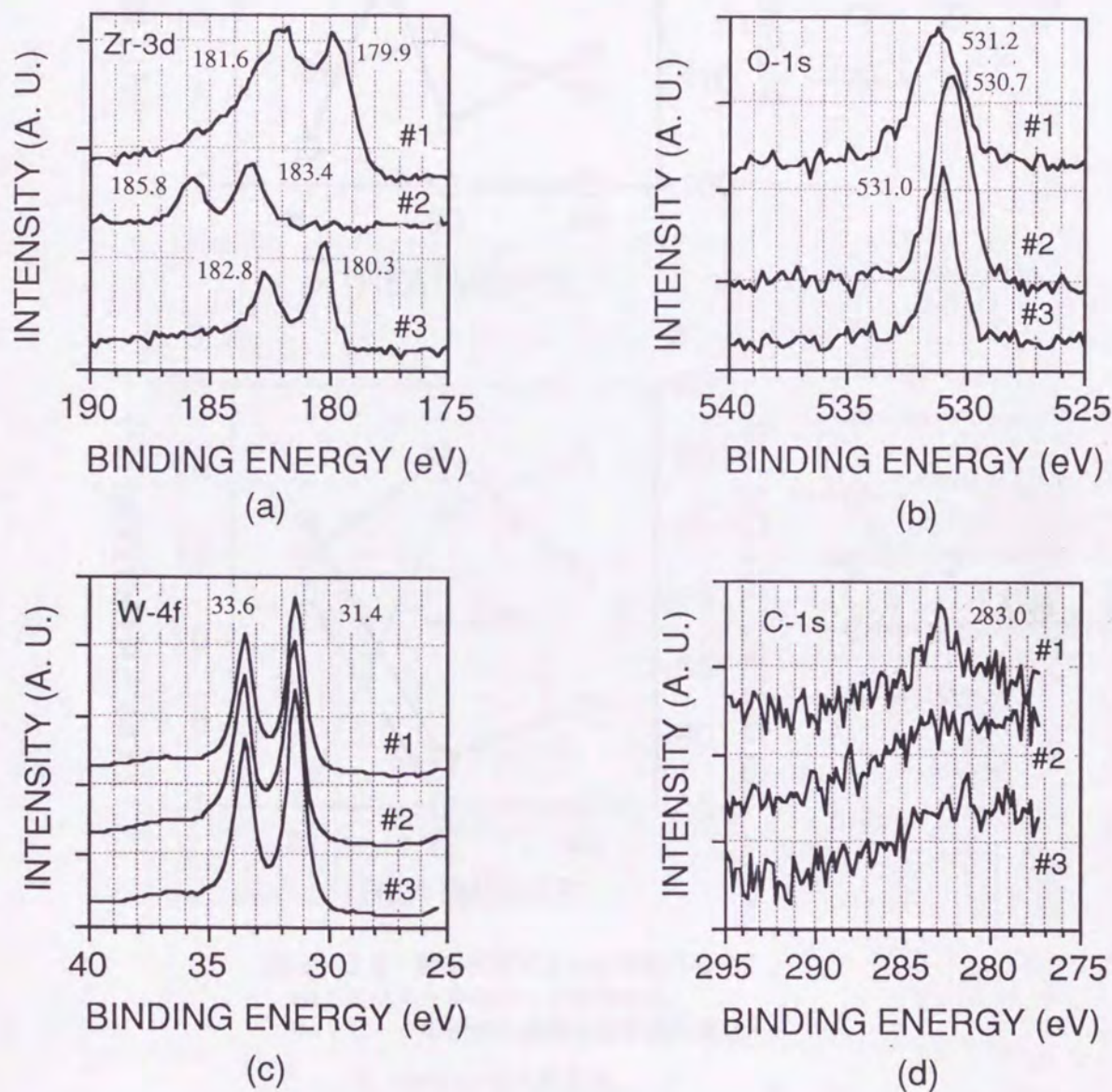


図2-9 酸素処理によるXPSスペクトルの変化。

(a) ジルコニウム(Zr-3d), (b) 酸素(O-1s),  
(c) タングステン(W-4f), (d) 炭素(C-1s).

それぞれのスペクトル中で、番号はそれぞれの処理を示す..

- #1 ジルコニウム蒸着後,
- #2 酸素中加熱後 (1500K, 2min.),
- #3 超高真空中フラッシング後 (2100 K, 10s).



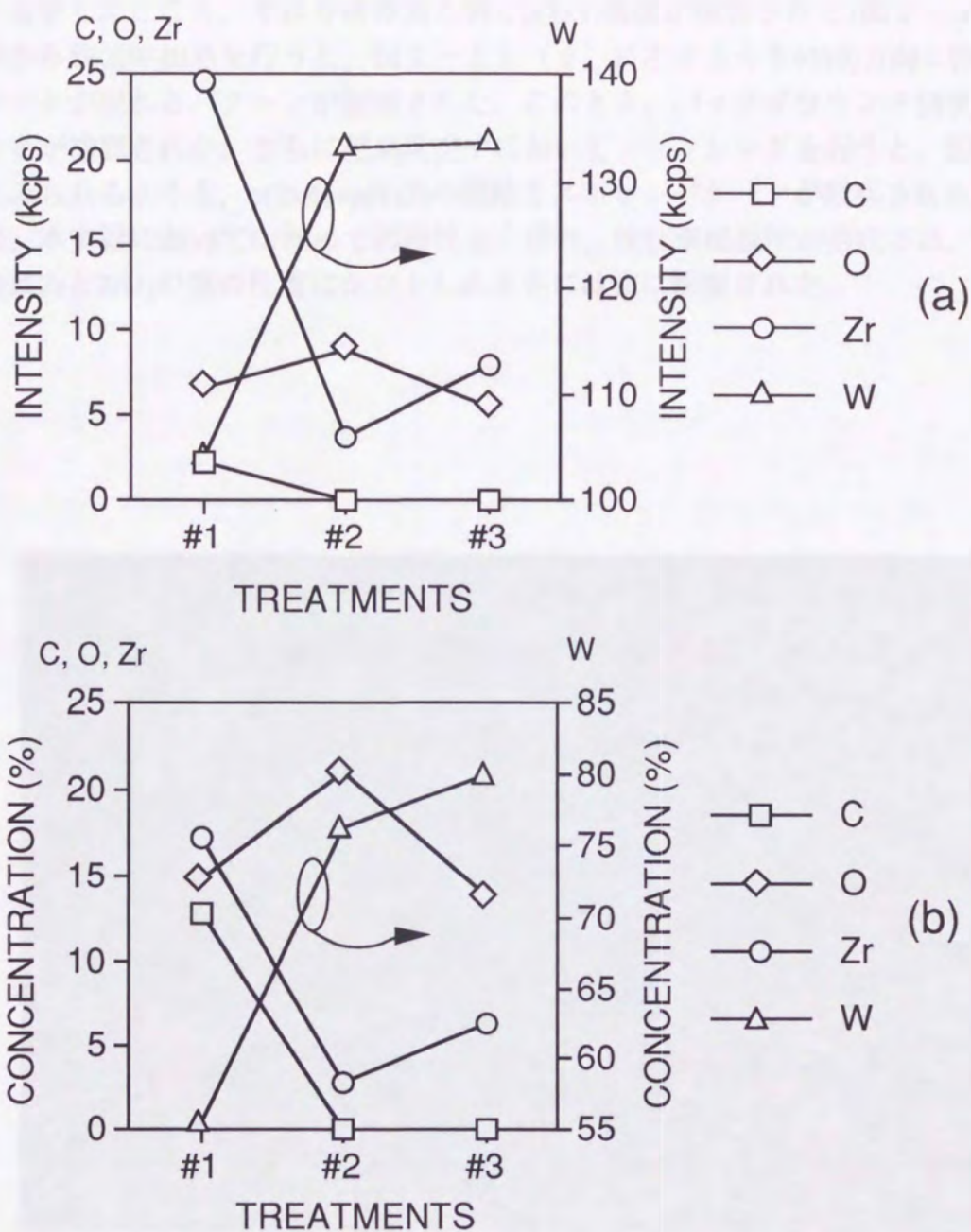


図2-10 酸素処理による表面組成変化.

(a): スペクトルのピーク面積変化,  
 (b): ピーク面積から求めた表面濃度変化.

#1 ジルコニウム蒸着後,  
 #2 酸素中加熱後 (1500K, 2min.),  
 #3 超高真空中フラッシング後 (2100 K, 10s).

#### 2-3-4 LEEDによる表面構造解析

酸素処理の各々の段階における表面をLEEDで観察したところ、酸素処理により表面構造が変化する様子が観察された。図2-11に観察されたLEEDパターンを示す。清浄なタングステン(100)面は図2-11(a)に示すような $p(1 \times 1)$ を示す。この表面にジルコ



ニウムを蒸着したところ，やはり清浄面と同じ $p(1 \times 1)$ 構造が観察された(図2-11(b)). この状態から酸素中加熱を行うと，図2-11(c)に示すような $[010]$ 方向と $[001]$ 方向にストリークが現れるパターンが観察された. このとき，バックグラウンド強度が増加していることが確認された. さらに超高真空中においてフラッシングを行うと，図2-11(d)にみられるような， $p(2 \times 4)+p(4 \times 2)$ の超格子スポットパターンが観察された. このパターンは，本実験においては極めて再現性よく現れ，低仕事関数面が形成され，Zr-3dピークが金属Zrと $ZrO_2$ の間の位置にシフトしたときには常に観察された.

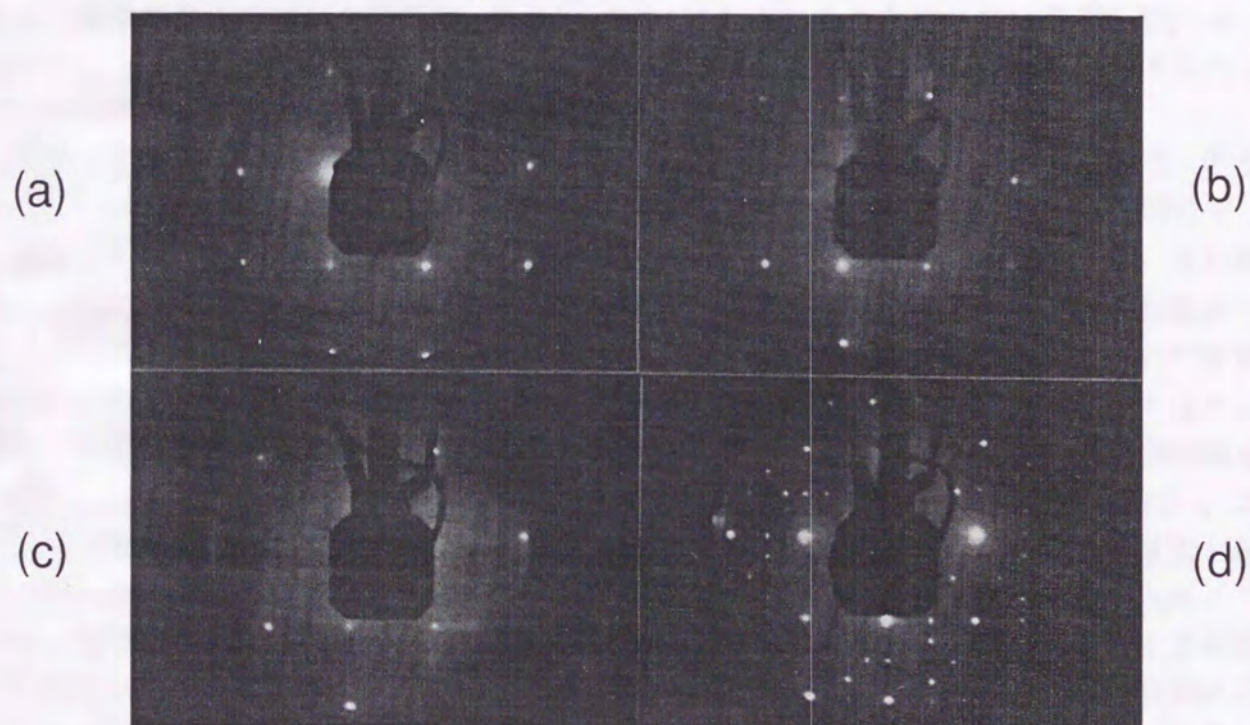


図2-11 酸素処理によるLEEDパターンの変化(1).

- (a) 清浄W(100)面 ( $p(1 \times 1)$ パターン),  $V_{BE} = 103$  eV;
  - (b) ジルコニウム蒸着後,  $V_{BE} = 126$  eV;
  - (c)  $1 \times 10^{-7}$  Torrの酸素中で1500 K, 2 min.の加熱後 (ストリークパターン),  $V_{BE} = 119$  eV;
  - (d) 超高真空中で2100 K, 10 sのフラッシング後 ( $c(4 \times 2)$ パターン),  $V_{BE} = 119$  eV.
- $V_{BE}$ : 入射電子線エネルギー



### 2-3-5 考察

酸素雰囲気中加熱を行った後にXPSのZr-3dスペクトルにおいてみられたような高結合エネルギー側へのピークシフトは、ジルコニウム原子において化学結合に起因する電子の移動が起こったことを示唆している。すなわち、化学結合により電荷分布の偏りを生じ、内殻のポテンシャルに変化が生じて電子の結合エネルギーが変わったことを意味する。仮に、元素Aがより電気陰性度の高い元素Bと結合したとすると、電荷分布は電気陰性度の高いBの方へ引きつけられることになり、Aの電荷密度は低くなる。そのため元素A内での電子のクーロンポテンシャルが増加し、結果的に結合エネルギーが増加する[28]。本実験の場合、酸素中加熱後の表面に於いて酸素が検出されている。酸素はジルコニウムに比べ電気陰性度が高く ( $O=3.5$ ,  $Zr=1.4$ )、ジルコニウムと酸素が結合していると仮定すると、ジルコニウムのピーク位置は高結合エネルギー側へシフトする。ジルコニウムの安定な酸化物は二酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )であり、ジルコニウムの荷電状態は $Zr^{4+}$ となる。この二酸化ジルコニウムのピーク位置は、Zr-3d<sub>5/2</sub>で約182.8 eVになるとされている[38, 43]。本研究で得られたピーク位置はこのピーク位置に近い値となっており、表面のジルコニウムは完全に酸化して二酸化ジルコニウムを形成したと考えられる。

酸素中加熱終了後、超高真空中でフラッシングしたときにみられたピーク位置は、表面のジルコニウムが $Zr^{4+}$  ( $ZrO_2$ )と $Zr^0$  (metal)の中間的な荷電状態を取っていることを示していると考えられる。2100 Kという高温でのフラッシングを行った後にも関わらず、なお酸素が表面に存在していることは、ZrO/W(100)表面の一つの特徴である。単なる吸着酸素であれば、この程度の加熱により容易に脱離する。そのため、ZrO/W(100)表面に於いて酸素は他の元素と強固な結合を形成していると考えられる。酸素中加熱終了後に於いてはタンゲステンと結合して酸化物を形成している可能性もあるが、タンゲステンの酸化物は融点が低く、2100 Kの高温でフラッシングを行った後に表面に存在している可能性は低い。これらのことから、超高真空中のフラッシング後、表面に存在するジルコニウムは酸素と結合して低次の酸化物を形成した状態にあると考えられる。このような酸化状態が現れることは、他の研究者によっても過去に指摘されている[44-47]。これらの議論がそのまま本研究の場合に適用できるかどうかについては、さらに検討が必要であり、そのため表面に存在するジルコニウムと酸素がどのような酸化物を形成しているかについては断定できない。しかしながら、少なくともジルコニウムと酸素が、金属ジルコニウムと二酸化ジルコニウムとの間の中間的な酸化物を形成していることは確実であると考えられる。

ジルコニウムの酸化状態を実際に確認するために、試料としてジルコニウムの板を用い、ジルコニウムの酸化過程をXPSにより観察した。(株)ニラコの純度99.7%、厚さ0.1mmのジルコニウム板を薄いフッ酸溶液でエッチングして表面の酸化膜を除去し、純水、アセトン、エタノール、純水の順で超音波洗浄して乾燥させた後に分析室に導入した。この試料表面をArスパッタエッチングにより清浄化を行った後に、分析室にバリアブルリークバルブにより酸素の導入を行い、ジルコニウム板表面に対し酸素の曝露を行って表面が酸化して行く様子をXPSにより観察した。この結果を図2-12に示す。酸素に対する曝露量を増加して行くと、スペクトルの形状が変化して行く様子が観察された。この変化は明らかにジルコニウムの酸化が進んで行く様子を示している。しかしながら、このスペクトル



の形状は複雑で、このスペクトルのピーク分離を試みたところ、スペクトルの中には明らかに金属ジルコニウムと二酸化ジルコニウム以外に、両者の中間的な酸化状態を持った酸化物が存在していることが確認された。

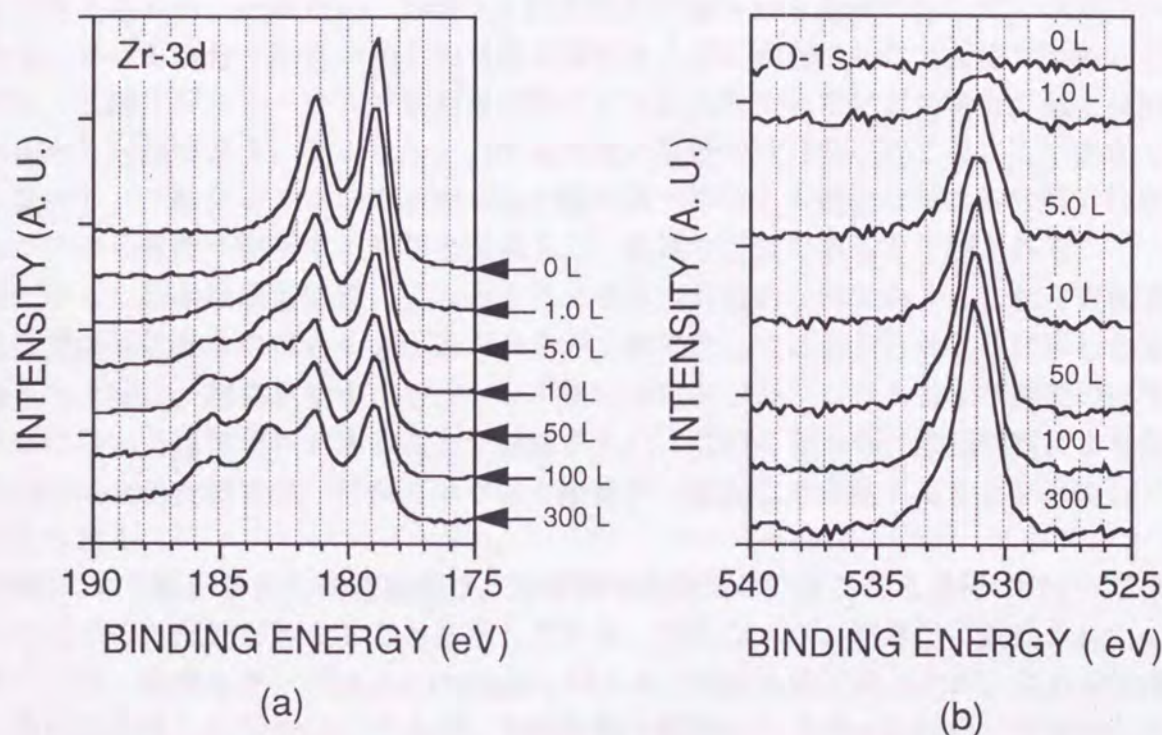


図2-12 ジルコニウムのバルクを酸素に曝露したときのXPSスペクトル変化。  
(a): Zr-3d, (b): O-1s

Morantらは、このジルコニウムの酸化状態をより詳細に調査した[44]。その結果によれば、ジルコニウムは酸化が進む過程、すなわちジルコニウムの荷電状態が $Zr^0$ から $Zr^{4+}$ に推移して行く過程において、 $Zr^{1+}$ 、 $Zr^{2+}$ 、 $Zr^{3+}$ といった荷電状態をとると仮定すれば、この酸化状態の変化を極めてよく説明できることを示した。そしてこれらの荷電状態は、1.1eVのエネルギー間隔で現われることを示した。この結果が本研究におけるZrO/W(100)表面においても適用できると仮定すると、本実験において超高真空中フラッシング後にみられたピーク位置 ( $3d_{3/2}=182.8$  eV,  $3d_{5/2}=180.3$  eV) は、むしろ $Zr^{1+}$ の荷電状態に近いことが分かる。これがジルコニウムと酸素の2元系ならば、ジルコニウムと酸素が" $Zr_2O$ "という形で酸化物を形成していることが予想される。しかしながら、本研究の場合はジルコニウム、酸素、タングステンの3元系であり、この議論がそのまま適用できるかどうかについてはタングステンの荷電状態も含めた、さらに詳しい調査が必要である。しかしながら、ジルコニウムが金属ジルコニウムや二酸化ジルコニウムとは異なる酸化状態をとりながら、酸素と結合していることが明らかであり、本研究においては、このような酸化状態を取るジルコニウムの酸化物を「Zr-O複合体」と呼ぶことにする。

フラッシングによりジルコニウムが増加したのは、フラッシングによりバルク内へ体積



拡散したジルコニウムが再び表面へ析出したために起こったものと考えられる。このときの濃度は、ジルコニウム蒸着後と比較すると少なくなっている。また、酸素の濃度は酸素中加熱後に比べ減少した。Zr-3dのピークシフトの結果から、酸素中加熱により形成された二酸化ジルコニウムが、加熱によってより低次の酸化物へ移行してゆくことは明らかであると考えられる。そのため、ZrO/W(100)表面が形成される過程に於いて、ジルコニウムと結合している余分な酸素が切り放されて脱離する反応が起こったと推測される。しかしながら、二酸化ジルコニウムは高融点材料として知られている物質であり、融点は2720°Cと極めて高温である。そのため、2100 K程度の加熱では分解は起こりにくいと考えられる。従って、二酸化ジルコニウムからZr-O複合体へ推移する過程は単なる分解ではなく、バルク内から表面へ偏析する過程と関連した、複雑な現象であると予想される。

図に示した結果は酸素処理によりみられる変化の典型的な例であり、これらの変化の挙動には実験毎に多少のばらつきがみられるが、傾向としてはおおむねここに示したものと一致した。特に、超高真空中フラッシング後におけるジルコニウムおよび酸素の濃度値は、本実験に於いては再現性があることが確認された。このことから、酸素処理により形成されるZrO/W(100)表面では、ジルコニウムと酸素が一定割合で存在することを示唆していると考えられる。

LEEDにより観察された構造変化は、ZrO/W(100)表面が形成される過程において表面において原子の再配列が起こることを示している。ジルコニウム蒸着後に観察された $p(1 \times 1)$ パターンは、清浄なタンゲステン(100)面とほとんど同じものであったが、これは蒸着により表面に堆積したジルコニウムが、下地の原子配列にしたがった配列、すなわちエピタキシャル成長していることを示していると考えられる。このような実験結果は、過去にも報告されている。Hill et al.による実験によれば、タンゲステン(100)表面にジルコニウムを50原子層まで蒸着しても、下地と同じ $p(1 \times 1)$ 構造が観察されたと報告している[48]。これは、ジルコニウムの原子半径(=3.20 Å)がタンゲステンの格子定数(=3.16 Å)に近いことが原因であると考えられる。

このジルコニウム蒸着後から酸素中加熱を行ったときに見られた、図2-11(c)の様なストリークが現われるパターンは、表面の原子配列が不規則になったことを示していると考えられる。全体的に不明瞭なパターンであるが、下地のスポットはパターン中に明瞭に現れている。これは、酸素中加熱により形成された二酸化ジルコニウムなどが、タンゲステン(100)表面に不規則に配列している状態であると考えられる。

超高真空中フラッシング後に観察された $c(4 \times 2)+c(2 \times 4)$ パターンは、明らかに表面に新たな超格子構造が形成されたことを示している。このときの構造は、下地の配列に対して長周期であることが分かる。このパターンは、Zr-O複合体が表面に生成されたときに観察されていることから、Zr-O複合体のタンゲステン(100)表面における配列を示していると考えられる。また、仕事関数が最低になったときにはこのパターンが常に観察されていることから、Zr-O複合体がこのパターンで示されるような配列をとったとき、仕事関数の低下が起こると考えられる。



## 2-4 不純物による影響

前節で示した結果は、相当量の酸素、炭素といった不純物がジルコニウム蒸着面に含まれる場合における結果であった。そのため不純物がZrO/W(100)表面の形成に関して影響を与えている可能性がある。しかしながら本研究においてこのように清浄なジルコニウム蒸着面を再現性よく得ることは極めて困難であった。ここでは、清浄なジルコニウム蒸着面について酸素処理を行った場合の表面状態の変化について述べ、不純物が多く含まれるジルコニウム蒸着面を用いた場合と比較し、ZrO/W(100)表面形成のための酸素処理中において差異が生じるかについての比較検討を行った。

2-3節で述べた場合とほぼ同条件でジルコニウムをタングステン(100)表面に約3原子層蒸着し、これを酸素雰囲気中で加熱し、さらに超高真空中でフラッシングを行ったときの表面状態を仕事関数測定とXPSより観察した。

仕事関数の測定結果を図2-13に、XPSにおけるスペクトル変化を図2-14に、スペクトルから求めた濃度変化を図2-15に示す。仕事関数については、清浄なジルコニウム蒸着面について酸素処理を行った場合とほぼ一致した。特に、超高真空中フラッシング後における仕事関数は約2.7 eVとなっており、ZrO/W(100)低仕事関数面の値とほぼ一致した。

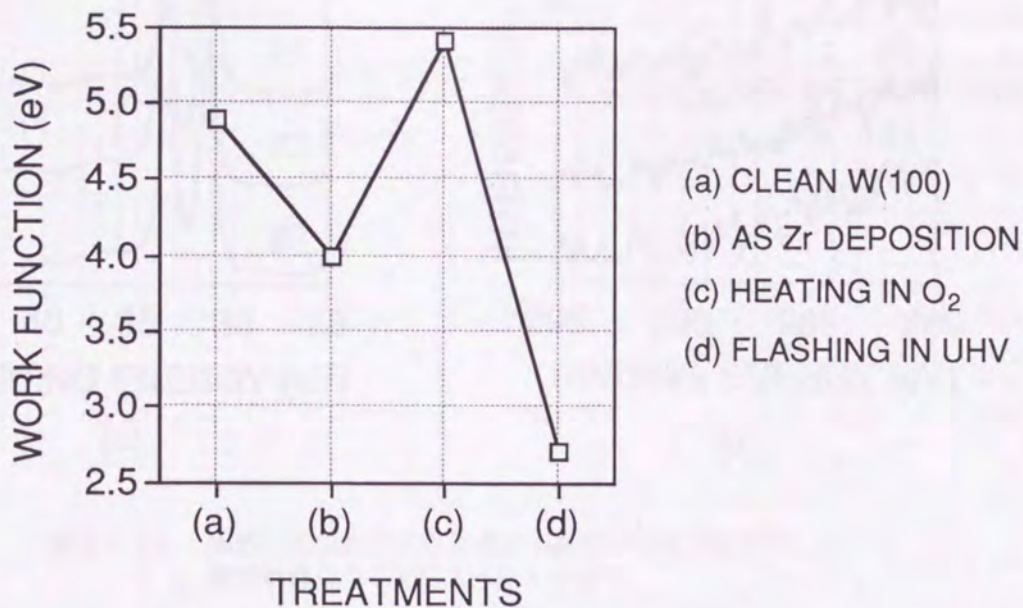
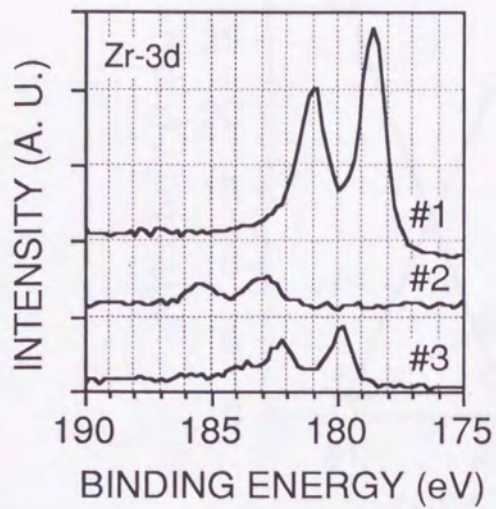
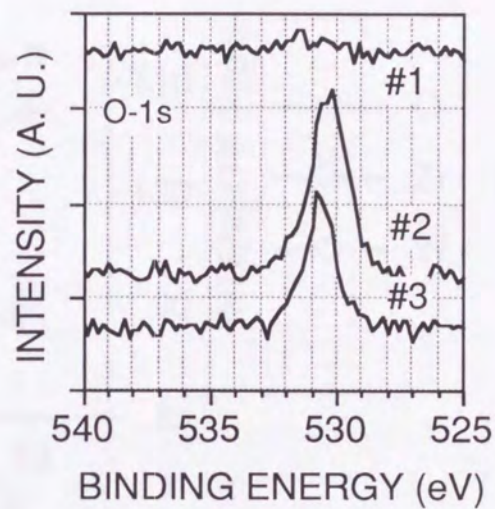


図2-13 蒸着したジルコニウム中に不純物が少ないときの酸素処理による仕事関数変化。

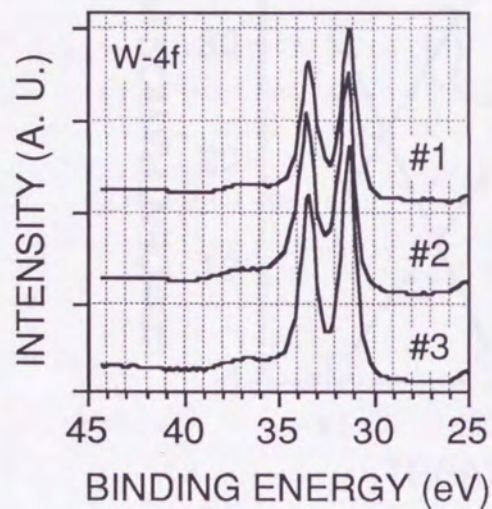




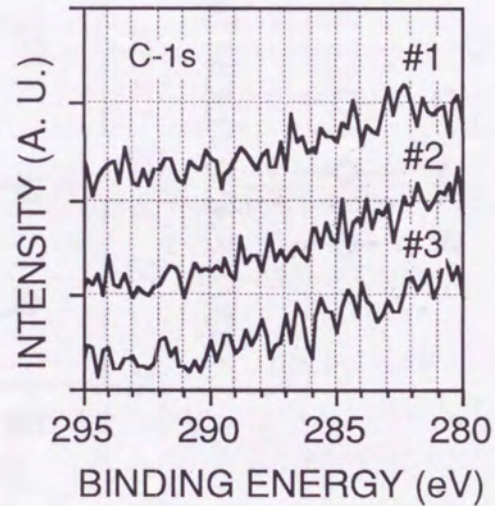
(a)



(b)



(c)



(d)

図2-14 蒸着したジルコニウム中に不純物が少ないときの酸素処理によるXPSスペクトル変化.

(a) Zr-3d, (b) O-1s, (c) W-4f, (d) C-1s

それぞれのスペクトル中で、番号はそれぞれの処理を示す..

#1 ジルコニウム蒸着後,

#2 酸素中加熱後 (1500K, 2min.),

#3 超高真空中フラッシング後 (2100 K, 10s).



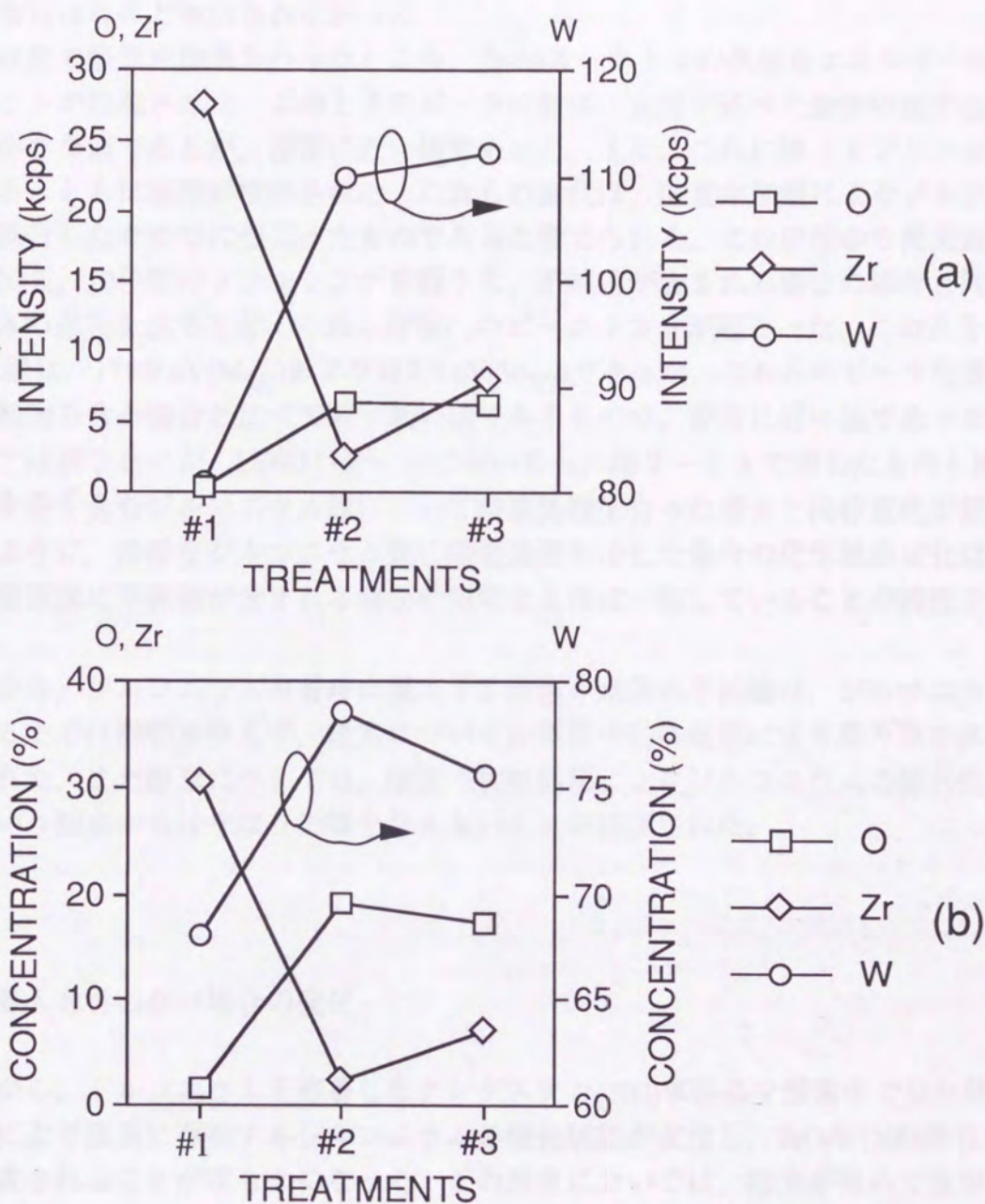


図2-15 蒸着したジルコニウム中に不純物が少ないときの酸素処理によるXPSスペクトル変化.

(a) 各スペクトルから求めたピーク面積；

(b) ピーク面積から算出した表面濃度.

#1 ジルコニウム蒸着後,

#2 酸素中加熱後 ( $1 \times 10^{-7}$  Torr, 1500K, 2min.),

#3 超高真空中フラッシング後 (2100 K, 10s).

ジルコニウム蒸着表面をXPSにより分析したところ、ピーク位置については、Zr-3dが178.6 eV( $3d_{5/2}$ )と181.0 eV( $3d_{3/2}$ )に現われており、清浄なジルコニウムのピーク位置[38]とほぼ一致する値となった。またスペクトルの形状も清浄なものと同じであった。酸素や炭



素などの不純物はほとんど検出されなかった。

このような状態で酸素中加熱を行ったところ、Zr-3dスペクトルの高結合エネルギー側へのピークシフトが確認された。このときのピーク位置は、全節で述べた酸素中加熱後の値よりも若干小さな値であるが、非常に近い値であった。また、これに伴ってジルコニウム量が減少するとともに酸素が検出された。これらの変化は、酸素中加熱によりジルコニウムの酸化が進行したためであると考えられる。この状態から超高真空中において2100 K、10秒間のフラッシングを行うと、不純物が含まれる場合の場合と同様に、Zr-O複合体の存在を示すと考えられる位置へのピークシフトが起こった。このときのZr-3dピーク位置は、179.9 eV( $3d_{5/2}$ )および182.3 eV( $3d_{3/2}$ )であった。これらのピーク位置は、やはり不純物を含む場合と比べて若干低い値であるものの、非常に近い値であった。

また、ここでは示さないが、LEEDパターンにおいても、図2-11で示したものと同様な、不純物を多く含むジルコニウム膜について酸素処理を行った場合と同様変化が観察された。このように、清浄なジルコニウム膜に酸素処理を施した場合の化学組成変化は、ジルコニウム蒸着膜に不純物が含まれる場合の傾向とほぼ一致していることが確認された。

以上の結果から、ジルコニウム蒸着時に混入する炭素や酸素の不純物は、ジルコニウム表面を形成する上では影響を与えず、炭素については酸素中加熱処理により取り除かれることが確認された。また酸素については、酸素中加熱処理によりジルコニウムの酸化処理が行われるという観点からはやはり影響を与えないことが確認された。

## 2-5 酸素導入を行わない場合の変化

前述の結果から、ジルコニウムを蒸着したタングステン(100)単結晶を酸素中で加熱処理を行うことにより表面に存在するジルコニウムの酸化状態が変化し、ZrO/W(100)低仕事関数表面が形成されることが明らかになった。この現象においては、酸素が極めて重要な役割を果たしていると考えられる。しかしながら本実験で行ったジルコニウムの蒸着では、酸素や炭素などの不純物の除去が行えなかった。特にジルコニウム蒸着表面には相当量の酸素が存在しており、この不純物酸素による影響を把握する必要がある。そこで、ジルコニウムを蒸着した後、酸素導入を行わずに超高真空中で加熱処理を行ったときの変化を調べた。

試料の処理は、酸素導入を行わないこと以外は酸素処理と同じ手順である。タングステン(100)単結晶表面へジルコニウムを約3原子層蒸着し、その後酸素導入を行わずに超高真空状態で1500 K、2分間の加熱を行った。さらにその後、2100 Kで10秒間の加熱を行った。

それぞれの処理を行った後のXPS分析結果について、図2-16にスペクトル変化を、図2-17に濃度変化を示す。ジルコニウム蒸着後と1500 Kでの加熱後では、酸素導入を行った場合ほど顕著な違いはみられなかった。特にZr-3dスペクトルにおいては、酸素中加熱を行ったときにみられた、高結合エネルギー側へのピークシフトが起らなかった。



さらに、酸素雰囲気中で加熱を行った後には完全に消滅していた炭素が、本実験では検出された。酸素雰囲気中で加熱をすることにより炭素が消滅するのは、酸素と炭素の間で還元反応が起こり、一酸化炭素が生成されて脱離が起こるためと考えられる。酸素の導入を行わないとこのような還元反応が起こらず、結果的に炭素が除去されずに表面に残ったと推定される。さらに2100 Kでフラッシングしたところ、ジルコニウムは検出されたが、炭素と酸素はほとんど消滅した。また、ジルコニウムの存在量も減少し、スペクトルの形状は金属ジルコニウムに近いものとなった。酸素中で加熱を行った場合、2100 Kの超高真空中加熱を行った後においても酸素が明瞭に検出されていたことと比較すると対照的である。さらにZr-3dスペクトルのピークシフトがここでは全く起こらなかった。

以上の結果より、ZrO/W(100)表面の形成には酸素中におけるジルコニウムの十分な酸化が重要であり、ジルコニウム蒸着時に含まれる不純物の酸素はZrO/W(100)表面の形成には寄与しないことが明らかになった。

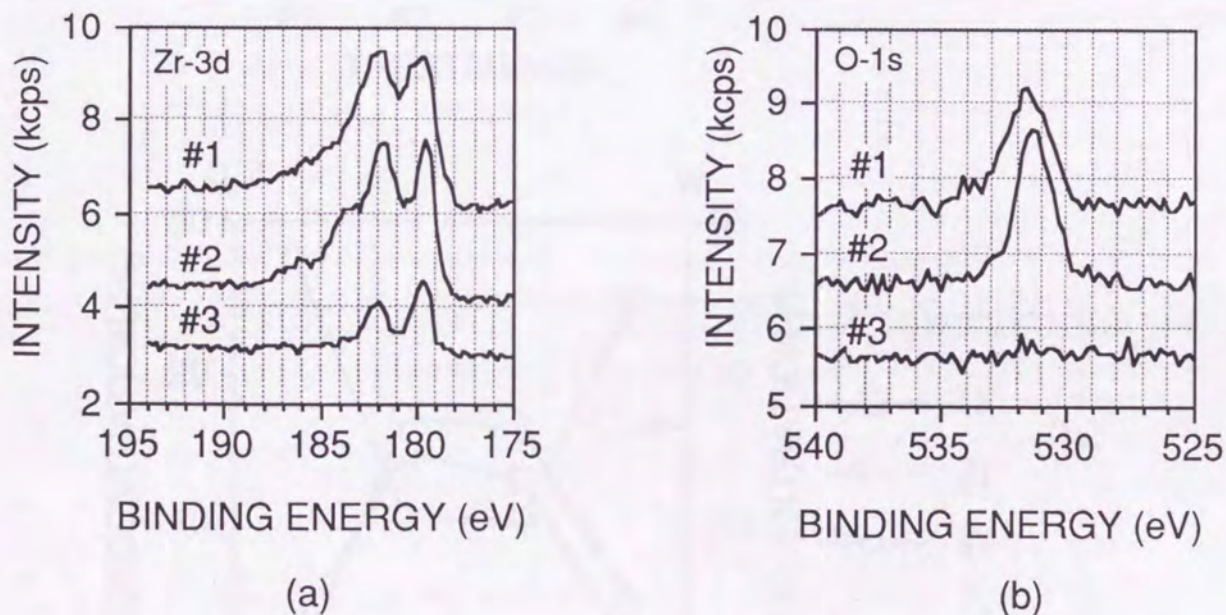


図2-16 酸素導入を行わずに加熱処理を行ったときのXPSスペクトル変化

(a): ジルコニウム(Zr-3d), (b): 酸素(O-1s)

図中の番号は、それぞれの処理を示す。

- #1 ジルコニウム蒸着後
- #2: 超高真空中加熱後 (1500 K, 2min.)
- #3: 超高真空中加熱後 (2100 K, 10 sec.)



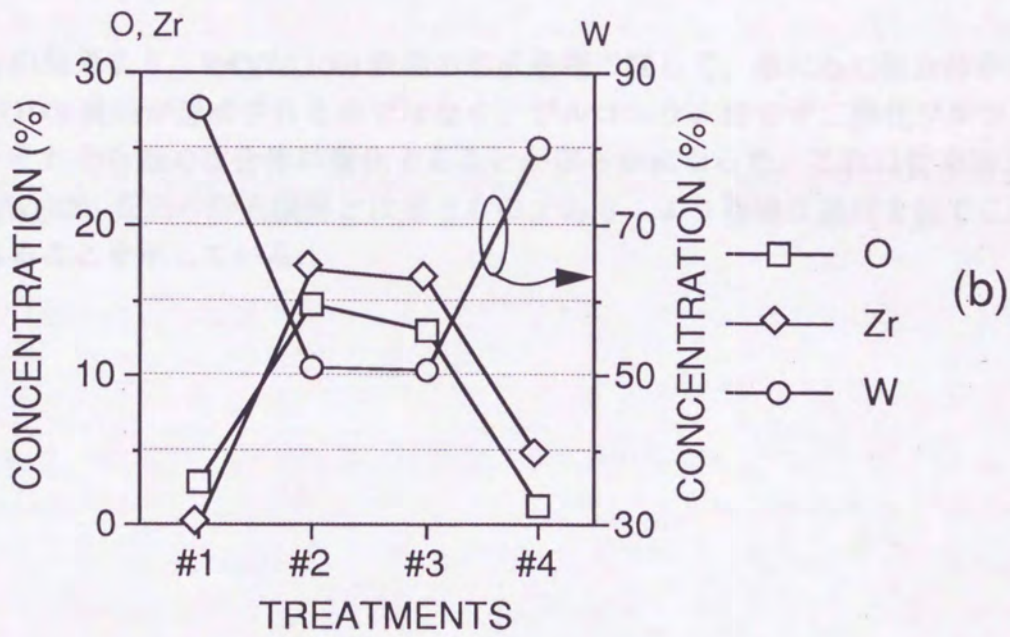
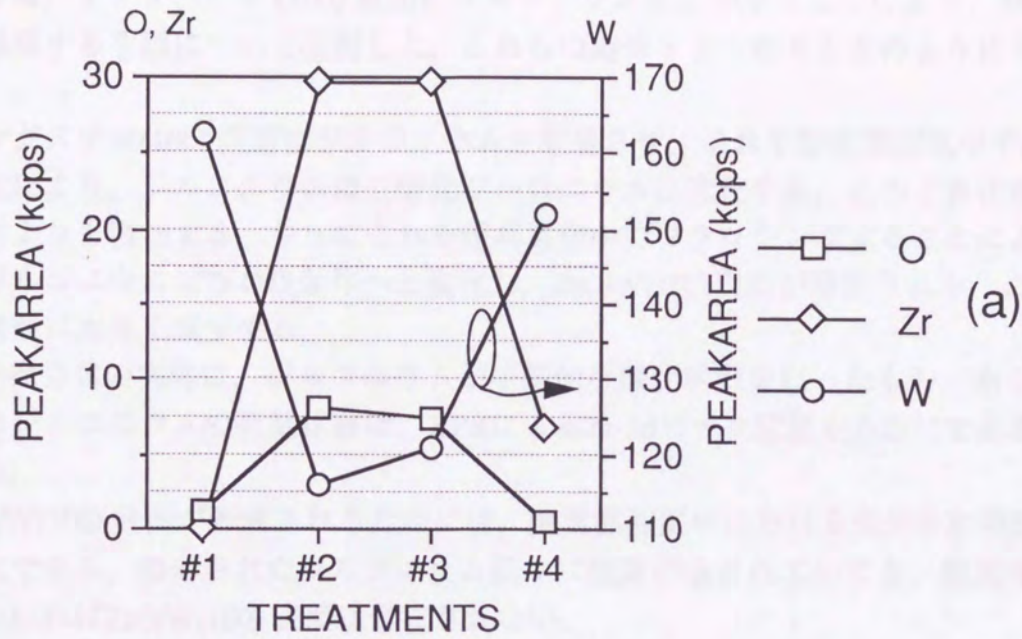


図 2-17 酸素導入なしで加熱処理したときの表面組成変化.

(a) 各スペクトルから求めたピーク面積変化；

(b) ピーク面積から求めた表面濃度変化.

#1: 清浄W(100) 面

#2: ジルコニウム蒸着後

#3: 超高真空中加熱後 (1500 K, 2min.)

#4: 超高真空中加熱後 (2100 K, 10 sec.)



## 2-6 結言

本章では、タングステン(100)表面にジルコニウムを蒸着することにより、ZrO/W(100)表面を形成する手順について検討した。これらの結果をまとめると次のようになる。

1. タングステン(100)表面にジルコニウムを蒸着させ、これを酸素雰囲気中で加熱することにより、ジルコニウムは二酸化ジルコニウムに変化する。このとき仕事関数は処理前よりも増加する。さらにこれを超高真空中でフラッシングすることにより、二酸化ジルコニウムはZr-O複合体へと変化し、ZrO/W(100)表面が形成される。このとき仕事関数は大きく減少する。
2. Zr-O複合体の実体は、ジルコニウムが中間的な酸化状態を取ったものである。このときのジルコニウムの荷電状態は、XPSによるZr-3dピーク位置からZr<sup>1+</sup>であると推定される。
3. ZrO/W(100)表面が形成されるためには、酸素雰囲気中における十分な加熱処理が不可欠である。蒸着されたジルコニウム膜中に酸素が含まれていても、酸素中加熱を行わなければZrO/W(100)表面は形成されない。
4. ZrO/W(100)表面は、c(4x2)超格子構造を形成する。

これらの結果より、ZrO/W(100)表面の形成過程に関して、単にZr-O複合体が生成されてZrO/W(100)表面が形成されるのではなく、ジルコニウムはまず二酸化ジルコニウムに変化し、それからZr-O複合体に変化することが明らかになった。これは従来考えられていた、ZrO/W(100)表面の形成機構とは違うものであり、より複雑な過程を経てこの表面が形成されることを示している。



## 第3章 ZrO/W(100)表面形成過程の検討

### 3-1 緒言

第2章において、過去にDanielson and Swansonにより報告された手順に基づき、ZrO/W(100)表面の形成を試みた結果について述べた。この結果によれば、タングステン(100)表面にジルコニウムを蒸着し、これを酸素雰囲気中で加熱した後は二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )が形成され、さらに超高真空中でフラッシングを行った後ではZr-O複合体が形成されることが確認された。本章では、ZrO/W(100)表面の形成機構を検討するために、表面状態が変化して行く過渡的な状態の観察を行った結果について述べる。酸素中加熱によりタングステン(100)表面に蒸着されたジルコニウムが酸化して二酸化ジルコニウムに変化してゆく過程、さらにその後の超高真空中フラッシングにより二酸化ジルコニウムがZr-O複合体へと変化してゆく過程を詳細に観察し、考察することにより、ZrO/W(100)表面の形成機構について検討を行った。

酸素雰囲気中加熱によりジルコニウムが酸化されて行く様子と、その後に行う超高真空中フラッシングにより二酸化ジルコニウムがZr-O複合体へと推移して行く様子を調べるために、以下のような実験を行った。

- 1) 酸素中加熱の経過時間による表面状態の変化、
- 2) 酸素中加熱終了後に超高真空中でのフラッシング温度を段階的に上昇させたときの表面状態の変化、
- 3) 酸素中加熱終了後に超高真空中にて1300 Kおよび1800 Kでフラッシングを行ったときの表面状態のフラッシング時間依存性。

1) の酸素中加熱時間依存性は、酸素中加熱によりジルコニウムが酸化され、またこれがどのように仕事関数の増加に関与しているかを調べるために行ったものである。2) のフラッシング温度依存性は、フラッシング温度を上昇させる事により、酸素中加熱により形成された二酸化ジルコニウムがどのようにZr-O複合体へと変化して行くか、またこれが仕事関数の変化とどのような関係にあるかを調べたものである。さらに、3) のフラッシング時間依存性では、酸素中加熱終了後、ある一定温度で超高真空中フラッシングを行ったとき、フラッシング時間が経過するにつれてどのようにZr-O複合体が形成されるかを調べた。これらの実験結果について順次報告する。



## 3-2 酸素中加熱の経過時間による表面状態の変化

### 3-2-1 実験概要

タンダステン(100)面に蒸着したジルコニウムが酸素雰囲気中での加熱により酸化して行く過程を調べるために、前章の実験結果を踏まえ、次のような手順で実験を行った。

まずタンダステン(100)表面を十分に清浄化し、これにジルコニウムを約3原子層蒸着した。この蒸着後、酸素を $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)まで導入し、試料を1500 Kで加熱した。このとき、加熱時間を合計120秒間に設定し、途中適当な時間で加熱を中断し、酸素中加熱時間による表面状態の変化をXPSとLEED、および仕事関数測定により調べた。経過時間は10, 20, 30, 40, 60, 90, 120秒と設定した。

### 3-2-2 二次電子エネルギー分布および仕事関数変化

#### (二次電子エネルギー分布)

酸素中加熱を行うことにより、二次電子のエネルギー分布に変化が見られた。図3-1 (a)は二次電子のエネルギー分布曲線を、図3-1 (b)はこの曲線を微分して得られた曲線を示す。酸素中加熱が進むにつれて二次電子曲線の立ち上がりがシフトしていることが分かる。この様子は、微分した曲線を見ればより明瞭に確認できる。酸素中加熱開始直後に、微分ピークの位置変化にばらつきが見られるが、全体的な傾向としては高いエネルギー側にシフトしていることが分かる。なお、このピーク位置の変化が試料表面の仕事関数変化を反映しており、このシフト量を読みとることにより仕事関数の変化を知ることができる。微分曲線の形状に注目すると、酸素中加熱開始から40秒のところで曲線の形状に大きな変化が現れており、それとともにピーク位置の大きな変化が起こっている。このときの形状は、高エネルギー側のピークと低エネルギー側のピークが重なり合っていると推測される形状となっており、もとの二次電子曲線において複数の変極点が存在していることを示唆している。

#### (仕事関数変化)

前述した二次電子の微分曲線から読み取った、酸素中加熱中における仕事関数変化を図3-2に示す。ジルコニウムの蒸着により減少した仕事関数は、酸素中加熱が開始と同時に変化した。酸素中加熱10秒後、仕事関数は一旦増加するが、20秒後には再び減少した。30秒後には再び増加傾向に転じ、40秒後には仕事関数は最大値の5.3 eVまで増加した。その後は酸素中加熱が終了するまで大きな変化はみられなかった。

### 3-2-3 酸素雰囲気中加熱による表面組成変化

#### (スペクトル変化)

図3-3に、ジルコニウム蒸着とそれに続く酸素処理中に得られた、ジルコニウム、酸素、タンダステンのXPSのスペクトル変化を示す。

Zr-3dスペクトルに注目すると、酸素中加熱時間が経過するにつれて、ピーク位置が高結合エネルギー側へシフトしてゆく様子が明瞭に観察された。この様子を図3-3 (a)に示す。加熱時間が経過するにつれて、蒸着直後にみられた182.4 eVと179.8 eVのピーク



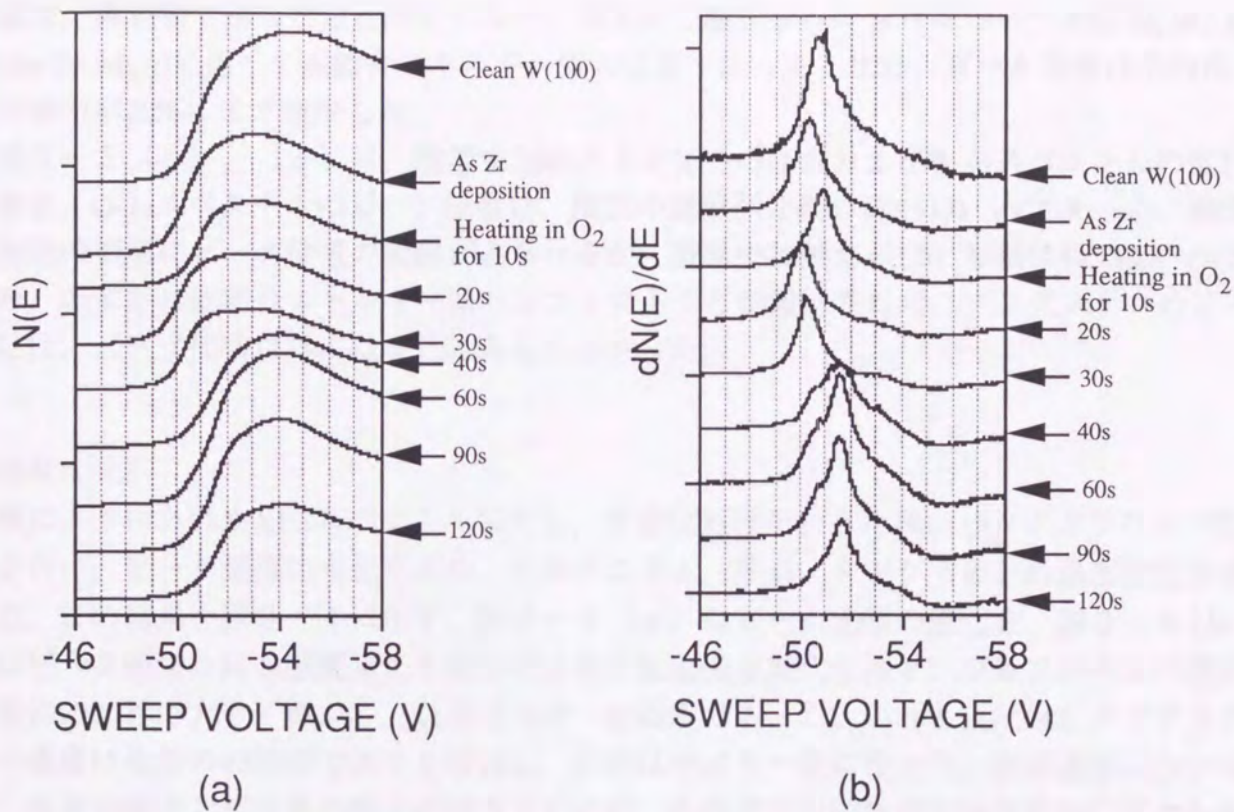


図3-1 ジルコニウムを蒸着したW(100)単結晶表面における、酸素中加熱による二次電子放出エネルギー分布の変化。

(a) 二次電子スペクトル, (b) 一次微分スペクトル。

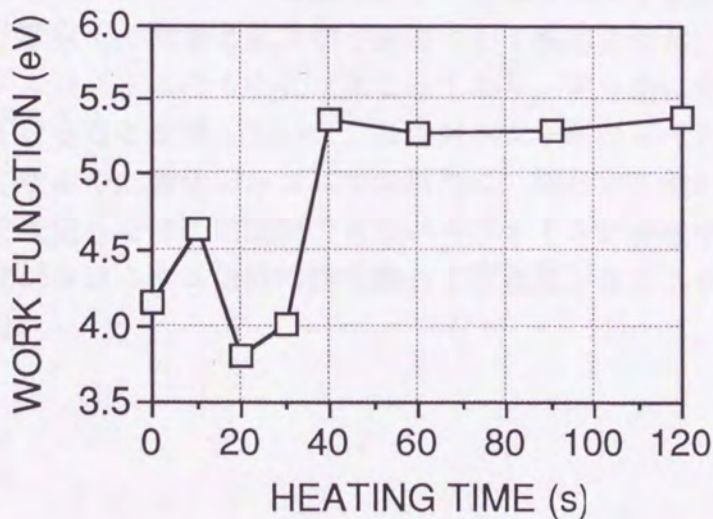


図3-2 酸素中加熱による仕事関数変化

は徐々に減少し、代わりに約185.6eVと183.4eVの位置にピークが現れはじめた。酸素中加熱が40秒間経過した時点で、低結合エネルギー側のピークは完全に消滅し、ジルコニウムのピークは完全に185.6eV(3d<sub>3/2</sub>)および183.4eV(3d<sub>5/2</sub>)の高結合エネルギー側へ移動した。このピーク位置は以後、酸素中加熱が終了するまでほとんど変化しなかった。このピーク



位置は、第2章で示した値と同じであり、通常の二酸化ジルコニウムのピーク位置(182.8 eV for Zr-3d<sub>5/2</sub>)に比べて高結合エネルギー側の位置であった。また、ピーク強度は蒸着直後の値の約20%にまで減少した。

図3-3 (b), (c)に、酸素中加熱によるXPSのO-1sおよびW-4fスペクトルの変化を示す。O-1sスペクトルのピーク位置は、酸素中加熱開始前には531.0 eVであった。酸素中加熱の初期にピーク位置の変動がみられるが、酸素中加熱から120秒後には530.8 eVとなり、わずかに低結合エネルギー側へシフトすることが確認された。タングステンのピークには、ピーク面積以外には変化はみられなかった。

#### (濃度変化)

実験により得られたXPSスペクトルに対し、平滑化処理を行った後にバックグラウンド除去を行い、ピーク面積の変化を求め、ジルコニウム、酸素、タングステンの濃度変化を求めた。この結果を図3-4に示す。図3-4 (a)はピーク面積の変化を、図3-4 (b)にはピーク面積に対し感度補正を行って求めた表面濃度変化を示す。ジルコニウムの濃度は最初の40秒で大きく減少し、以後はほぼ一定濃度であった。これと正反対にタングステンの濃度は最初の40秒間で大きく増加し、以後はやはり一定になった。酸素濃度については、蒸着の時点で相当量の酸素が検出されたが、その濃度は酸素中加熱を開始してから40秒の間に若干のばらつきがみられ、加熱時間が経過するにつれほぼ一定値になった。加熱前と加熱後と比較してみると、酸素濃度に大きな差はみられなかった。

次に、得られたZr-3dスペクトルについてピーク分離を行い、金属ジルコニウムとその酸化物の濃度変化を求めた結果について議論する。図3-5は二酸化ジルコニウムと金属ジルコニウム、またはそれ以外の酸化物の濃度変化をグラフにしたものである。前章で述べたように、ジルコニウム蒸着直後の表面をXPSで分析すると、蒸着表面にはジルコニウムだけでなく、酸素と炭素が不純物として検出された。このときのZr-3dスペクトルは清浄なジルコニウムのものとは異なっており、明らかにそこには酸化したジルコニウムが含まれていることを示していた。このスペクトルのピーク分離を試みると、そこには金属ジルコニウムや二酸化ジルコニウム以外に、明らかに他の酸化状態を持ったジルコニウムの存在を仮定しなければ説明できないスペクトルが存在することが確認された。ここでは、二酸化ジルコニウム以外の酸化物および金属ジルコニウムは全てまとめて、"Zr"として表示した。



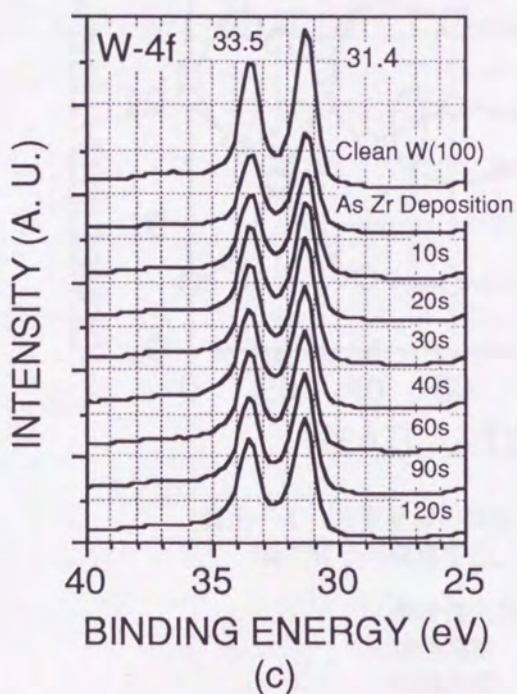
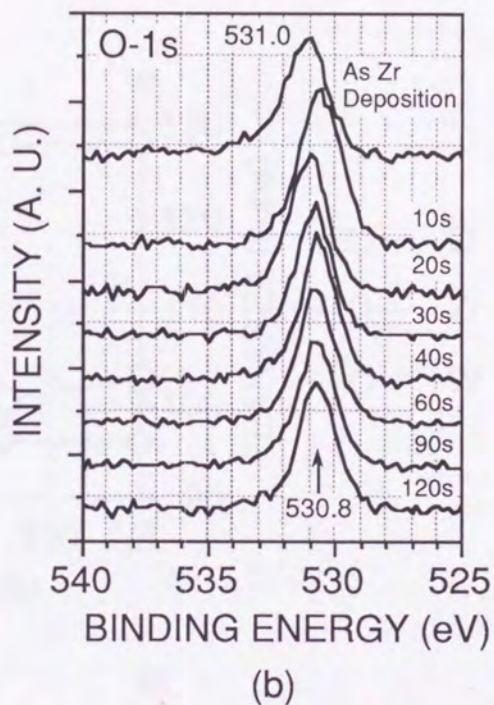
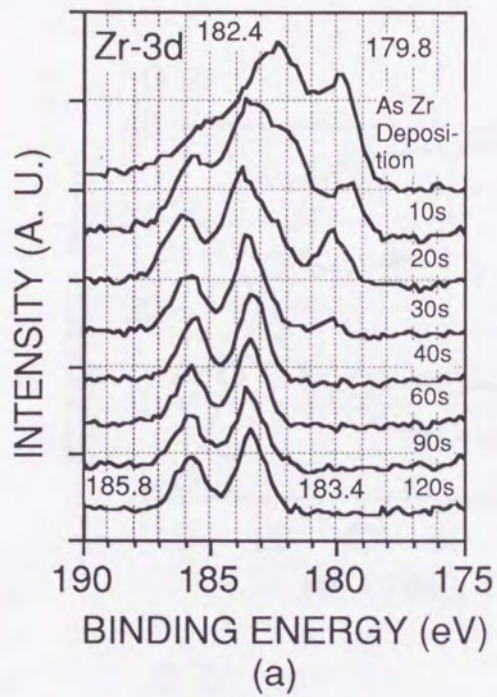


図3-3 酸素雰囲気中加熱による  
スペクトル変化。  
(a) Zr-3d; (b) O-1s; (c) W-4f  
酸素導入圧:  $1 \times 10^{-7}$  Torr  
加熱温度: 1500 K  
加熱時間: 合計2分間



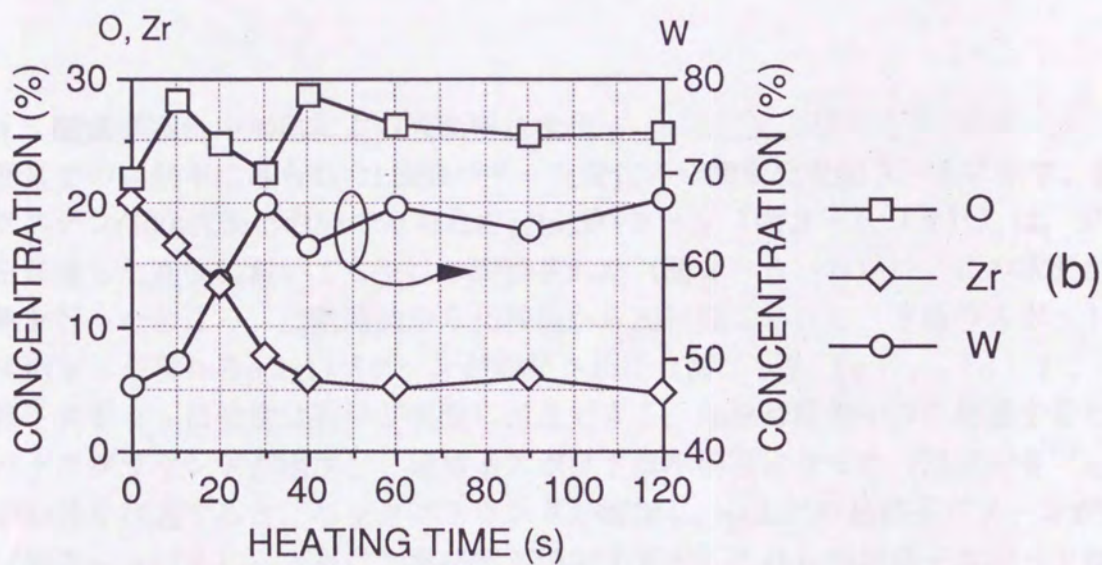
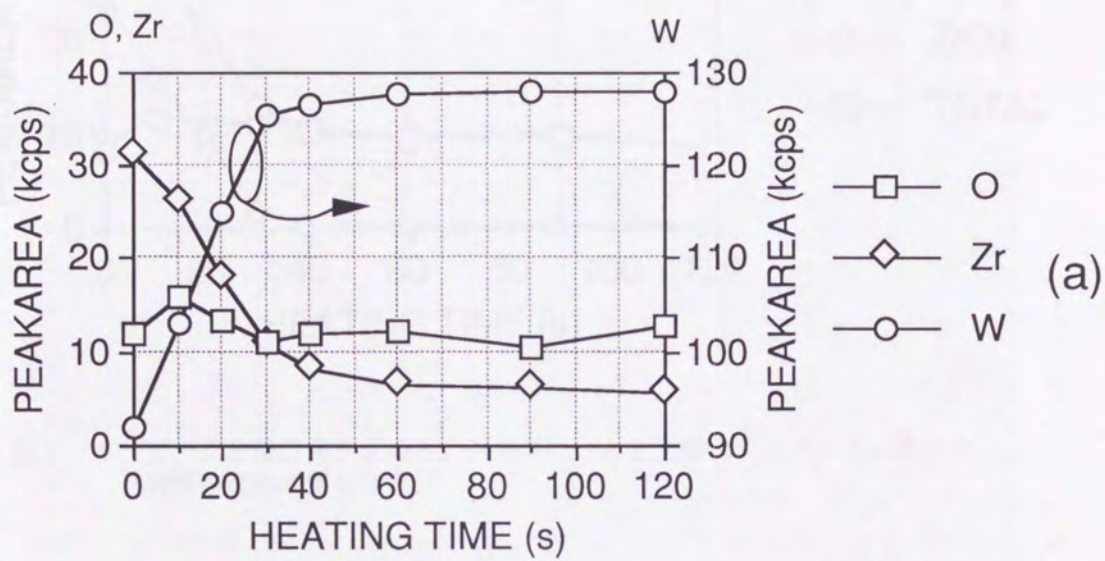


図3-4 表面組成の酸素中加熱時間依存性.  
 (a): ピーク面積変化, (b): 濃度変化

酸素導入圧力:  $1 \times 10^{-7}$  Torr  
 加熱温度: 1500 K  
 加熱時間: 2分間



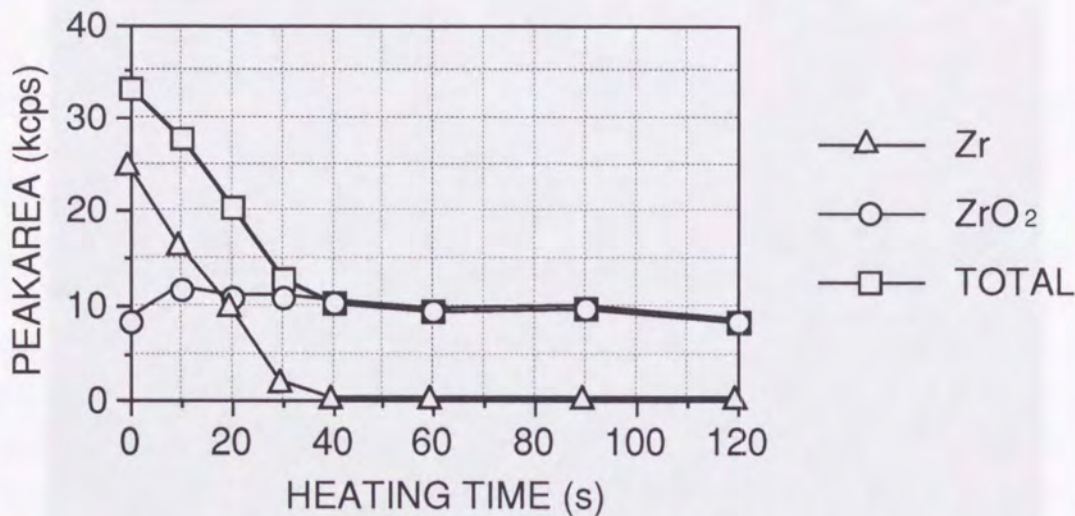


図3-5 ピーク分離により求めた、ジルコニウムと二酸化ジルコニウム濃度の酸素中加熱時間依存性。

#### 3-2-4 酸素雰囲気中加熱による表面構造変化

酸素雰囲気での加熱中にみられたLEEDパターン変化の時間変化を図3-6に示す。清浄なタングステン(100)表面においてみられた $p(1 \times 1)$ パターン(図3-6(a))は、ジルコニウムを蒸着した直後においてもやはり観察された(図3-6(b))。この状態から酸素中加熱を行ったところ、加熱開始から10秒後から20秒後にかけて、下地のスポット間に超格子スポットが現れる $p(2 \times 1)$ パターンが観察された(図3-6(c), (d))。これらの超格子スポットは強度は弱いながらも明瞭に確認できる。加熱時間が30秒を経過すると、全体的にバックグラウンドが増加し、超格子スポットは不明瞭になった(図3-6(e))。加熱時間が40秒を経過すると、バックグラウンドが増加し、 $p(2 \times 2)$ の超格子パターンが観察された(図3-6(f))。更に加熱時間が増加すると、これらの超格子スポットは消滅し、 $[010]$ と $[001]$ の方向にストリークが現れた(図3-6(g), (h))。このパターンは第2章で示した、酸素中加熱終了後の表面でみられたものと同じであった。このストリークパターンは、以後酸素中加熱が終了するまで変化がみられなかった。



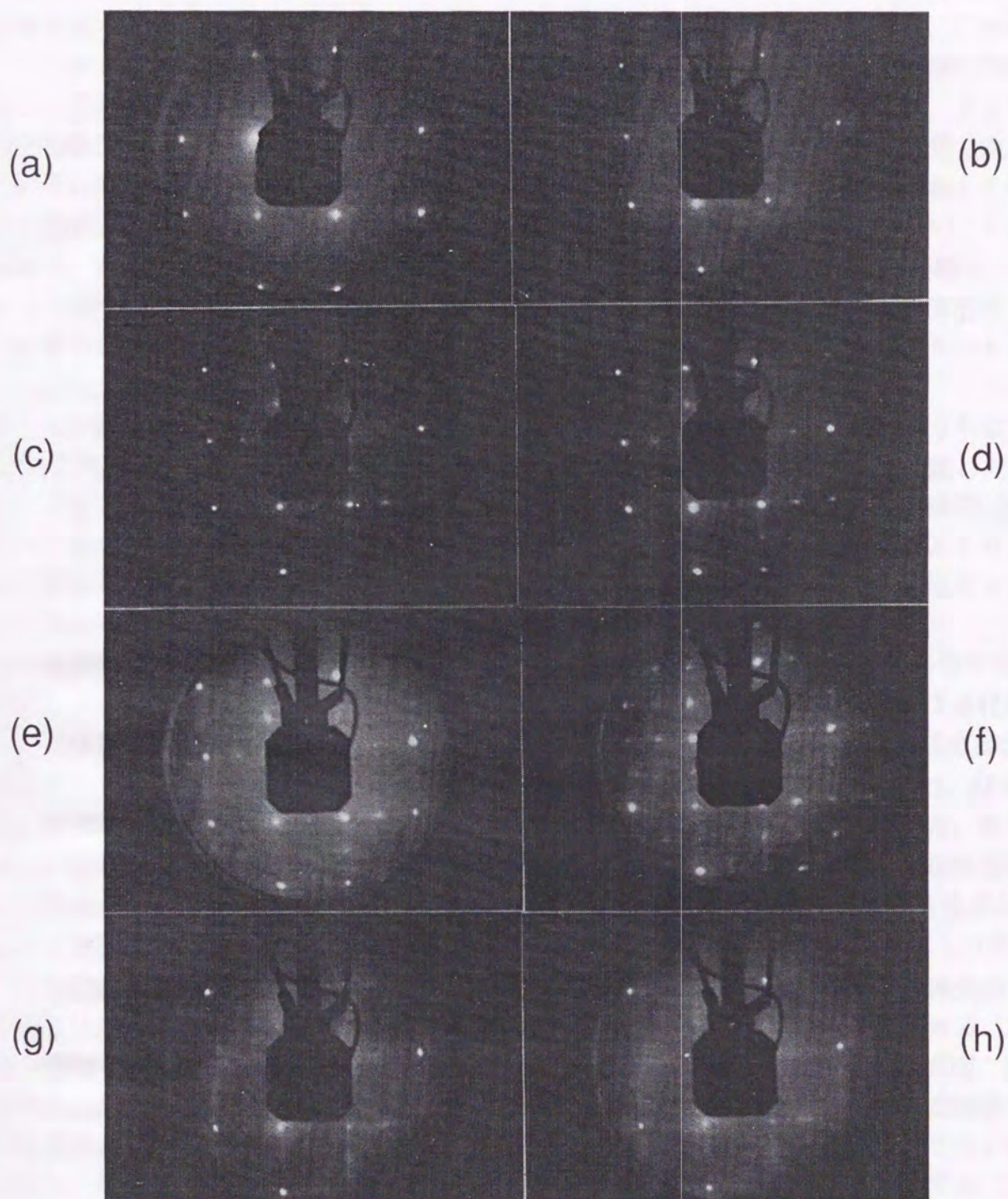


図3-6 酸素中加熱によるLEEDパターンの変化(1)

- (a) 清浄W(100)面,  $V_{BE}=103$  eV; (b) ジルコニウム蒸着後,  $V_{BE}=123$  eV;  
 (c) 酸素中加熱10秒後,  $V_{BE}=123$  eV; (d) 酸素中加熱20秒後,  $V_{BE}=125$  eV;  
 (e) 酸素中加熱30秒後,  $V_{BE}=125$  eV; (f) 酸素中加熱40秒後,  $V_{BE}=126$  eV;  
 (g) 酸素中加熱60秒後,  $V_{BE}=126$  eV; (h) 酸素中加熱120秒後,  $V_{BE}=126$  eV.  
 $V_{BE}$ : 電子の入射エネルギー.



### 3-2-5 考察

加熱開始から40秒の間にジルコニウム量は減少しているが、その内訳でみれば、二酸化ジルコニウムの量はほとんど変化せず、それ以外の金属ジルコニウムやその他の酸化物が減少し、これが全体のジルコニウム量の減少に寄与していることが確認された。そして酸素中加熱開始から40秒で表面のジルコニウムは完全に二酸化ジルコニウムに変化した。このときに表面に存在するジルコニウムが蒸着直後から存在していたものか、それとも酸素中加熱により生成されたものであるかについては、この結果からは特定できない。しかしながら、前章で示したとおり、酸素導入を行わなければ、Zr-3dスペクトルの高結合エネルギー側へのピークシフトが起こらないことが判明している。そのため、酸素雰囲気中で加熱することによりジルコニウムの酸化が起こり、結果的に表面に存在するジルコニウムが二酸化ジルコニウムに変化してゆくと考えられる。

これらの濃度変化を仕事関数変化と比較すると、両者とも加熱開始から40秒のうちに大きな変化が起こっていることが示されたが、この二つの変化の傾向は必ずしも一致していない。すなわち、表面におけるジルコニウムとタングステンの濃度変化は、加熱時間に対し単調に変化しているが、仕事関数においては最大値に達する前に多少の変動がみられる。この結果から、酸素加熱中における仕事関数変化は、単に表面のジルコニウムが酸化するために起こっているものではないと考えられる。

酸素中加熱処理中にLEEDで観察されたスポットパターンの変化は、明らかに表面構造が変化していることを示している。この変化を仕事関数変化、およびXPS分析による化学組成、化学結合状態変化と照らし合わせてみると、 $p(2 \times 1)$ パターンがみられる状態では仕事関数が大きく変化しており、 $p(2 \times 2)$ パターンが観察された酸素中加熱40秒後では、仕事関数はほぼ最大値の5.3 eVに達し、Zr-3dピークも完全に高エネルギー側へ移動した。また、ジルコニウム濃度も最小となった。このように仕事関数とXPSの結果では酸素中加熱開始から40秒後が一つの境目になっており、LEEDパターンにおいてもやはり同様の結果がみられた。酸素中加熱開始から40秒間はジルコニウムはタングステン(100)バルク内への拡散、および表面拡散などにより移動しているものであると考えられる。また、雰囲気酸素との相互作用も起こっているものと考えられ、その挙動は単純ではないと予想される。本実験で観察された、 $p(1 \times 1) \rightarrow p(2 \times 1) \rightarrow p(2 \times 2)$ という表面構造変化は、実空間では表面の被覆層が長周期構造へ推移していることを示しており、酸素中加熱が進むにつれて表面吸着物の被覆率が減少していることを意味している。この変化はXPSにおけるジルコニウム量の減少に一致している。酸素中加熱40秒以降にみられる不明瞭なパターンにおいては、下地のスポットが現われていることが確認された。これらのスポットを結ぶ形で散漫なストリークが現れている。これは、表面被覆層が下地のタングステン(100)の表面構造に対し、不規則に配列していることを意味していると考えられる。

二次電子分布の変化に着目すると、酸化が進行する過程において、酸素中加熱開始から30秒間の間に微分ピークの位置に変動が見られる。これは表面状態の変化に伴う仕事関数の変化を敏感に反映したものであると考えられるが、XPSの分析結果によれば、このときは蒸着したジルコニウムの酸化が進む過渡的な状態であることが明らかになった。このことは、ジルコニウムの酸化過程において表面が複雑な変化をしていることを示している。



また、蒸着したジルコニウムに含まれていた酸素による影響も考えられる。酸素中加熱40秒後に見られた微分ピーク形状は、明らかに複数のピークが重なり合ったものであると考えられるが、これは表面の仕事関数が一様でなく、様々な値の仕事関数が存在している状態と考えられる。つまり、表面状態が変化している過渡的な状態においては、表面に仕事関数の低いところと高いところが存在し、その両方から電子放出が起こっているため、結果としてピークが複数存在するような構造が現れる。そして表面状態が一様になるに従って表面における仕事関数の分布も一様になり、結果的にピーク位置は一つになると推測される。LEEDパターンにおいても、酸素中加熱から40秒で表面構造が変化する過渡的な状態となることが示唆されており、これが二次電子分布の変化に影響を与えていると考えられる。

### 3-3 超高真空中フラッシング温度依存性

#### 3-3-1 実験概要

酸素中雰囲気中での加熱を終了した後に、超高真空中において異なる温度でフラッシングを行ったとき、表面に形成された二酸化ジルコニウムがどのようにZr-O複合体へと変化するかを調べた。

清浄化したタンガステン(100)表面に約3原子層のジルコニウムの蒸着を行い、これを $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素中で2分間の加熱を行った後に酸素導入をやめ、超高真空状態が回復した後に1600 K~2200 Kまで100 K毎にフラッシング温度を上昇させ、それぞれの温度で10秒間のフラッシングを行った後の表面について仕事関数測定とXPS分析を行った。それぞれの観察は、試料温度がフラッシング温度に比べ十分下がってから超高真空中で行った。なお、ここで示す実験結果は前節の酸素中加熱実験とは独立に行われた。

#### 3-3-2 二次電子エネルギー分布および仕事関数変化

##### (二次電子分布の変化)

酸素中加熱の終了後、直ちに酸素を排気し、超高真空状態になった後にフラッシングを行ったときの二次電子のエネルギー分布曲線を図3-7(a)に、またこの曲線を微分して得られた曲線を図3-7(b)に示す。二次電子曲線の立ち上がりはフラッシング温度の上昇に伴って低エネルギー側にシフトした。また、曲線の形状自体にも変化が見られた。微分曲線においては、フラッシング温度が1800~1900 Kにかけて顕著な変化が見られた。1800 Kで微分ピークに大きなシフトが見られ、さらに1900 Kではピーク位置が2つに分かれている。この時点で二次電子分布の変曲点が複数現れていると考えられる。

##### (仕事関数の変化)

二次電子の微分ピークの変化から得られた、超高真空中フラッシングによる仕事関数変化を図3-8に示す。フラッシング温度が上昇するにつれて、仕事関数が徐々に減少して



いるが、1900 Kまでは減少の様子はなだらかで、大きな変化はみられない。しかし2000 Kでフラッシングを行ったところ、仕事関数は急激に減少し、2100 Kでのフラッシング後に仕事関数は最低値に達した。このように、低仕事関数面の形成は、フラッシング温度に大きな依存性があり、2000 Kのフラッシング温度でその形成は大きく進むことが示された。

なお、さらに2200 Kでフラッシングを行うと、仕事関数は大きく増加し、ほぼジルコニウム蒸着前の値まで戻った。

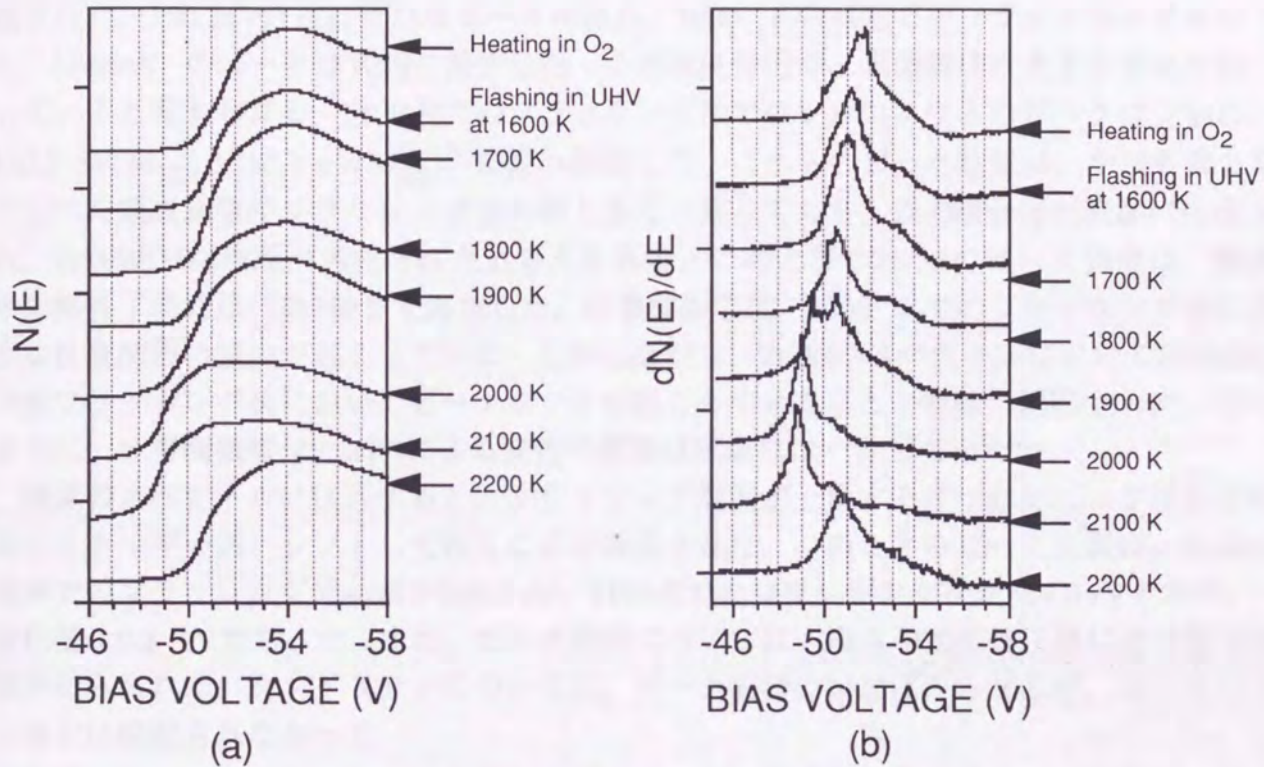


図3-7 酸素中加熱後、超高真空中フラッシングを行ったときの二次電子放出エネルギー分布の変化。

(a) 二次電子スペクトル, (b) 一次微分スペクトル。

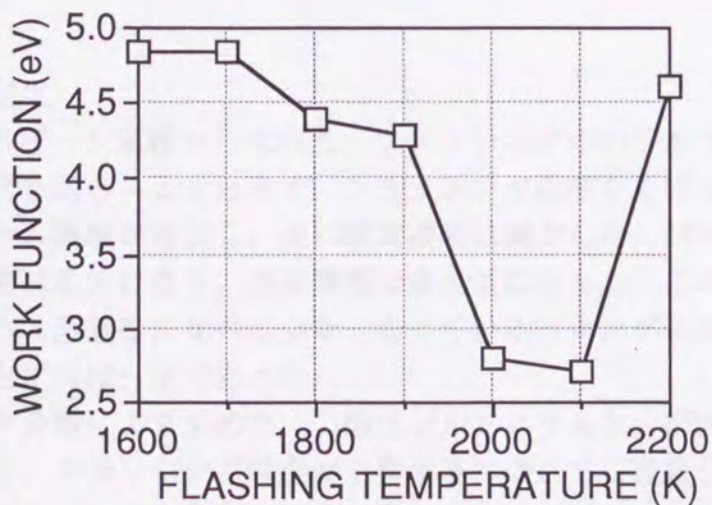


図3-8 超高真空中フラッシングによる仕事関数変化。



### 3-3-3 超高真空中フラッシングによる表面組成変化

#### (スペクトル変化)

フラッシング温度を上昇させたときにみられた、ジルコニウム、酸素およびタングステンのXPSスペクトルの変化を図3-9に示す。

フラッシング温度が1600 Kから1700 Kにかけてはジルコニウムの3dスペクトルに大きな変化はみられず、酸素中加熱後のスペクトルとほぼ同じであった。1800 Kでフラッシングを行うと、再びZr-3dスペクトルのピーク位置が低結合エネルギー側へ移行することが確認された。180.2eV付近に新たなピークが現れ、1900 Kの温度でフラッシングを行うと、186.0eVのピークは大幅に減少した。この温度付近で、表面組成に大きな変化が起きていると考えられる。2100 Kでのフラッシング後ではジルコニウムのピークは完全に、180.3 eV(3d<sub>5/2</sub>)と182.8 eV(3d<sub>3/2</sub>)の位置へ移動した。これらのピーク位置は、やはり第2章で述べた超高真空中フラッシング後の値と良く一致しており、Zr-O複合体が表面に生成され、ZrO/W(100)表面が形成されたと考えられる。このときのZr-3dのピーク強度は、酸素中加熱終了後に比べ約3倍まで増加した。仕事関数では、2000 Kでのフラッシング後に大きな仕事関数の減少が起こっている。しかしながら、Zr-3dのスペクトルにおいては1800Kでのフラッシング後においてピークシフトが起こっていることが明瞭に観察された。このように、仕事関数変化とXPSによる変化の挙動は完全には一致していない。

酸素のスペクトルに注目すると、フラッシング温度が上昇するにつれてピーク位置が高結合エネルギー側へシフトして行くことが確認された。このときのピーク位置は、超高真空中でのフラッシング開始前が530.7 eV、2100 Kでのフラッシング後が531.0 eVであり、変化量は0.3 eVであった。また、ピーク強度については、酸素中加熱終了後に比べ若干の減少がみられた。タングステンについては、ピーク面積の増加はみられるが、ピークシフトなどは確認されなかった。

なお、2200Kでフラッシングすると、ジルコニウムのピーク強度は大幅に減少し、酸素は殆ど検出されなくなった。さらに2300Kでフラッシングすると、ジルコニウムと酸素は全く検出されなくなった。この結果から、2200K以上の温度でフラッシングを行うと、表面に存在していたZr-O複合体の脱離が起こり、ZrO/W(100) 表面の破壊が起こると考えられる。

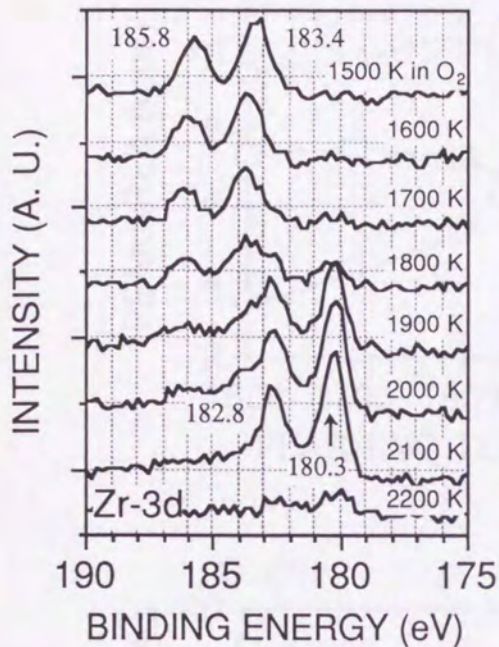
#### (濃度変化)

XPSのピーク面積から求めた、フラッシング中のジルコニウム、酸素、タングステンの濃度変化を図3-10に示す。フラッシング温度を上げるにつれて、ほぼ一定の割合でジルコニウム濃度が増加し、逆に酸素濃度は減少した。2100 Kのフラッシング後、ジルコニウム濃度は最大になり、酸素濃度は最小値になった。このときのジルコニウム濃度は、ジルコニウム蒸着後に比べて少なくなっている。タングステンの濃度は、フラッシング温度に関わらずほぼ一定であった。

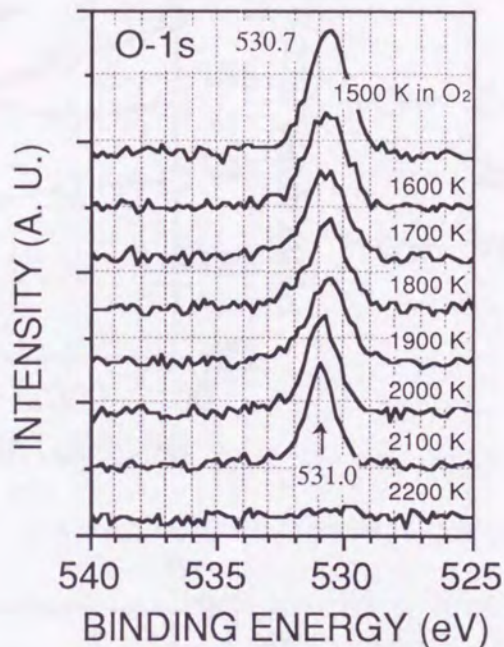
ピーク分離により求めた、二酸化ジルコニウムおよびZr-O複合体の濃度変化を図3-11に示す。フラッシング温度が上昇するにつれて二酸化ジルコニウムの濃度は徐々に減少し、代わりにZr-O複合体の濃度が徐々に高くなった。1900 Kでフラッシングを行うと、二



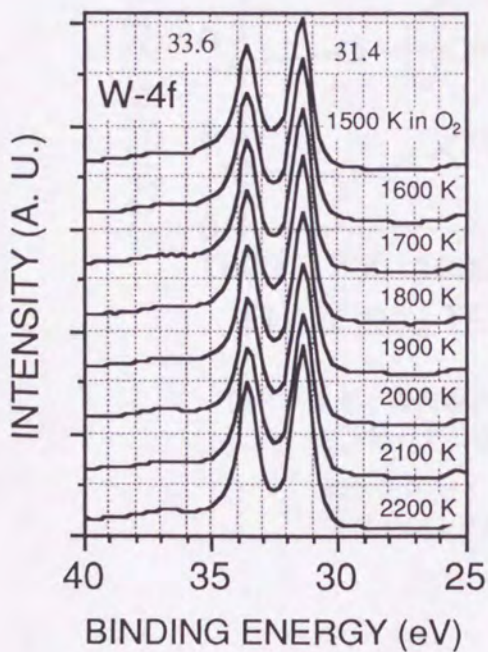
酸化ジルコニウムよりもZr-O複合体の濃度が高くなり、2100 Kのフラッシング後では二酸化ジルコニウムは消滅し、完全にZr-O複合体に変化した。このようにフラッシング温度が上昇するにつれ、二酸化ジルコニウムからZr-O複合体へ推移してゆくことが示されたが、このZr-O複合体の増加が全体のジルコニウムの増加に寄与していることが確認された。



(a)



(b)



(c)

図3-9 超高真空中フラッシングによる  
スペクトル変化  
(a) Zr-3d; (b) O-1s; (c) W-4f.

フラッシング温度：1600 K～2200 K  
(100 Kずつ昇温)。  
フラッシング時間：それぞれの温度で10秒間。  
分析時圧力： $>1 \times 10^{-9}$  Torr



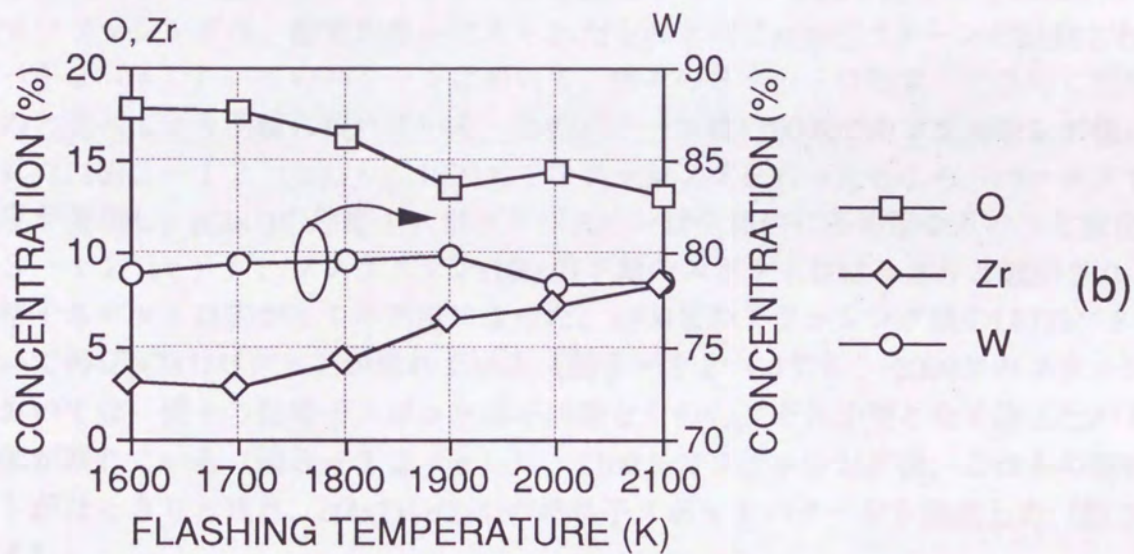
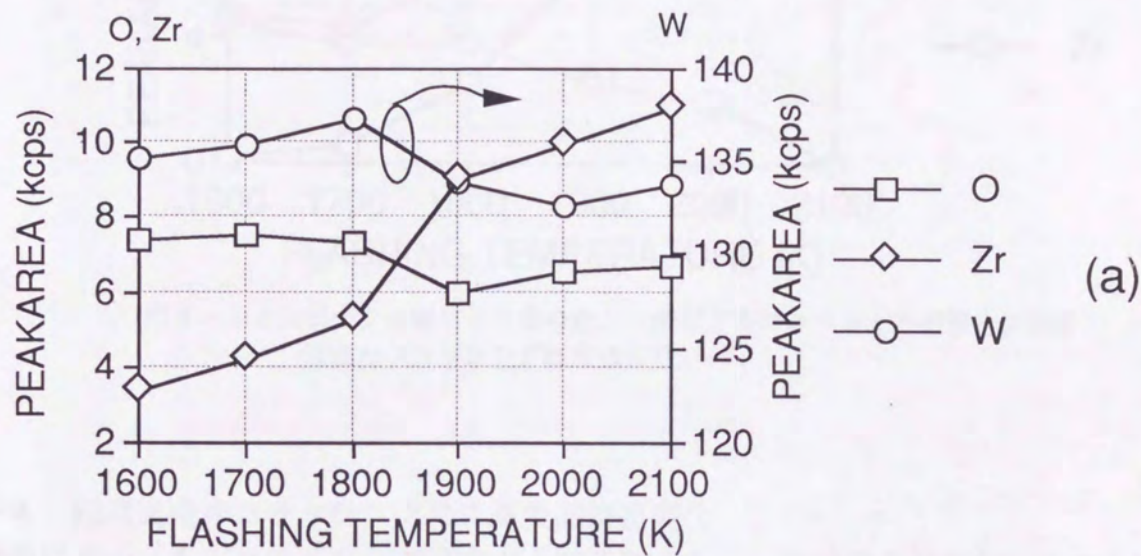


図3-10 表面組成のフラッシング温度依存性.

(a): ピーク面積変化, (b): 濃度変化

測定時圧力 :  $>1 \times 10^{-9}$  Torr.

フラッシング時間: それぞれの温度で10秒間.



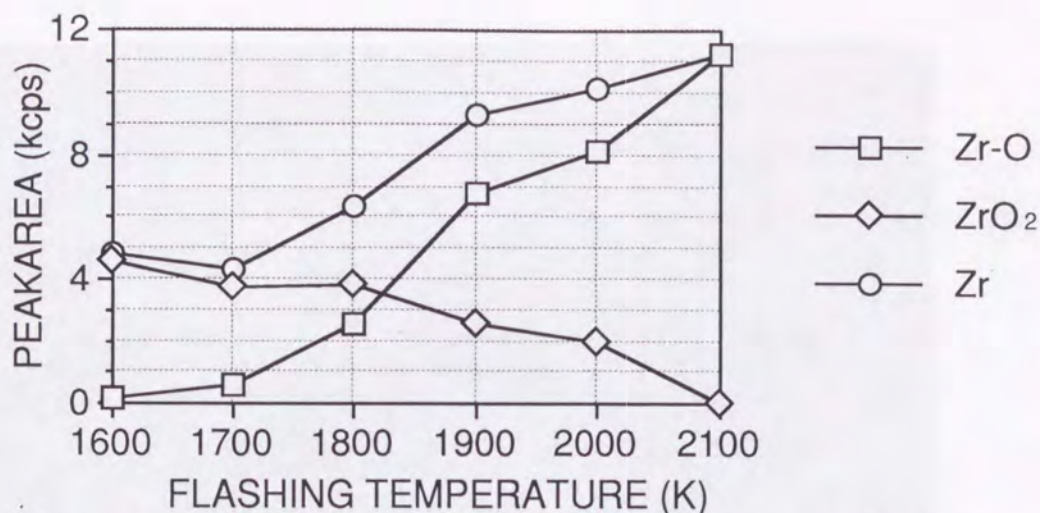


図3-11 ピーク分離により求めた、二酸化ジルコニウムとZr-O複合体強度変化のフラッシング温度依存性.

### 3-3-4 超高真空中フラッシングによる表面構造変化

表面構造においても、フラッシング温度が上がるにつれて、表面構造が変化してゆく様子が観察された。超高真空中フラッシングによるLEEDパターン変化を図3-12に示す。

1600 Kでフラッシング後、酸素加熱中にみられたものと同じ $p(2 \times 1)$ パターンが観察された(図3-12(a))。このパターンにおいて、個々のスポットは酸素中加熱時に観察されたものと比べてより明瞭に現れている。このパターンは1700 Kでのフラッシング後にも観察された(図3-12(b))。1800 Kでフラッシングを行ったところ、バックグラウンド強度が増加し、 $p(2 \times 1)$ の超格子スポットパターンは全体的に不明瞭なものへと変化した(図3-12(c))。タングステン(100)の下地のスポットははっきりと観察されるが、超格子スポットは広がって不明瞭になった。1900 Kのフラッシング後のLEEDパターンにおいて再び $p(2 \times 1)$ パターンが現れている(図3-12(d))。2000 Kのフラッシング後においては、個々の超格子スポットは不明瞭なものの、それまでと全く違ったパターンの兆候が現れている(図3-12(e))。2100 Kのフラッシング後、これらの超格子スポットがはっきりと現れ、 $c(4 \times 2)+c(2 \times 4)$ の超格子スポットパターンを形成した(図3-12(f))。

この観察から、表面構造に関しては1800~1900 Kのフラッシング温度で表面構造に大きな変化が現れていることが推定される。 $p(2 \times 1)$ から $c(4 \times 2)+c(2 \times 4)$ パターンへの変化は、表面構造が実空間では短周期から長周期へと変化していることを示している。



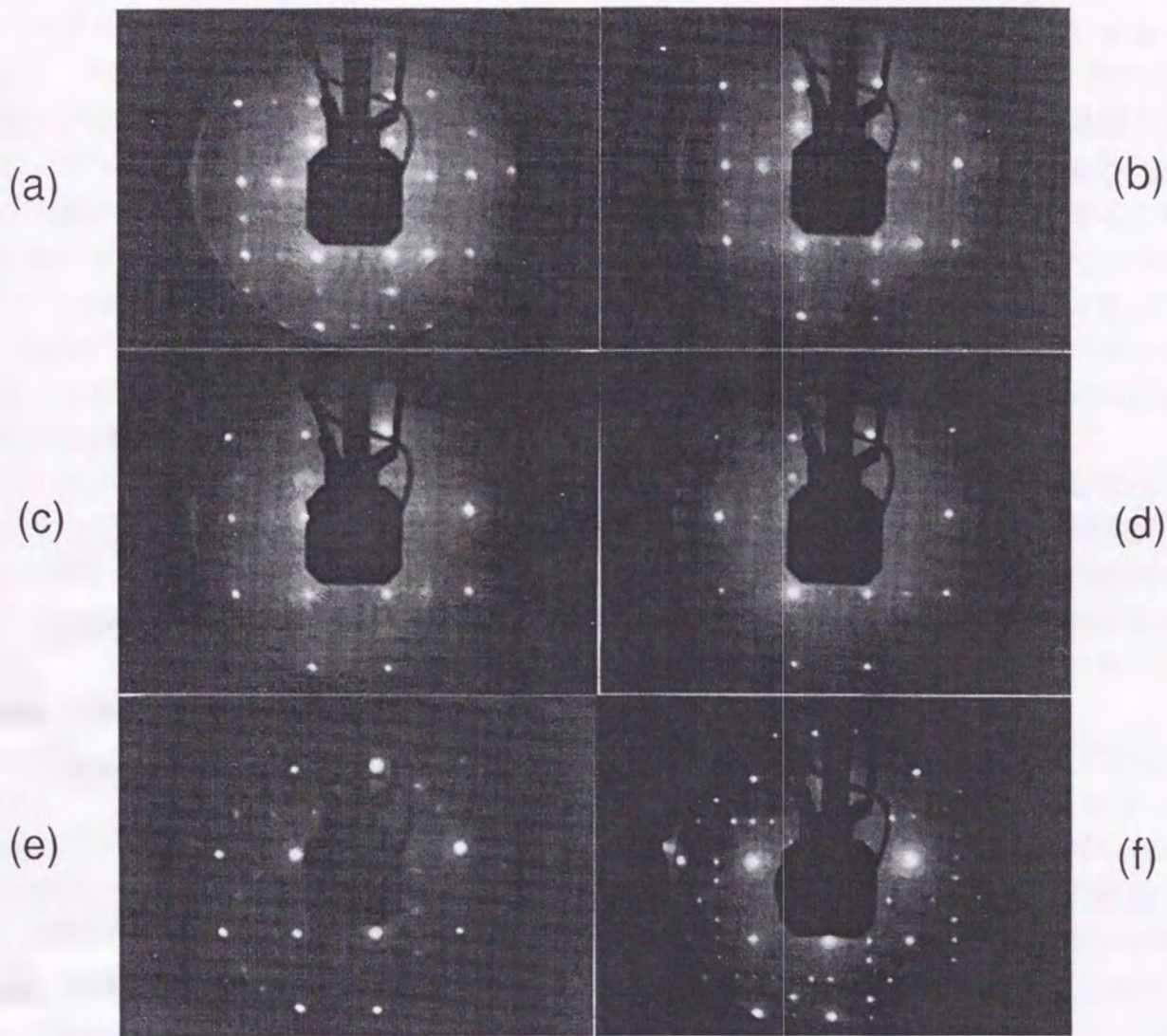


図3-12 超高真空中フラッシングによるLEEDパターンの変化

- (a) フラッシング温度1600 K,  $V_{BE}=131$  eV; (b) フラッシング温度1700 K,  $V_{BE}=127$  eV;  
 (c) フラッシング温度1800 K,  $V_{BE}=123$  eV; (d) フラッシング温度1900 K,  $V_{BE}=126$  eV;  
 (e) フラッシング温度2000 K,  $V_{BE}=120$  eV; (f) フラッシング温度2100 K,  $V_{BE}=119$  eV.

\*フラッシング時間は各10秒間;  $V_{BE}$ : 入射電子線のエネルギー.

### 3-3-5 考察

ジルコニウム濃度が増加してゆくにも関わらず酸素濃度が減少している事実は次の二つの可能性によって説明され得る. 一つは, 二酸化ジルコニウムがフラッシング温度の上昇により分解し, 余分な酸素が放出された場合である. これは, Zr-3dのピークのシフトによりジルコニウムがより低次の酸化物へ移行してゆく事実と一致する. もう一つは, 酸素中加熱により形成された酸化タンゲステンがフラッシングにより脱離する場合である. これはDanielson and Swansonにより提唱された機構であることを前に述べた. 彼らは, 超高



真空中でのフラッシングにより表面を覆っていた酸化タングステンの脱離が起こり、これがバルク内に拡散したジルコニウムを再び表面へ偏析させる役割の一端を担っているとした[24]。本実験では酸化タングステンの形成を示すスペクトルの変化はみられず、そのため酸化タングステンの存在は確認できなかった。しかしながら、本実験では下地基板がタングステンであり、XPSが表面から数原子層の範囲を分析していることを考慮すると、バルク内部からの信号強度は、最表面からの信号強度よりも大きくなってしまふ。そのため、仮に酸化タングステンが表面近傍にごくわずかしかな存在しないとすると、そこからの光電子はバルクからの光電子にかくれて見えなくなっている可能性がある。この問題を解決するために、角度依存性測定法<sup>註</sup>を用いてXPS分析を行った。これについては後章で述べる。いずれにせよ、ジルコニウムと酸素の結合状態が変化して酸素の脱離が起こり、これが酸素濃度の減少の一因であると考えられる。

ジルコニウム濃度と仕事関数の相関を調べてみると、ジルコニウム濃度が高くなるにつれ、またジルコニウムと酸素の結合状態が変化するにつれて仕事関数が低下する傾向がみられたが、それらの変化の割合は必ずしも一致していない。このことは、酸素中加熱時においてXPSにおける変化と仕事関数の変化が良い一致を示していたこととは対照的である。このことは、Zr-O複合体の濃度増加と仕事関数の減少には相関関係はあるものの、単にZr-O複合体の濃度増加が仕事関数減少の原因ではないことを示している。

超高真空中フラッシングにおいてLEEDで観察された変化は、やはり仕事関数、化学組成および化学結合状態と相関が見られる。仕事関数変化において、LEEDパターンでは、2000 Kのフラッシング後にこれまでと全く違った表面構造が現れる兆候が見られているが、仕事関数ではこのとき大きな減少がみられた。XPS分析で得られた表面組成変化の結果では、ジルコニウム濃度はフラッシング温度が上昇するにつれ一定の割合で上昇していたが、この傾向は仕事関数の変化の挙動と一致していなかった。LEEDパターンの変化と比較すると、 $c(4 \times 2)$ パターンが現れ始めると同時に大きな仕事関数の減少がみられた。また、本研究において $c(4 \times 2)$ パターンは極めて再現性よく観察された。

XPSの分析によれば、表面においてジルコニウムと酸素は明らかに結合状態が変化しており、 $p(2 \times 1)$ パターンが観察される表面と $c(4 \times 2)$ パターンが観察される表面では、超格子パターン形成に寄与する吸着物の状態が異なっていると考えられる。実際、LEEDパターンにおいて観察された $p(2 \times 1)$ から $c(4 \times 2)$ 構造への変化は、実空間では短周期構造から長周期構造へと推移していることを意味しており、吸着種が一種類だけの単純な吸着系では被覆率が減少していることに相当する。しかしながら、超格子構造の形成に寄与していると考えられるジルコニウム濃度は、フラッシング温度が上昇するにつれ高くなっており、LEEDパターンの変化により示唆される被覆率の減少に対応していない。このことから、LEEDパターンにおいて観察される表面構造の変化は、吸着種の化学結合状態の変化も含んだ、複雑なものであると考えられる。

これらのLEEDパターンを比較すると、2100 Kのフラッシング後に観察された $c(4 \times 2)$ パターンでは、個々のスポットが極めてシャープでしかもバックグラウンド強度が弱いのに対し、他のスポットではパターンに散漫さが残り、またバックグラウンドも強くなっている

<sup>註</sup> 詳細は第4章および付録参照。



ことが分かる。図3-12(f)にみられる、 $c(4 \times 2)$ パターンの明瞭さは、表面構造が極めて規則正しいことを示している。これに対し、他のパターンでは規則正しい構造を取っていることを示唆しているものの、その中に多少の乱れがあることを示している。また、フラッシング温度が1800~1900 Kにかけてスポットパターンが不明瞭になっているが、この領域はXPSによる結果において表面組成、化学結合状態の両方において過渡的な状態であることが示されており、これらが表面構造に反映されているものと考えられる。

二次電子分布の変化に着目すると、酸素中加熱の場合とくらべ、微分ピークのシフトの挙動は一様で、フラッシング温度の上昇に伴い徐々にシフトしてゆく様子が観察された。またフラッシング温度1900 Kでピーク形状に大きな変化が見られ、複数のピークが重なり合っている様子が見られる。このとき、XPS、LEEDの両者において、表面状態が過渡的な変化をしていることが示された。3-2-5の考察で述べたように、表面状態がある状態から他の状態へと変化している途中過程の状態では、表面に仕事関数が高いところと低いところが現れており、その結果二次電子分布の微分ピークが複数現れるような構造になる。すなわち、二次電子分布の立ち上がり位置が見かけ上複数存在するような状態になっていると考えられる。このように、仕事関数が低下する過程において、Zr-O複合体の濃度が高くなるにつれて仕事関数の低い部分が現れ、これが徐々に広がることにより仕事関数が減少してゆくと考えられる。

### 3-4 超高真空中でのフラッシング時間依存性

#### 3-4-1 実験概要

前述の結果から、タンゲステン(100)表面にジルコニウムを蒸着させた後、酸素雰囲気中で加熱し、さらに超高真空中でフラッシング温度を徐々に上昇させて行くと、その温度に応じて表面のZr-O複合体の濃度が増加して行くことが確認された。その結果によれば、2100 Kの温度で10秒間フラッシングを行ったときにZr-O複合体の濃度が最大となるものの、それ以下のフラッシング温度においてもZr-O複合体が形成されていることが確認された。事実、実用化されているZrO/W(100)陰極の酸素処理温度は最高で1800 K程度であり、この程度の温度でZrO/W(100)表面が形成されていることが明らかになっている。そのため、ZrO/W(100)表面形成過程は、単に超高真空中でのフラッシング温度だけでなく、フラッシング時間にも依存していることが予想される。そこで、本実験では、超高真空中において2100 K以下の温度でフラッシング<sup>註</sup>を行った場合において、加熱時間が経過することによりどのようにZrO/W(100)表面が形成されて行くかについて調査した。

#### 3-4-2 実験手順

タンゲステン(100)表面を清浄化し、約3原子層のジルコニウムを蒸着後、 $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素雰囲気中で加熱温度1500 Kで2分間の加熱を行った後、超高真空中でフ

<sup>註</sup> 前章では、フラッシングは比較的高温で短時間の加熱と定義した。本節では、場合によってはこの定義には当てはまらない場合もあるが、便宜上超高真空中における加熱をフラッシングと呼ぶことにする。



ラッシングを行った。フラッシング温度には、1300 Kと1800 Kの二つの異なる温度を設定し、それぞれの温度で適当な時間間隔でフラッシングを繰り返した。そしてフラッシング時間の経過による表面組成の変化を調べた。

### 3-4-3 実験結果

図3-13は1300 Kでフラッシングを行ったときのXPSスペクトルの変化である。ジルコニウムについては、フラッシング時間の経過によりピーク強度に若干の変化はみられる

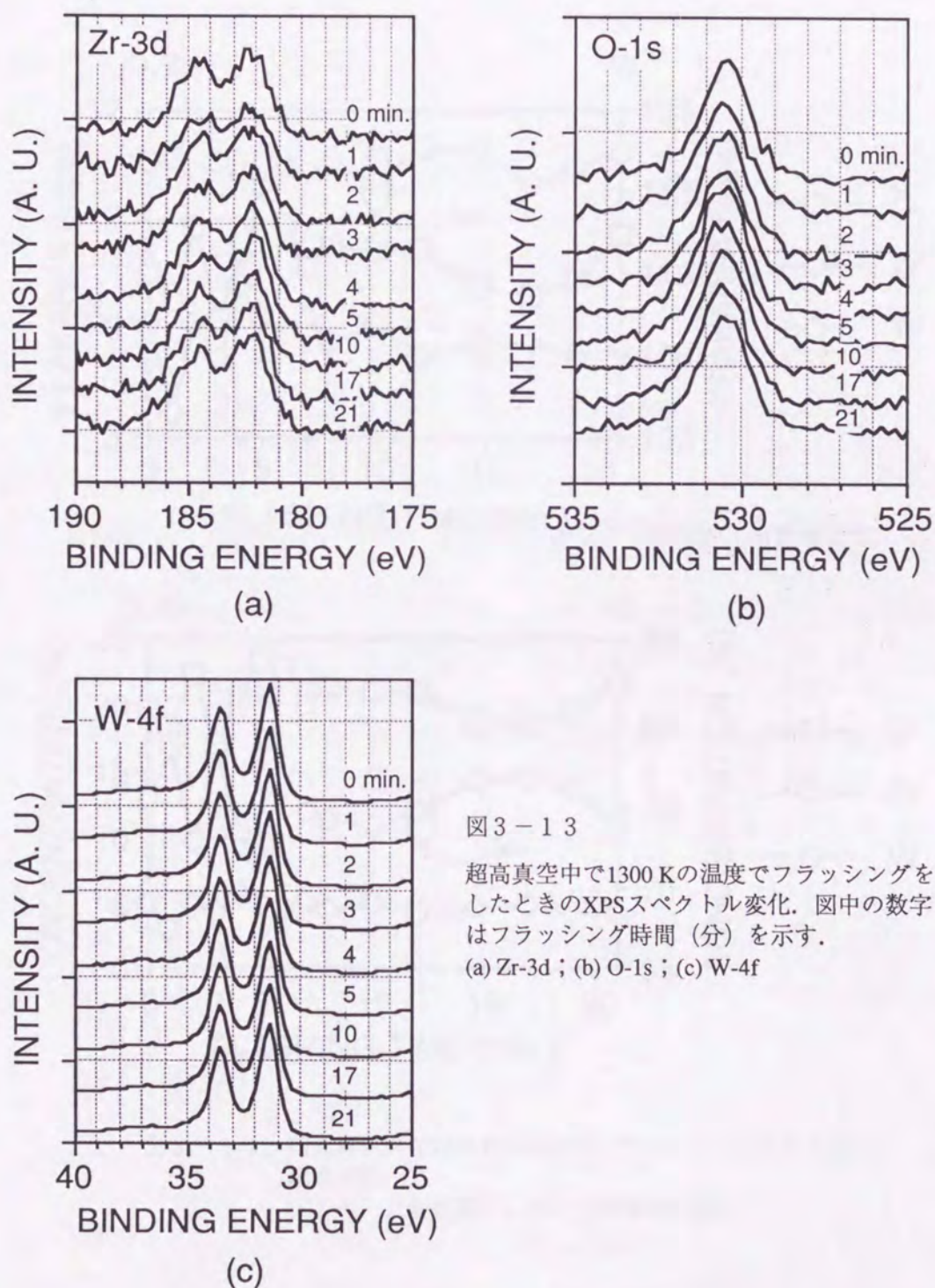


図3-13

超高真空中で1300 Kの温度でフラッシングをしたときのXPSスペクトル変化。図中の数字はフラッシング時間(分)を示す。

(a) Zr-3d; (b) O-1s; (c) W-4f



ものの、ピークシフトなどの著しい変化はみられなかった。また、酸素やタングステンのスペクトルについても同様であった。

ピーク面積から求めた表面濃度変化について、図3-14に示す。最初の5分間の間に、濃度の増減がみられるが、それ以後はほぼ一定の濃度で、特にジルコニウムについては大きな変化がみられなかった。合計21分間のフラッシングを行ってもジルコニウムのスペクトルにピークシフトはみられず、この程度の温度でのフラッシングではZr-O複合体の形成はほとんど起こらないと考えられる。

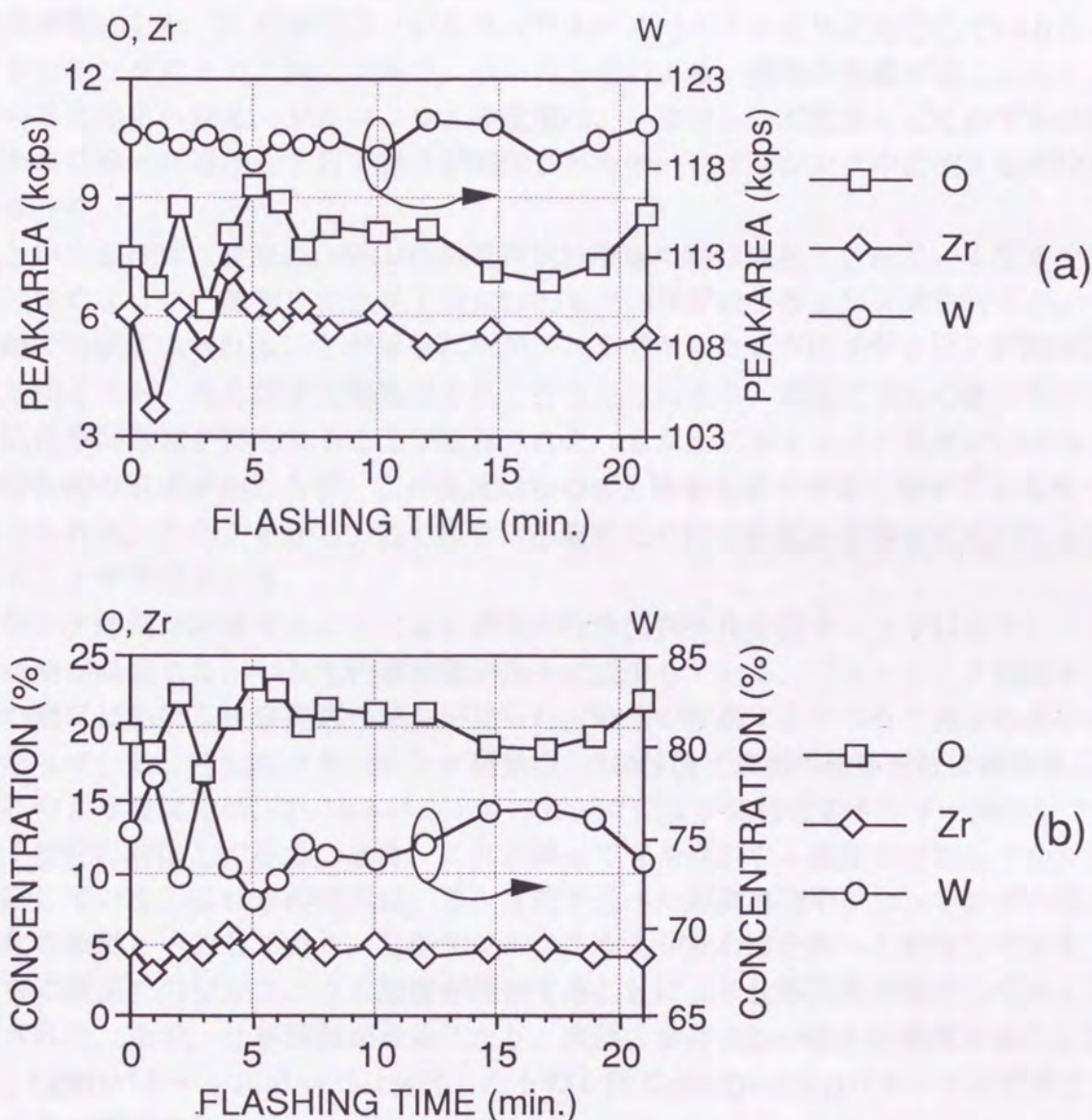


図3-14 超高真空中で1300 Kの温度でフラッシングをしたときの組成変化。  
(a): ピーク面積変化, (b): 表面濃度変化。



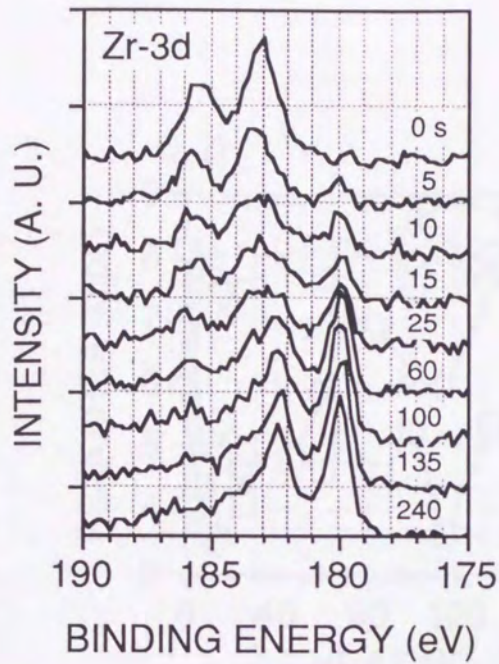
図3-15に、1800 Kでフラッシングを行ったときのXPSスペクトル変化を示す。ジルコニウムのスペクトルにおいては、酸素中加熱開始直後に低結合エネルギー側へのピークシフトが起こり、フラッシング時間が経過するにつれてピークがシフトして行く様子が明瞭に観察された。240秒間のフラッシングで、ピーク位置は182.4 eV ( $3d_{3/2}$ )および180.0 eV ( $3d_{5/2}$ )の位置へほぼ完全にシフトした。この結果から、フラッシング開始から240秒後で表面にZr-O複合体層が形成されたと考えられる。タングステンには大きなスペクトルの変化は観察されなかったが、酸素については若干高結合エネルギー側にシフトすることが確認された。フラッシングによる表面濃度の変化について図3-16に示す。酸素中加熱直後の状態から5秒間のフラッシングを行うと、酸素濃度が急激に減少し、代わりにタングステン濃度が増加した。この変化は、ジルコニウムのスペクトル変化に対応していることから、フラッシングによる二酸化ジルコニウムの分解により、酸素の脱離が起こったことを示していると考えられる。ジルコニウムの濃度は、フラッシング直後にごくわずかの量が減少した後に徐々に増加して行く様子が観察されたが、フラッシング中に大きな変化はみられなかった。

1800 Kという温度は、従来ZrO/W(100)熱電界放射陰極の動作温度とされている温度である。前に述べたように、酸素中加熱終了後に2100 Kで10秒間のフラッシングを行うと、ZrO/W(100)表面が形成されることが示されたが、ここで示したようにフラッシング温度が2100 Kより低くても、ある程度加熱処理を長く行うことにより、表面にはZr-O複合体が形成され、低仕事関数面が得られることが確認された。また、フラッシング温度が1300 Kでは、Zr-O複合体の形成が起こらず、この温度はZr-O複合体を生成させるに低すぎる温度であると考えられる。このことから、Zr-O複合体形成のためには最低限必要な活性化エネルギーがあることが予想される。

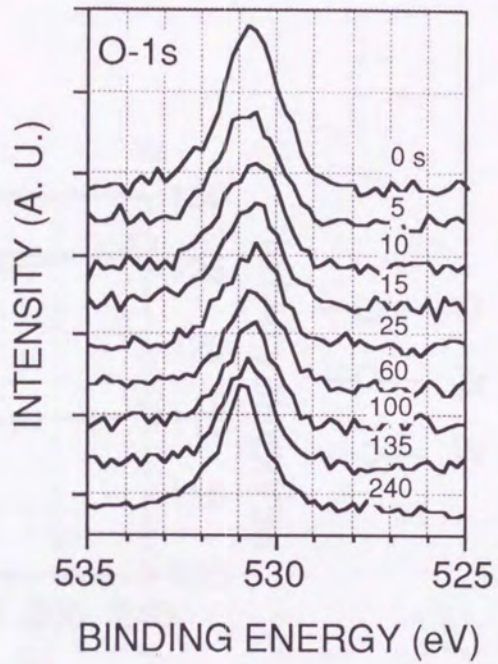
フラッシング時間が経過することによる表面の仕事関数変化を図3-17に示す。フラッシング時間が経過するにつれて仕事関数が徐々に減少している。フラッシング開始から数十秒間の間に急峻な仕事関数の減少が見られ、時間が経過するにつれて減少の速度が緩やかになっている。そしてフラッシング開始から240秒後に表面の仕事関数は最低値となった。このような変化は、Zr-3dスペクトルのピーク位置が低結合エネルギー側へシフトしてゆく変化に対応している。また、これに伴ってジルコニウム濃度が増加してゆく変化にも対応している。これらの傾向は、3-3節で述べた超高真空中フラッシングの温度による変化の挙動と一致しており、二酸化ジルコニウムがZr-O複合体へと変化してゆき、それとともに表面でのジルコニウム濃度が増加することにより仕事関数が減少してゆくことが確認された。なお、仕事関数が最低になり、表面におけるZr-O複合体濃度が最大となったとき、LEEDパターンにおいては前述したものと同一 $c(4 \times 2) + c(2 \times 4)$ パターンが形成されていることが確認された。

このように、フラッシング温度を一定にしても、フラッシング時間が経過するにつれてZrO/W(100)表面の形成が徐々に進んでゆくことが確認された。この表面は、2100 Kの温度においては10秒間で形成されることから、フラッシング温度が上昇するにつれて、ZrO/W(100)表面が形成されるまでの時間は短くなることが予想される。

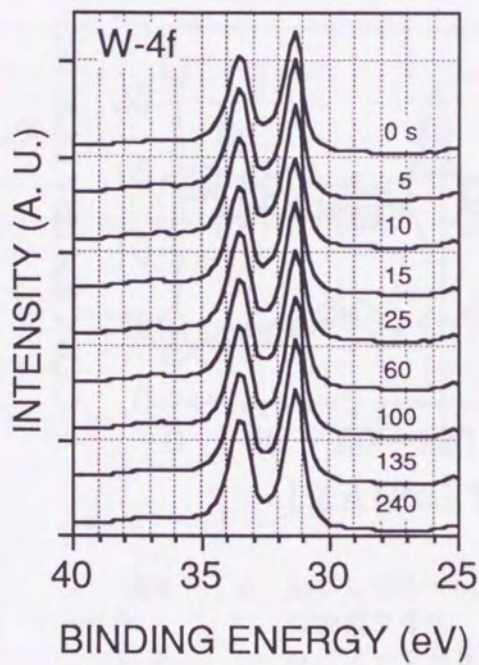




(a)



(b)



(c)

図 3 - 1 5

超高真空中で1800 Kの温度でフラッシングをしたときのXPSスペクトル変化. 図中の数字はフラッシング時間 (秒) を示す.

(a) Zr-3d, (b) O-1s, (c) W-4f



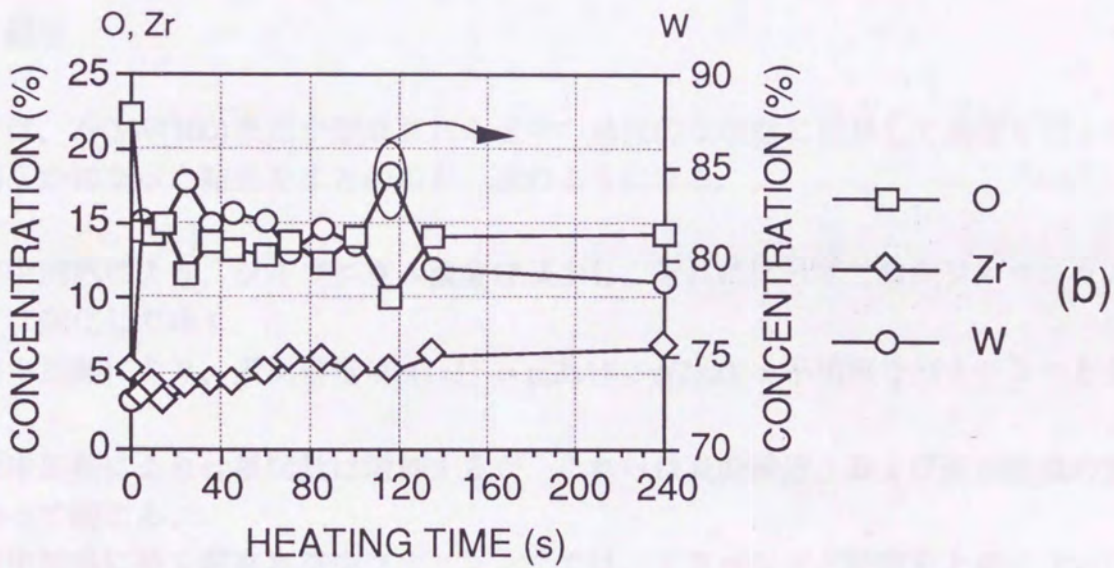
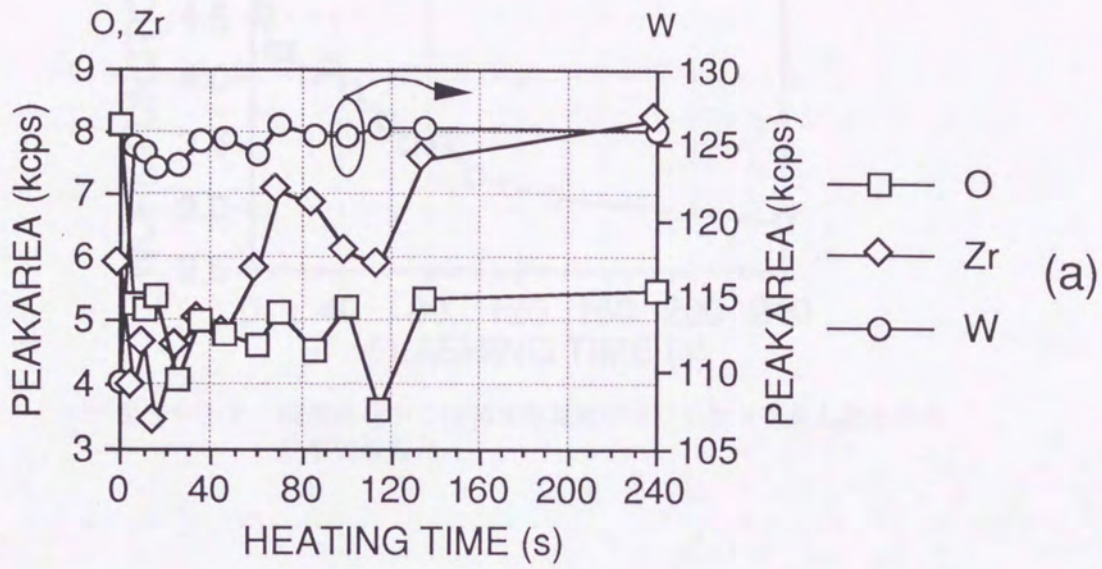


図3-16 超高真空中で1800 Kの温度でフラッシングをしたときの表面組成変化.  
 (a): ピーク面積変化, (b): 表面濃度変化.



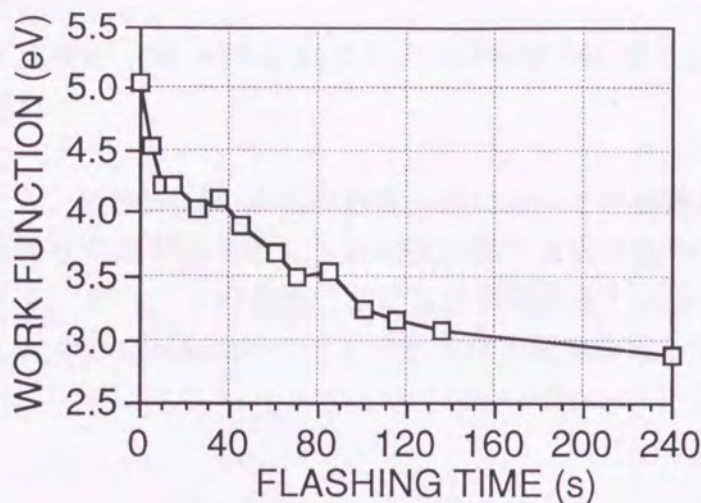


図3-17 超高真空中で1800 Kの温度でフラッシングをしたときの仕事関数変化.

### 3-5 結言

本章では、ZrO/W(100)表面が形成される途中の過渡的な状態に注目して調査を行った。ここで明らかになった結果をまとめると、次のようになる。

1. 酸素中加熱により、ジルコニウム濃度は減少し、それに伴って二酸化ジルコニウムに徐々に変化してゆく。
2. 酸素中加熱により、表面構造は $p(1 \times 1) \rightarrow p(2 \times 1) \rightarrow p(2 \times 2) \rightarrow$ 不明瞭なパターンへと変化する。
3. 酸素中加熱により仕事関数は増加するが、これらは表面構造、および表面組成の変化に伴って起こる。
4. 酸素中加熱に続く超高真空中フラッシングでは、フラッシング温度を上昇させるにつれジルコニウム濃度が単調に増加する。また、ジルコニウムは二酸化ジルコニウムからZr-O複合体へと変化してゆき、2100 Kのフラッシングにより二酸化ジルコニウムは完全にZr-O複合体へと変化する。
5. 表面構造はフラッシング温度が上昇するにつれ、 $p(2 \times 1) \rightarrow$ 不明瞭 $\rightarrow c(4 \times 2)$ パターンへと変化する。
6. 仕事関数はジルコニウム濃度が増加するにつれ、またZr-O複合体濃度が増加するにつれ減少する。ただし、その変化の割合は必ずしも一致しておらず、LEEDパターンにおいて $c(4 \times 2)$ パターンが形成されたときに仕事関数は最低値を取る。
7. 二次電子エネルギー分布の測定結果から、表面における仕事関数変化は、はじめは仕事関数が表面において一様な状態であったものが、酸素処理が進むにつれて表面に仕事関数が異なる部分が形成され、これが徐々に広がってゆき、最終的に仕事関数が異



なる表面が形成される。

8. フラッシング温度が一定 (=1800 K)でも, 加熱時間が経過するにつれてZrO/W(100)表面の形成が進む。

これらの結果より, ZrO/W(100)表面の形成過程において表面構造, 表面組成の両方において複雑な変化を伴うことが示された。Zr-O複合体の形成は極めて複雑な過程を経て起こることが予想される。また, この表面における仕事関数低下は単にZr-O複合体の濃度が増加するだけでなく, それが $c(4 \times 2)$ パターンで示される配列を取ったときに起こることが明らかにされた。



## 第4章 ZrO/W(100)表面の深さ方向分析

### 4-1 緒言

これまでの結果から、ZrO/W(100)表面の形成過程において、ジルコニウムのバルク内への拡散、さらに表面への偏析が起こっていることが示唆された。ここでは、ジルコニウムがどのような形でバルク内へ体積拡散し、バルク内で存在しているか、さらにどのような形で再び表面へ偏析するかについて調べるため、ZrO/W(100)表面の形成過程の表面について深さ方向分析を試みた。本研究では、この目的のために、Arイオンスパッタリングと角度依存性測定法という、二つの異なる方法を用いて調査した。

Arイオンスパッタリングは表面をArイオンでエッチングしながらXPS分析し、深さ方向について組成分析する破壊的手法である。これにより、比較的表面から深い位置における組成分析を試みた。また、角度依存性測定法は、試料を傾けながらXPS分析を行う方法で、表面の垂直方向に対し斜めの位置から脱出する光電子をとらえることにより相対的に浅い位置における組成分析を行う方法である。この方法は非破壊的方法であり、比較的表面から浅い位置における組成分布を知ることができる。これらの方法により、ZrO/W(100)表面形成過程におけるジルコニウムの体積拡散過程について検討を行った。また、角度依存性測定法により表面から数原子層の組成分析を試み、ZrO/W(100)表面形成過程において明らかになっていなかった、タングステンの酸化状態についても検討を行った。

### 4-2 Arイオンエッチングによる深さ方向分析

#### 4-2-1 概略

ZrO/W(100)表面の形成過程において、従来はZr-O複合体が酸素中加熱により形成されてタングステンのバルク内に体積拡散し、これが超高真空中でのフラッシングにより再び析出すると考えられていた。過去に行われた研究によれば、酸素中加熱後のタングステン内部において、相当深いところからもジルコニウムが検出されることが、オージェ電子分光を用いた深さ方向分析の結果から示されている[24]。このことは、酸素中加熱によりジルコニウムがバルク内部に拡散してゆくことの証拠であると考えられている。しかしながら、XPSでの分析結果からは酸素中加熱後とそれに続く超高真空中フラッシング後では、表面におけるジルコニウムの酸化状態は明らかに異なっていることが示された。そのため、酸素中で加熱することにより、表面に存在していたジルコニウムが酸素とどのような化学結合状態を取りながらバルク内に拡散して行くか、これがどのような形態でバルク内に存在するか、さらにこれがどのような形で表面に析出して行くかと言ったことについて新たに検証する必要がある。そのためには、単に表面だけでなく、バルク内部においてジルコニ



ウムがどのような結合状態で存在しているかを調べる必要がある。そこで、本実験ではArイオンエッチングしながらXPS分析を行い、ZrO/W(100)表面が形成される過程、ならびに形成された状態における表面について深さ方向分析を行うことにより、ジルコニウムの体積拡散過程および表面偏析過程におけるジルコニウムの挙動の解明を試みた。

#### 4-2-2 実験装置

本実験で用いた装置は、基本的には先に述べたXPS分析装置に、Arイオン銃を組み合わせたもので、用いたイオン銃はアルバック・ファイ社製USG-5型差圧式イオン銃である。これによりイオンスパッタを行いながら、同時にXPS分析を行うことが可能である。

Arイオンの照射は、表4-1に示すような条件により行った。スパッタ率を低く押さえるため、ラスタースキャンにより $4 \times 4 \text{ mm}^2$ の範囲でスパッタを行った。スパッタ率はスパッタイオンのエネルギー、イオン電流、照射面積、導入アルゴン圧力などのパラメーターをもとにおよそ $100 \text{ \AA}/\text{min}$ と見積もられた。イオンスパッタとXPS分析は交互に行い、分析中はスパッタを中断した。また、これらの実験は $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  ( $2.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ )のアルゴンガス雰囲気中で行われた。

表4-1 Arスパッタ条件

加速電圧	: 3kV
ラスター範囲	: $4 \times 4 \text{ mm}^2$
Arガス導入圧	: $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$
ビーム入射角	: $45^\circ$

#### 4-2-3 実験手順

前述した手順により酸素処理を行い、ジルコニウムを約3原子層蒸着したタングステン(100)単結晶表面について、(1)酸素中加熱(酸素導入圧 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ , 加熱温度1500 K, 加熱時間2分間), (2)超高真空中で1800 Kのフラッシング(フラッシング時間10秒間), (3)超高真空中で2100 Kのフラッシング(フラッシング時間10秒間)のそれぞれの処理を行った後に表面をArイオンによりスパッタエッチングし、深さ方向の組成分布をXPSにより調べた。(1)の処理は酸素中加熱によるジルコニウムの体積拡散の様子を調べるため、(2)の処理は酸素中加熱終了後からフラッシングにより起こるジルコニウムの偏析の過渡的状态におけるジルコニウムの深さ方向分布を調べるため、(3)はZrO/W(100)表面が完全に形成された状態における深さ方向分布を調べるために行った。

#### 4-2-4 酸素中加熱後の表面の深さ方向分析

酸素中加熱を終了した直後の表面において深さ方向分析を行ったときに得られた、ジルコニウムと酸素のスペクトル変化を図4-1(a), (b)に、濃度変化を図4-2に示



す。ジルコニウムのスペクトルの変化に注目すると、スパッタ時間が経過するにつれてジルコニウムが少しずつ減少してゆく様子が観察されたが、合計2000秒間のスパッタを行っても、ジルコニウムが検出された(図4-1(a))。また、酸素についてはスパッタ開始後500秒間に大きな減少がみられるが、それ以後はジルコニウムと同様少しずつしか減少せず、2000秒のスパッタ後においても検出された。

一方、Zr-3dスペクトルのピーク位置に注目すると、チャージアップによるものと思われるピークシフトはみられたものの、化学結合状態の変化を示唆するような著しいピークシフトは観察されなかった。ジルコニウムの量が減少するとともにピークの形状が不明瞭になって行くが、ピークの存在は確認でき、またピークシフトも明らかに起こっていないことも確認された。O-1sスペクトルのピーク位置については、スパッタによりわずかに高結合エネルギー側へのピークシフトがみられた。

なお、ここには示していないが、W-4fスペクトルにはピーク面積の増加がみられるものの、ピーク位置には変化はみられなかった。

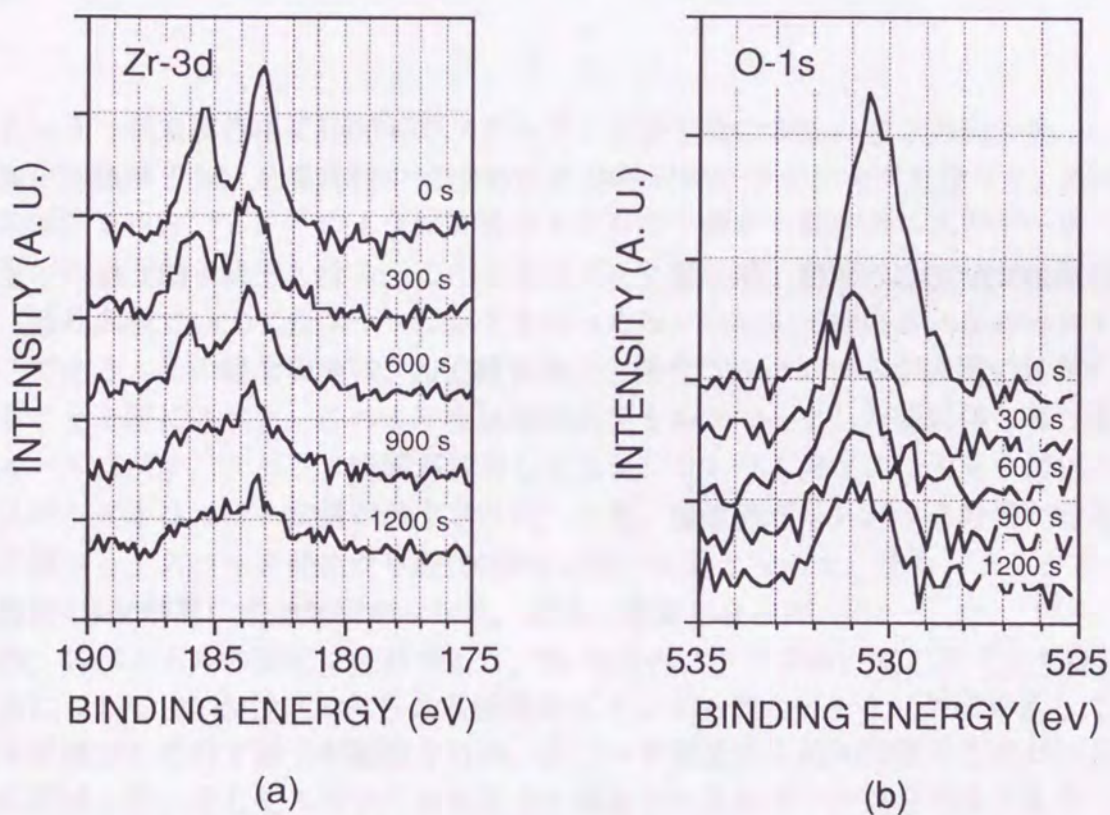


図4-1 酸素中加熱処理を行った後の表面をArスパッタしたときのZr-3d及びO-1sスペクトルの変化。  
 (a): Zr-3dスペクトル  
 (b): O-1sスペクトル



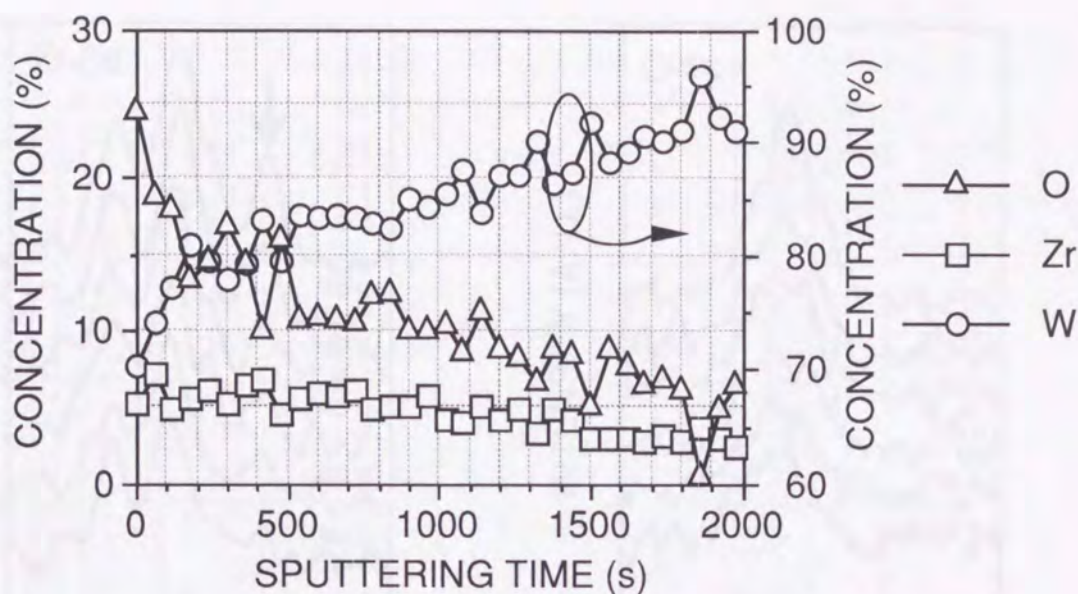


図4-2 酸素中加熱を行った後の表面の深さ方向分析結果.

#### 4-2-5 超高真空中で1800 Kのフラッシング終了後の表面の深さ方向分析

酸素中加熱終了後、超高真空中で1800 Kで10秒間のフラッシングを行うと、Zr-3dスペクトルは図4-3 (a) <sup>註</sup>のように高結合エネルギー側から低結合エネルギー側へシフトする途中の過渡的な状態となる。このときのピーク形状は、前節のZrO/W(100)表面の形成過程（超高真空中で1800 Kのフラッシングを行った後）において観察されたスペクトルとほぼ同じである。このような表面は、Zr-O複合体と二酸化ジルコニウムが表面に混在する状態であることを既に述べた。このような状態の表面をArスパッタした時に得られた濃度変化を図4-4に示す。スパッタ時間が経過してもジルコニウム濃度には大きな変化はみられず、スパッタ中はほぼ一定量が検出された。一方、酸素濃度はスパッタ時間が経過するにつれて減少し、スパッタ開始から約100秒でほぼ一定量となった。また、タングステン濃度は最初の100秒間に増加傾向がみられ、以後一定量となった。

一方、スペクトルの変化に注目すると、Zr-3dスペクトルにおいて、スパッタ時間が経過するにつれて180 eV付近に見られる低結合エネルギー側のピーク（矢印で示してある）が徐々に減少して行く様子が観察された。スパッタ開始から約90秒後でこのピークはほぼ完全に消滅した。そしてスペクトルは完全に高結合エネルギーの成分のみとなり、この位置で完全に二酸化ジルコニウムのみが存在する状態になったと考えられる。タングステンのW-4fスペクトルについては、ピークシフトは確認されなかった。

<sup>註</sup> このスペクトルは、信号強度が弱くノイズの影響が大きいため、スムージング処理をして表示してある。



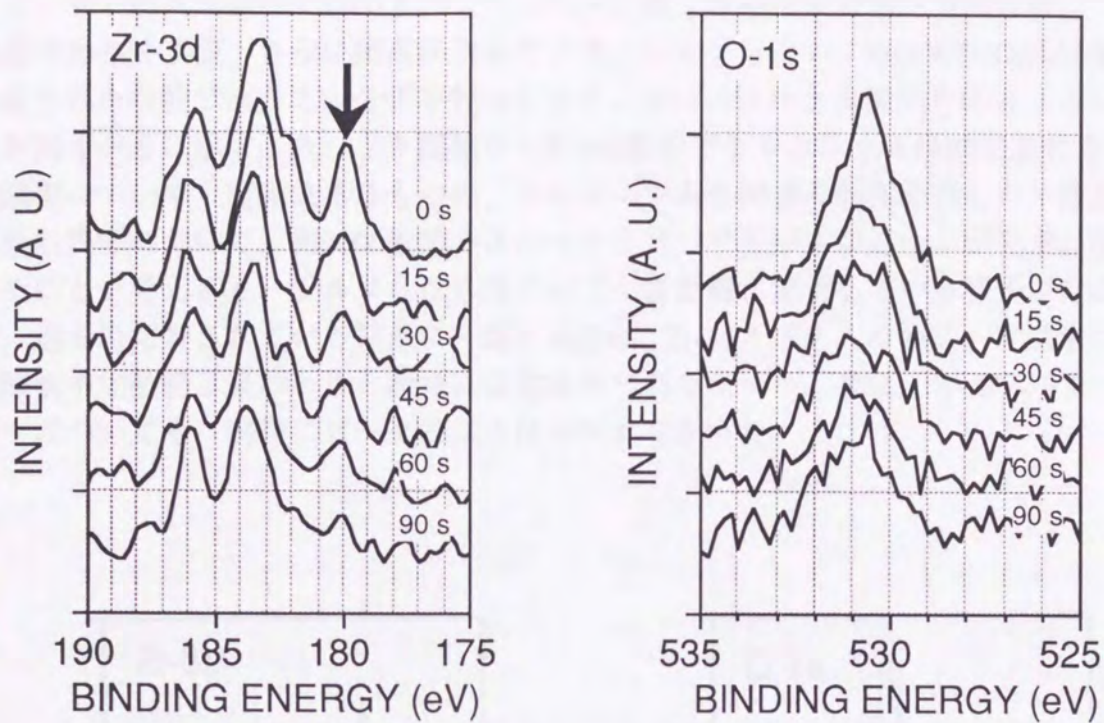


図4-3 酸素中加熱後、超高真空中で1800 Kのフラッシングを行った後の表面をArスパッタしたときのZr-3d及びO-1sスペクトルの変化。

(a): Zr-3dスペクトル

(b): O-1sスペクトル

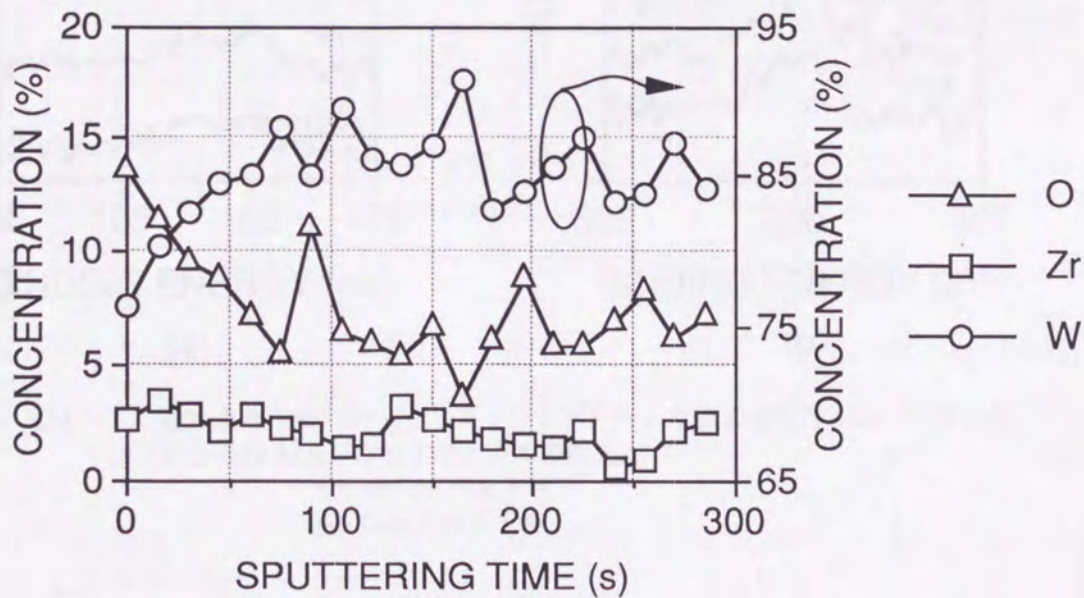


図4-4 酸素中加熱後、超高真空中で1800 Kでフラッシングを行った後の表面の深さ方向分析結果。



#### 4-2-6 超高真空中で2100 Kのフラッシング終了後の表面の深さ方向分析

酸素中加熱終了後、さらに超高真空中でフラッシングを行い、ZrO/W(100)低仕事関数面が形成された状態で深さ方向分析を行ったときのXPSスペクトル変化を図4-5に、濃度変化を図4-6に示す。スパッタ開始から約400秒後でジルコニウムは検出されなくなった。酸素についても変動はあるものの、ジルコニウムと同様の傾向を示した。酸素中加熱終了後の表面において、約2000秒間のスパッタを行ってもジルコニウムが完全に消滅しなかったことを考えると、ジルコニウム原子はごく表面層に偏析している様子が分かる。これは、過去に報告されている結果に一致する[24]。Zr-3dスペクトルのピーク位置についても、酸素中加熱終了後のときと同様に変化はみられなかった。また、W-4fスペクトルのピークについても、同様にピークシフトはみられなかった。

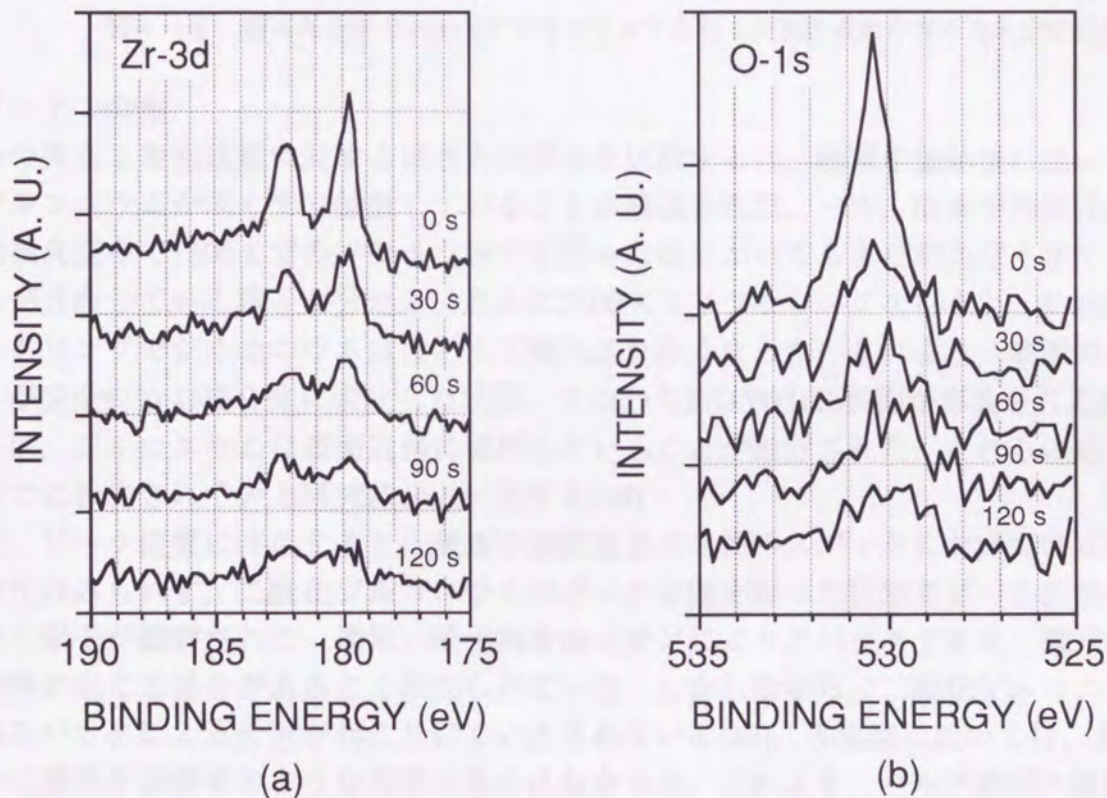


図4-5 超高真空中で2100 Kでフラッシングを行った後の表面をArスパッタしたときのZr-3d及びO-1sスペクトルの変化。

- (a): Zr-3dスペクトル
- (b): O-1sスペクトル



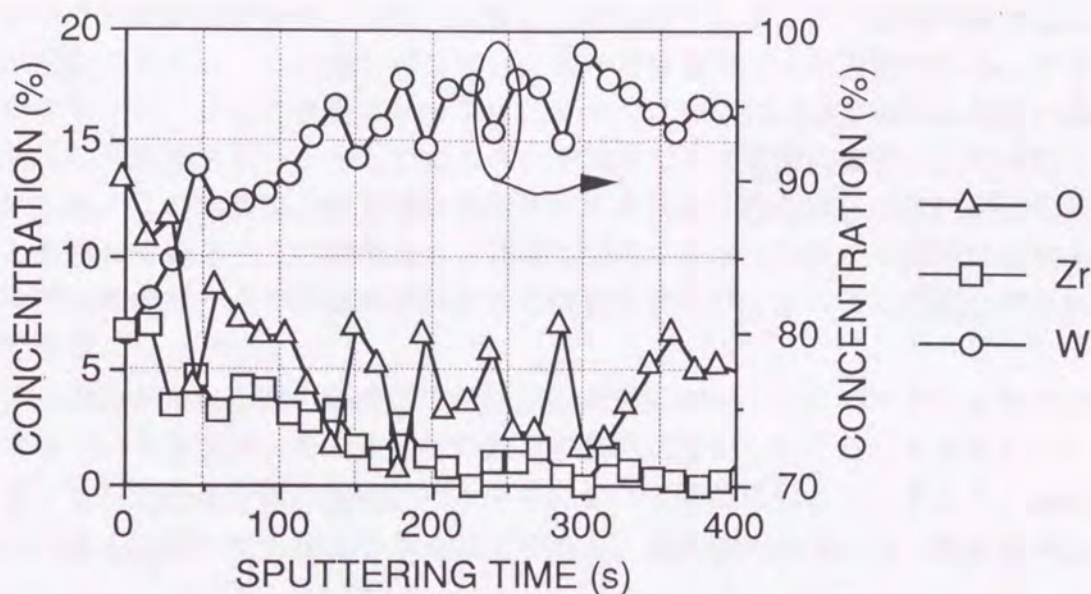


図4-6 超高真空中で2100 Kでフラッシングを行った後の表面の深さ方向分析結果.

#### 4-2-7 考察

3つの異なる表面状態に対する深さ方向分布を比較すると、酸素中加熱後においてもジルコニウムが深くまで拡散していることが確認された。一方、酸素中加熱後の状態から超高真空中で1800 Kでのフラッシングを行った後においてもまだ相当深くまでジルコニウムが分布している様子が分かる。さらに2100 Kでフラッシングを行うと、約200秒のスパッタリングでジルコニウムはほとんど検出されなくなった。これより、表面のジルコニウムが完全にZr-O複合体に変化した状態、すなわちZrO/W(100)表面が形成された状態においては、ジルコニウムは表面近傍に偏析していることが確認された。これらの結果は、これまでに報告されている研究結果と一致する[24]。

一方、ピーク位置に注目すると、酸素中加熱直後の表面のスパッタにおいてはピーク位置の変化はみられず、二酸化ジルコニウムのピーク位置を保った状態でピーク面積が減少して行く様子が観察された。通常、酸化物をArイオンによりスパッタすると、還元作用により分解が起こる場合があることが知られている。しかしながら、二酸化ジルコニウムの場合はスパッタによる分解が起こりにくいとされている[49]。本実験に於いては、前述したように還元を示唆するような兆候は見られなかった。これより、バルク内部へ拡散してゆくジルコニウムは表面における酸素との結合状態を保ったまま内部に拡散したと考えられる。この結果は、従来考えられていたZr-O複合体がバルク内部へ拡散するという機構と矛盾する結果となった。

1800 Kで10秒間フラッシングを行った表面においては、二酸化ジルコニウムとZr-O複合体が混在していることが確認できるが、この状態の表面をスパッタエッチングすると、低結合エネルギー側のピーク、すなわちZr-O複合体の存在を示すピークがスパッタ開始から90秒でほぼ消滅しているのに対し、高結合エネルギー側、すなわち二酸化ジルコニウムの存在を示すピークは明瞭に確認できる。これは、スパッタによりZr-O複合体が二酸化ジルコニウムより先に消滅したことを示していると考えられる。しかしながら、スパッタによ



りZr-O複合体が別の結合状態を持つ物質に変質した可能性もあり、この結果のみではこの様な可能性は否定できない。この様な可能性は、次の実験事実により否定できる。すなわち、2100 Kでフラッシングした表面においては、ジルコニウムはほぼ完全にZr-O複合体に変化しており、この表面をスパッタしたところ、やはりピーク位置に変化は生じずにピーク面積が減少した。この結果は、Zr-O複合体がスパッタにより結合状態に変化が生じることが無いことを示している。この結果より、1800 Kでのフラッシング後の表面における、低結合エネルギー側のピークの消滅は単純にZr-O複合体がスパッタにより消滅したためであると結論できる。

このように、ZrO/W(100)表面の形成途中の状態の表面において、スパッタにより複合体が先に減少するという事実は、Zr-O複合体の形成が表面近傍から起こることを示していると考えられる。もしZr-O複合体の生成がバルク中において同時に起こるとすると、Zr-O複合体がバルク中深くにおいても検出されるはずであり、本実験の結果とは一致しない。

### 4-3 角度依存性測定法による深さ方向分析

#### 4-3-1 概略

本節では、XPSスペクトルの角度依存性を調べることにより、より浅い位置における深さ方向分析を行った結果について述べる。

XPS分析において、試料表面から垂直に放出される光電子を分析した場合、分析深さは光電子の脱出深さによって決定される。通常この脱出深さは数10 Å程度であり、結果的に表面からある程度深い位置までの平均の組成を見ていることになる。そのため、表面第1原子層、あるいは第2原子層程度の最表面の情報のみを得るためには、試料を垂直方向から傾けて、見かけ上浅い位置から放出される光電子を取り込んで分析する方法が用いられる。仮にタンゲステンの4fスペクトルを考えると、この光電子の脱出深さは約20 Åであり[39]、試料を85°まで傾ければ分析深さは約2 Å程度となるため、ほぼ表面第1原子層を分析していることになる。このように、角度依存性測定法を用いれば、最表面における表面組成変化についての情報を得ることが可能となる<sup>註</sup>。この角度依存性を用いたXPS分析は最表面の組成分析を行うために非常に有効である。例えば、熱電子放出材料として用いられる六ホウ化ランタン(LaB<sub>6</sub>)の研究では、(100)面におけるXPSの角度依存性を分析することにより、表面にはランタンが多く存在することが確認された[50]。

#### 4-3-2 実験手順

本実験では、(1)ジルコニウム蒸着後、酸素中加熱( $1 \times 10^{-7}$  Torr, 1500 K, 2min.)を行った後の表面、(2)超高真空中で1800 K, 10秒間のフラッシングを行った後の表面、(3)超高真空中で2100 K, 10秒間のフラッシングを行った後の表面のそれぞれについて分析を行った。それぞれの表面について、分析角度<sup>註</sup>を30°, 45°, 60°, 70°, 80°, 85°に設定し、

<sup>註</sup> 原理の詳細については付録を参照。

<sup>註</sup> ここでは、分析角度とは試料表面の法線と分析器の軸線とのなす角を意味する。詳細は付録参照。

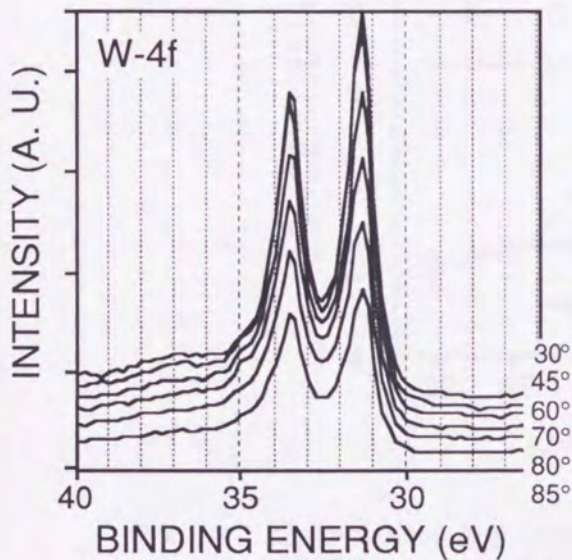


それぞれの角度でXPS分析を行った。

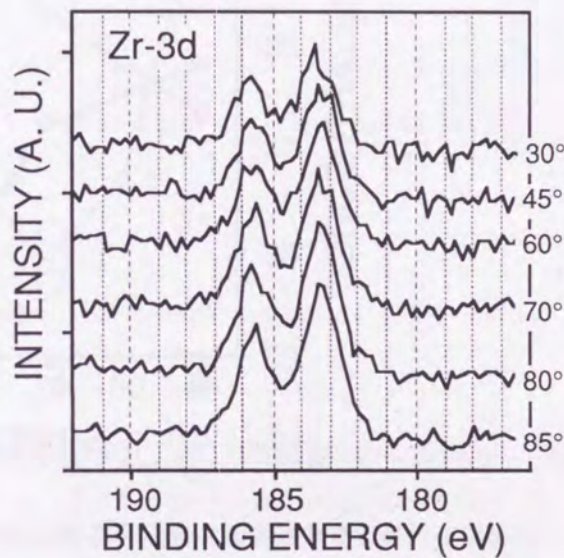
### 4-3-3 実験結果

(酸素中加熱後)

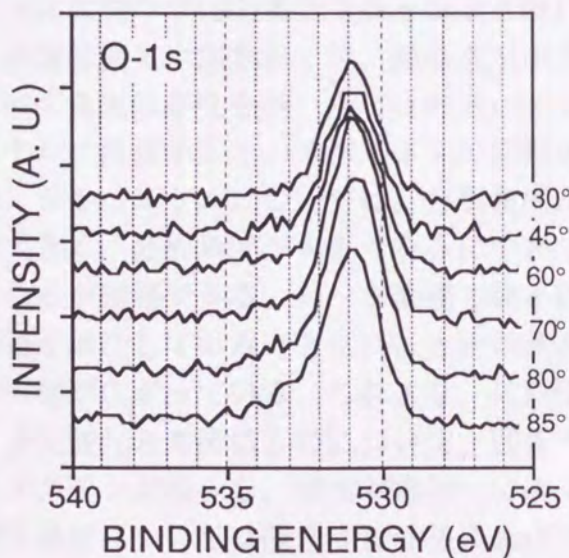
図4-7に酸素中加熱を行った後のXPSスペクトルの角度依存性を示す。スペクトルの形状に注目すると、ジルコニウムと酸素については分析角度の変化によるスペクトル形状の大きな変化は見られない。タングステンについては、ごくわずかであるが、分析角度が大きくなるにつれて高結合エネルギー側にスペクトルの裾が広がっている様子が確認できる。これは、表面近傍に酸素中加熱により生成されたタングステンの酸化物が存在することを示していると考えられる。



(a)



(b)



(c)

図4-7  
ジルコニウムを蒸着したW(100)単結晶を  
酸素中雰囲気中で加熱した後の表面XPS分析  
によるスペクトル変化の分析角度依存性。  
(a)W-4f; (b) Zr-3d; (c) O-1s.



濃度変化に注目すると、分析角度が大きくなるにつれてタングステン濃度は減少し、ジルコニウムと酸素濃度が大きく増加している様子が見られる(図4-8)。酸素については30%~50%にまで増加しており、逆にタングステンとは約65%から40%近くにまで減少している。一方ジルコニウムは、80°まで大きな濃度変化は見られないが、85°で急激なジルコニウムの増加が見られる。

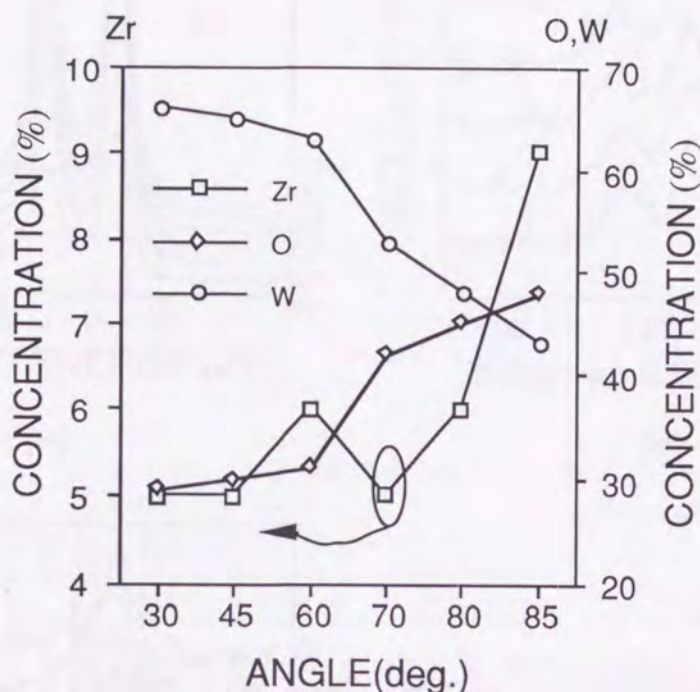


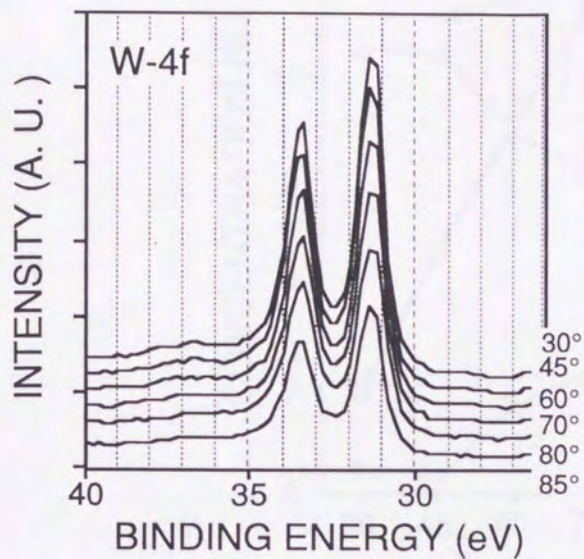
図4-8 ジルコニウムを蒸着したW(100)単結晶を酸素中雰囲気中で加熱を行った後の表面濃度の分析角度依存性。

(超高真空中で1800 Kでフラッシング後)

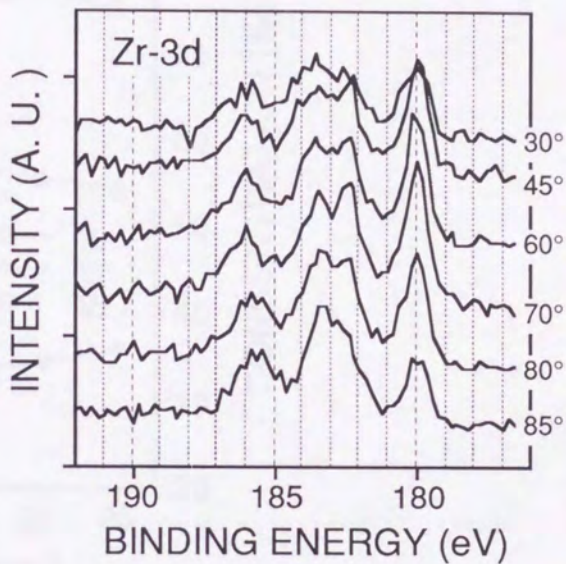
酸素雰囲気中加熱終了後、超高真空中で1800 Kの温度でフラッシングをした後の表面について角度依存性を調べたときのスペクトル変化を図4-9に示す。タングステンのスペクトルに注目すると、スペクトルの面積が減少するだけで、特徴的な変化は見られなかった。ジルコニウムについては、分析角度が小さいところでは低結合エネルギー側のピークが大きく、分析角度が大きくなるにつれて高結合エネルギー側のピークが大きくなることが確認できる。ピーク面積も徐々に増加している。酸素については、徐々にピーク面積が増加しているとともに、分析角度が85°の位置では高結合エネルギー側にスペクトルの裾が広がっている。これより、この位置に別のピークが存在していると考えられる。

濃度変化の角度依存性について、図4-10に示す。分析角度が大きくなるにつれ、タングステンが減少し、酸素が増加してゆく傾向は酸素中加熱の場合と同様である。しかし、酸素濃度については酸素中加熱後における値よりも全体的に存在量が小さい傾向を示した。ジルコニウムについては、70°まではほぼ一定の増加傾向を示し、70°以降は増加せずにはほぼ一定の量となった。

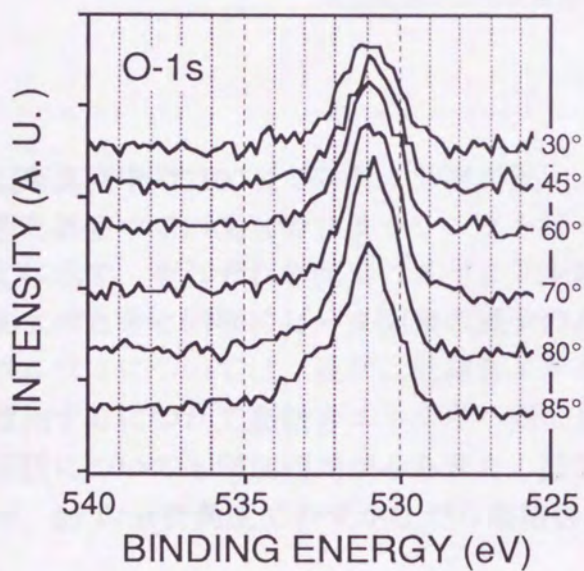




(a)



(b)



(c)

図4-9  
酸素中加熱後、超高真空中で1800 Kで  
フラッシングを行った後の表面のXPS分析  
によるスペクトル変化の分析角度依存性。  
(a) W-4f ; (b) Zr-3d ; (c) O-1s.



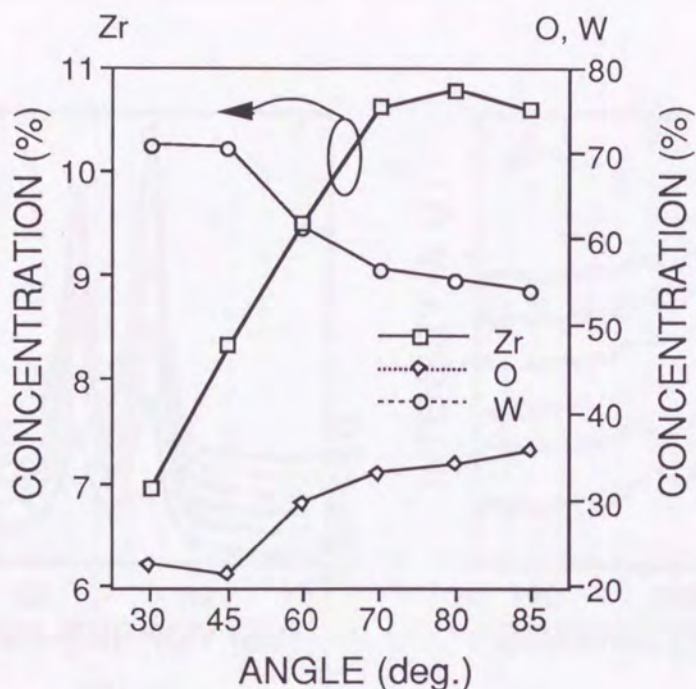


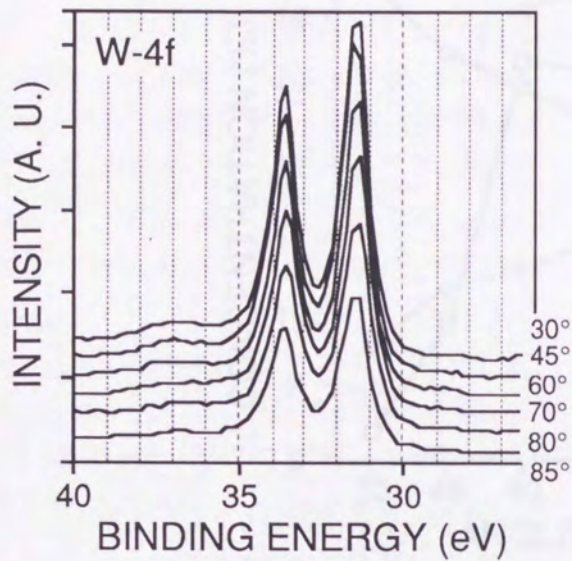
図4-10 酸素中加熱後，超高真空中で1800 Kでフラッシングを行った後の表面濃度の分析角度依存性。

(超高真空中で2100 Kでフラッシング後)

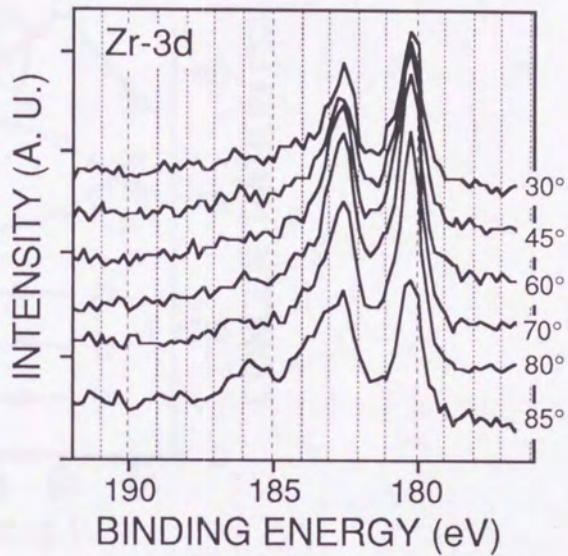
超高真空中で2100 Kでフラッシングを行った後のXPSスペクトルの角度依存性を図4-11に示す。それぞれの元素のスペクトル形状に注目すると、タングステンについては1800 Kのときと同様にピーク面積の減少のみで、形状自体に大きな変化はみられない。ジルコニウムについては、最初は低結合エネルギー側のみピークがみられるが、分析角度が増加するにつれて高結合エネルギー側にもピークが現れていることが確認された。ピーク面積についても増加傾向がみられた。酸素については、ピーク面積は増加傾向がみられるが、85°の分析角度でわずかながら高結合エネルギー側に裾を引いている様子が見られる。

濃度変化(図4-12)に注目すると、タングステンについて、これまで示した中でもっとも顕著な減少傾向がみられた。分析角度が大きくなるにつれて、タングステンが約80%から40%まで、およそ半分まで減少していることが確認された。これとは正反対に酸素濃度が増加しており、約20%から40%まで、約2倍の増加が確認された。また、ジルコニウムについては、分析角度60°までに急激な濃度の増加がみられ、以後は分析角度を大きくしてもほぼ一定であった。このときの濃度は、これまで示した中でもっとも高い値であった。

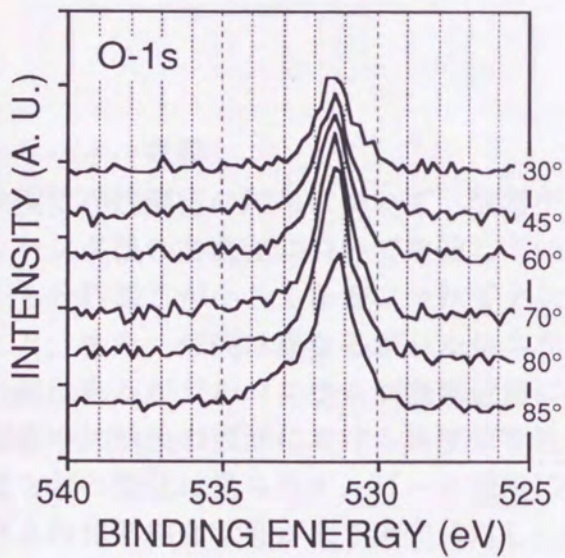




(a)



(b)



(c)

図4-11  
 超高真空中で2100 Kでフラッシングを行った後の表面の角度分解XPS分析によるスペクトルの変化。

(a) Zr-3d; (b) W-4f; (c) O-1s.



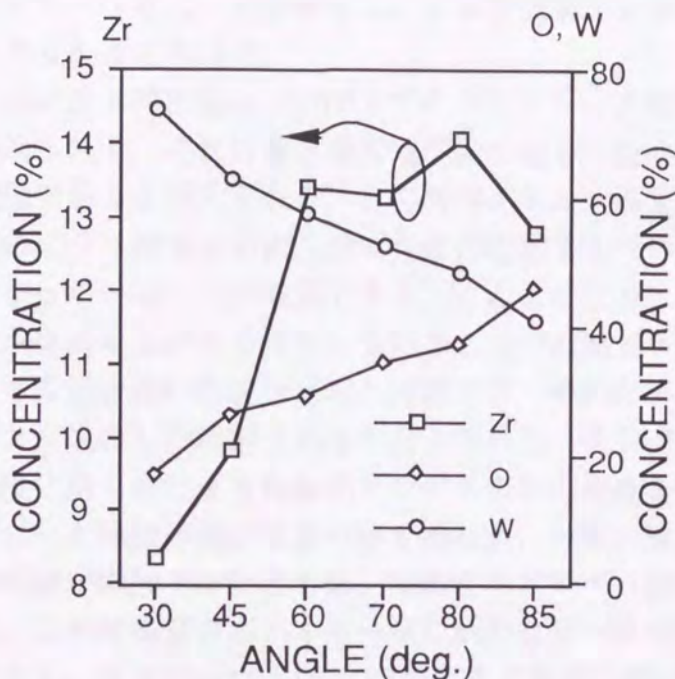


図4-12 超高真空中で2100 Kでフラッシングを行った後の表面濃度の分析角度依存性.

#### 4-3-4 考察

角度依存性測定の結果について、酸素中加熱後、1800 Kでフラッシング後、2100 Kでフラッシング後の各表面について共通していることは、分析角度が大きくなるにつれて、すなわち分析深さが小さくなるにつれてタングステン濃度が減少し、酸素濃度が増加して行くこと、また、傾向は異なるがジルコニウム濃度が増加して行くことである。これは、程度の差はあるがジルコニウムが表面近傍に存在しているための結果であると考えられる。

酸素中加熱後の表面における角度依存性測定では、Zr-3dスペクトルにおいてはピーク位置などの変化は見られず、ピーク面積に変化が見られるだけであった。これは、ジルコニウムの化学結合状態が深さ方向に対し一様であること、すなわち二酸化ジルコニウムがバルク内に一様に存在していることを示している。

また、分析角度が85°の時にジルコニウム濃度が急激に増加している。この分析角度においては、分析深さはほぼ1~2原子層であり、表面近傍にジルコニウム濃度が高い層が存在していることを示していると考えられる。また、分析角度80°まではジルコニウム濃度に大きな変化が見られないことから、ある程度の深さまではジルコニウムの存在状態が一様であると考えられる。また、分析角度が大きくなるにつれてタングステンの濃度が減少し、酸素濃度が増加していることから、表面に近くなるにつれてタングステンは酸素と結び付いた状態、すなわち酸化タングステンとして存在していると考えられる。酸化タングステンの存在を示す兆候はW-4fスペクトルに見られ、分析角度が大きくなるに連れてスペクトルの形状が高結合エネルギー側に裾を引く形状になっている。これは高結合エネル



ギー側に酸化タングステンのピークが存在し、これが金属タングステンのスペクトルに重なりあった結果であると考えられる。

Zr-O複合体の生成がある程度進んだ1800 Kでのフラッシング後では、Zr-3dスペクトルに3つのピークが見られる。これは第3章で述べたとおり、Zr-O複合体と二酸化ジルコニウムが共存した状態であると考えられる。このスペクトルを慎重に観察すると、最初は低結合エネルギー側のピークが大きいのが、分析角度が増加するにつれて高結合エネルギー側のピークが大きくなっていることが確認できる。このことより、最表面においてはZr-O複合体より二酸化ジルコニウムが多く存在していることが推測できる。しかしながら、85°の分析角度においても複合体の存在は明瞭に確認でき、そのため最表面は、Zr-O複合体と二酸化ジルコニウムが混在した状態であると考えられる。タングステンのスペクトルについては酸素加熱後に見られたような酸化タングステンの存在を示すスペクトルの形状変化は確認できず、ピーク面積が減少するのみであった。一方、酸素については分析角度の増加によりピーク面積が増加するとともに、高結合エネルギー側でスペクトルが裾を引くことが確認された。これは高結合エネルギー側に新たなピークが現われたことを示している。濃度に注目すると、ジルコニウムは70°の角度まで単調に増加し、70°以降はほぼ一定値となることが確認された。このように、ジルコニウム濃度がある分析角度から一定になる原因は、ジルコニウム濃度に関して明瞭な境界があるためであると考えられる。すなわち、表面からある一定の深さまでジルコニウム濃度が一定の層が存在し、この層が分析深さよりも薄ければ、分析角度が増加するにつれてジルコニウム強度が増加してゆく。しかし、分析角度を大きくしてゆくと、角度依存性測定法の原理で説明したように、見かけの分析深さはだんだんと浅くなってゆく。そしてこの見かけの分析深さがジルコニウム層の厚さにほぼ等しくなると、そこからは分析角度を大きくしてもジルコニウム濃度は増加せず一定になる。酸素やタングステンについても同様に70°以降は濃度変化が緩やかになることが確認された。この結果から、この深さよりも浅い領域では、それぞれの元素の濃度が一様な、均一な層が形成されていると考えられる。

2100 Kでのフラッシング後においては、各スペクトルとも85°まではピーク面積以外に変化は見られない。W-4fスペクトルではピーク面積が単調に減少するのみでピーク位置や形状には変化は見られなかった。Zr-3dスペクトルについては、分析角度が85°の時に高結合エネルギー側にピークが現われている。また、O-1sスペクトルについても高結合エネルギー側に裾を引いていることが確認できる。しかしながら、これがW(100)表面における組成を反映しているかについては、更に詳細な検討が必要である。これは、分析角度を大きくすることにより、試料の分析面積が広がってしまうために、必要な部分以外の情報も分析している可能性があるためであり、分析面積をごく限られた部分に限定する工夫が必要である。濃度変化に注目すると、ジルコニウムに関しては分析角度60°までに急激な立ち上がりが見られ、以降はほぼ一定値であった。タングステンは分析角度が大きくなるにつれて濃度が単調に減少し、酸素については逆に単調に増加している様子が観察された。このことから、2100 Kでのフラッシング後においてはタングステンと酸素については深さ方向に対する濃度依存性が大きく、深さ方向に対して一様な濃度勾配が生じていると考えられる。そして表面に近くなるにしたがってタングステン濃度は減少し、酸素濃度が大き



くなる。一方、ジルコニウムについてはある一定深さまでは単調に濃度が増加して行くが、ある深さから濃度が一定になる傾向が見られる。これは、前に述べた1800 Kでフラッシングを行った後の表面における結果と類似しているが、ジルコニウム濃度が一定になる分析角度が1800 Kでのフラッシング後の時よりも小さい。これは、ジルコニウム濃度の境界がより深い位置で存在していることを示しており、1800 Kでのフラッシングを行った場合よりジルコニウム濃度が高い層の厚さが増加したことを意味している。このようなジルコニウム層が形成される原因として、バルク内部の深い位置に拡散していたジルコニウムがフラッシングにより徐々に表面近くに析出してゆき、その結果ジルコニウム濃度が高い層が形成されたためであると考えられる。また、ピークの形状から、このときのジルコニウムはZr-O複合体の形で存在していると考えられる。また、タングステンと酸素の濃度については、ジルコニウム濃度の様に一定になる傾向がみられないため、これらはジルコニウム層の中では深さに依存した濃度分布を持っていると考えられる。

#### 4-4 結言

本章では、ZrO/W(100)表面の性質、および形成過程について、Arスパッタエッチング法と角度依存性測定法を用いて調査した。その結果、次のようなことが明らかになった。

##### 1. 酸素中加熱後の表面に関して

スパッタエッチングによる実験結果によれば、W(100)表面にジルコニウムを蒸着し、これを酸素中加熱すると、ジルコニウムがバルク内へ拡散してゆくことが確認された。このとき、ジルコニウムは二酸化ジルコニウムの状態でバルク内部に存在していることが明らかになった。

角度依存性測定実験の結果によれば、バルク内部から表面に近くなるにつれ、タングステン濃度が減少し、酸素濃度が増加する。また、酸化タングステンの存在の可能性が示唆された。

##### 2. ZrO/W(100)表面形成の途中過程の表面について

ZrO/W(100)表面が形成される途中過程、すなわち酸素中加熱後に超高真空中で1800 Kのフラッシングを行った表面に対してスパッタエッチングを行うと、Zr-O複合体が二酸化ジルコニウムより先に減少してゆくことが確認された。このことは、Zr-O複合体が表面近傍に存在していることを意味しており、Zr-O複合体の生成は表面近傍において始まることを示していると考えられる。

一方、角度依存性測定実験の結果から、表面近傍になるにつれてZr-O複合体は減少してゆく傾向がみられるものの、Zr-O複合体と二酸化ジルコニウムが共存している状態であり、さらに表面に近づくにつれてジルコニウム濃度が増加してゆくことが確認された。



### 3. ZrO/W(100)表面について

超高真空中で2100 Kでのフラッシングを行い、ZrO/W(100)表面が形成された状態でスパッタエッチングを行ったところ、ジルコニウムはZr-O複合体の形でごく表層にのみ存在することが確認された。

この表面を角度依存性測定で調べると、表面からある一定の深さまでZr-O複合体層を形成することが明らかになった。

これらの結果から、酸素処理を行うことにより、ごく表層付近には下地のタングステン濃度が小さく、ジルコニウムと酸素濃度が大きい表面層が形成されることが明らかになった。この結果において、特に表面層において酸素濃度が異常に高いことが特長である。



## 第5章 ZrO/W(100)表面の諸性質

### 5-1 緒言

第2章において、ZrO/W(100)表面を形成するための酸素処理について検討した。本章では、この手順によって形成されたZrO/W(100)表面の様々な性質について検討する。まずはじめに、ZrO/W(100)表面の特長の一つである、酸素雰囲気中加熱と超高真空中フラッシングの繰り返しによる表面の再現性について検証する。また、前章において指摘された、Zr-O複合体の荷電状態から推測すると、Zr-O複合体そのものは化学的に極めて不安定な性質を有していると考えられる。そこで、酸素雰囲気に曝露することによる表面状態の変化を調べた。この結果について報告する。

さらに、ZrO/W(100)陰極が加熱状態で用いられることから、ZrO/W(100)表面の室温状態と高温状態の違いについて考察する必要があると考えられる。そこで、ZrO/W(100)表面を高温で加熱した状態における表面組成について調査した。これらについて順次述べる。

### 5-2 ZrO/W(100)表面形成の再現性

ZrO/W(100)表面の形成過程は可逆的で、酸素処理および超高真空中でのフラッシングを繰り返すことにより仕事関数は増減をし、またそのときの表面ジルコニウム濃度も増減を繰り返すことが知られている[24]。図5-1はDanielson and Swansonが得た実験結果で、酸素中加熱および超高真空中フラッシングを繰り返すことにより仕事関数は増減を繰り返し、またAESによるジルコニウム濃度も増減している様子が明瞭に現れている。このような変化が、ジルコニウムの化学状態の変化についても適用できるかを検証するために、ジルコニウムを蒸着した表面について酸素中加熱および超高真空中フラッシングを行ったときの表面状態変化を観察した。

実験は次のような手順で行った。タングステン(100)表面に約3原子層のジルコニウムを蒸着後、 $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素を導入し、酸素雰囲気中で1500 K、2分間の加熱を行った。酸素中加熱終了後、酸素導入を止め、超高真空状態が回復してから2100 Kで10秒間のフラッシングを行った。さらに、 $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素を導入して酸素雰囲気中加熱をもう一度行い、その後酸素導入を止めて2100 Kで超高真空中フラッシングを行った。これらの処理後における表面状態のXPS分析、LEED観察、仕事関数測定を行った。これらの測定は、各処理における試料加熱の終了後に行ったので、分析時の試料温度は2-2節で述べた試料の降温特性に従っていると考えられ、加熱温度より十分低いと推測される。この様に、酸素雰囲気中加熱→超高真空中フラッシングというサイクルを行うことによる表面状態の変化を調べ、ZrO/W(100)表面形成の再現性について調査した。



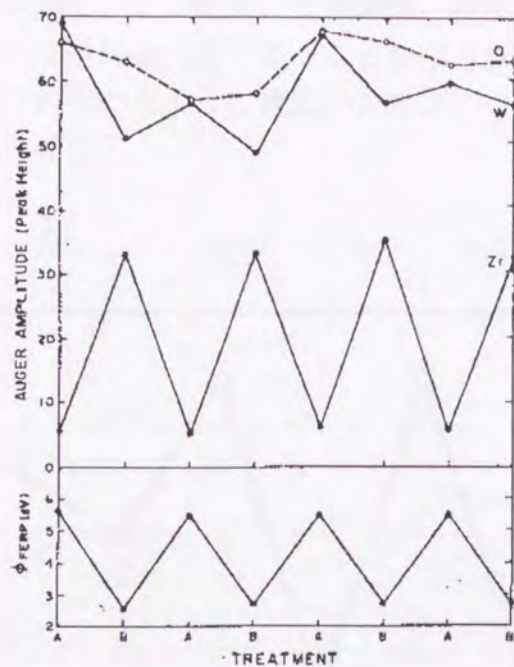


図5-1 ジルコニウムの蒸着した表面に酸素処理を繰り返すことによるZrO/W(100)表面の再現性[24]. 仕事関数とオージェ振幅の関係を示す.

A: 酸素中加熱( $1 \times 10^{-7}$  Torr  $O_2$ , 1500 K, 120 s)

B: 超高真空中フラッシング(2100 K, 10s)

実験結果を図5-2～図5-4に示す。これらの結果から、酸素中加熱および超高真空中フラッシングによる再現性が確認された。ZrO/W(100)表面が形成された後、再び酸素中加熱を行うと、表面の仕事関数は一度増加した。このときの仕事関数は、酸素中加熱一回目の値にほぼ一致する。この状態から再び超高真空中フラッシングを行うと、仕事関数はほぼ超高真空中フラッシング一回目の値まで減少した。この結果より、ZrO/W(100)表面の仕事関数に関して、酸素処理により可逆的な仕事関数の増減が起こることが確認された。

XPSでの分析によれば、Zr-3dスペクトルにおいて可逆的な変化が確認された(図5-3)。Zr-3dピークの位置に注目すると、ZrO/W(100)表面が形成された状態から再び酸素中加熱を行うと、ピーク面積が酸素中加熱一回目のときと比較して著しく減少しているものの、かろうじてピーク位置が酸素中加熱一回目のときのピーク位置に一致していることが確認できる。この状態から、再び超高真空中フラッシングを行うと、Zr-3dピークの面積が再び増加し、ピーク位置も超高真空中フラッシング一回目のときと同じ位置を取ることが確認された。

同様の結果はLEEDパターンにおいても得られた。二回目の酸素中加熱により $c(4 \times 2)$ パターンは消滅し、ストリークパターンが現れた。その後フラッシングを行うと、再び $c(4 \times 2)$ パターンが現れた。この結果より、表面構造についても、酸素処理の繰り返しにより可逆的な変化をすることが確認された。

これらの結果より、ZrO/W(100)表面の形成過程について、酸素処理の繰り返しによる可



逆性および再現性が確認された。その結果、仕事関数、表面濃度、化学結合状態、表面構造変化は酸素処理に関して可逆的な現象であることが示された。特に、酸素処理によるこの様な可逆性は、従来知られていたように表面のジルコニウム濃度のみならず、その結合状態にもあることが確認された。

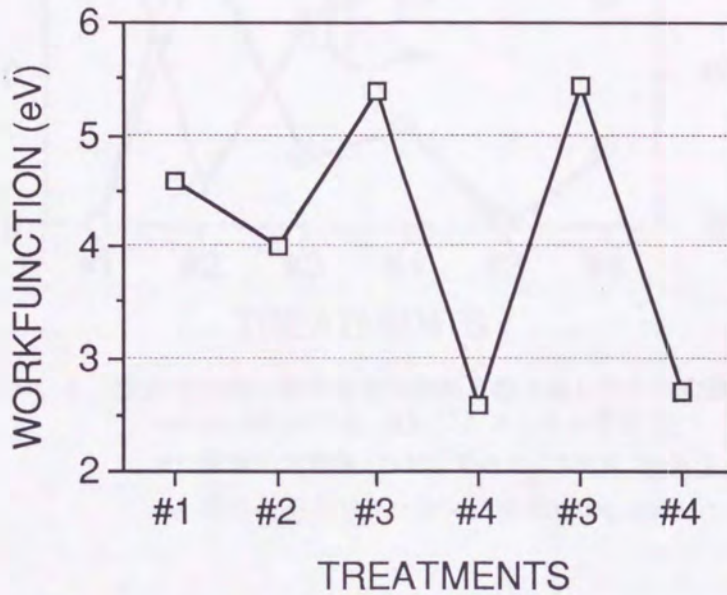


図5-2 酸素中加熱-超高真空中加熱を繰り返したときの仕事関数変化。  
 #1: W(100)清浄面, #2: ジルコニウム蒸着後, #3: 酸素中加熱後,  
 #4: 超高真空中フラッシング後

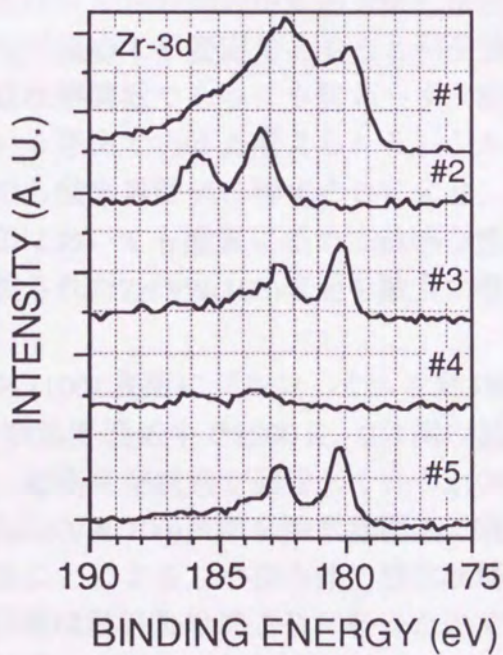


図5-3 酸素処理によるZr-3dスペクトルのピーク位置再現性

- #1: ジルコニウム蒸着後
- #2: 酸素中加熱後 (1回目)
- #3: 超高真空中フラッシング後 (1回目)
- #4: 酸素中加熱後 (2回目)
- #5: 超高真空中フラッシング後 (2回目)



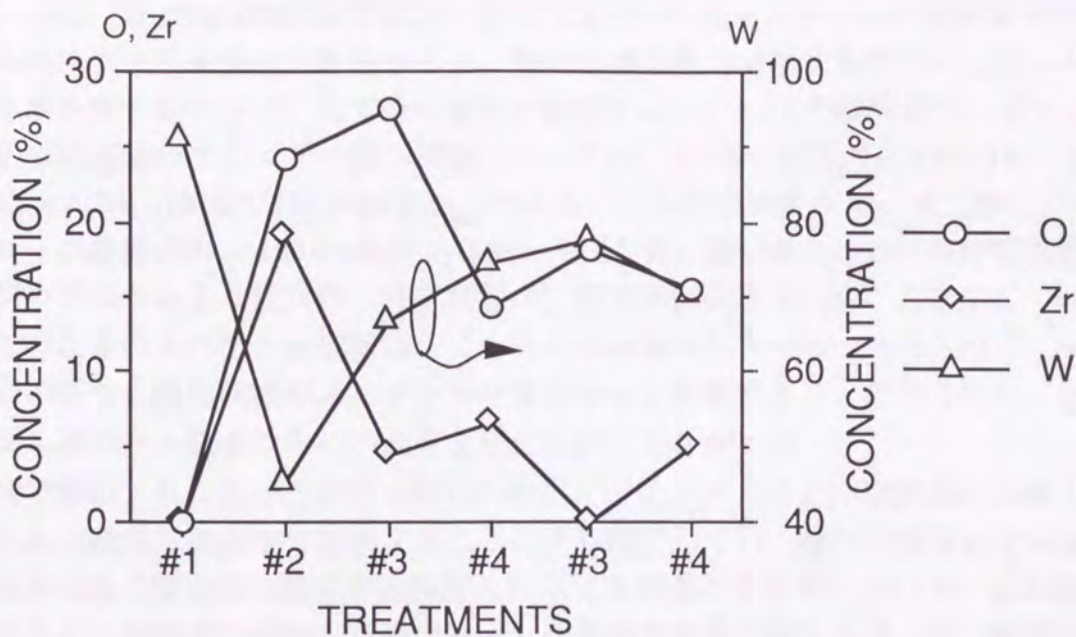


図5-4 酸素中加熱—超高真空中加熱を繰り返したときの濃度変化。  
 #1: W(100)清浄面, #2: ジルコニウム蒸着後,  
 #3: 酸素中加熱後 ( $1 \times 10^{-7}$  Torr  $O_2$  1500 K, 2min.),  
 #4: 超高真空中フラッシング後 (2100 K, 10 s).

### 5-3 ZrO/W(100)表面の酸素吸着による影響

前章で確認された結果から, ZrO/W(100)表面に存在するZr-O複合体は, 金属ジルコニウムと二酸化ジルコニウムの間の中間的な酸化状態を取ると考えられる. このような表面は, 吸着気体に対して極めて不安定であることが予想される. この様なことが, ZrO/W(100)表面が室温でも低仕事関数であるにも関わらず, 高温状態で動作する熱電界放射型陰極として用いられている理由であると考えられる. ジルコニウムは本来, 酸素に敏感な金属であり, 室温状態でも酸素雰囲気曝露により, 容易に酸化物を形成する. そのため, ZrO/W(100)表面においても酸素に極めて敏感な性質を持っていることが予想される. ここでは, 予め形成されたZrO/W(100)表面を酸素に曝露することにより, Zr-O複合体の酸化過程を調査した.

タンガステン(100)表面にジルコニウムを約3原子層程度蒸着し, これを $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素雰囲気中で1500 K, 2分間の加熱を行った. この酸素中加熱終了後, 酸素導入を止め, 超高真空状態が回復してから2100 Kで10秒間のフラッシングを行った. こうして形成したZrO/W(100)表面を酸素雰囲気曝露した. このとき, 曝露量を変化させ, 曝露量が増加することによるZr-O複合体の酸化状態をXPSにより分析した. なお, この実験においてXPS分析は試料加熱終了後に行ったので, 分析時の試料温度は加熱温度より十分低いと推測される.



図5-5に、ZrO/W(100)表面を酸素に曝したときのXPSスペクトルの変化を示す。ジルコニウムのスペクトル変化に注目すると、酸素の曝露量が増加すると徐々にピーク位置が高結合エネルギー側へシフトして行く様子が観察された。2.1 Lの曝露量で、ピーク位置はほぼ完全に高結合エネルギー側へ移動した。このときのZr-3dスペクトルのピーク位置は、184.4 eV ( $3d_{3/2}$ )および182.0 eV ( $3d_{5/2}$ )である。これらのエネルギーは二酸化ジルコニウムのピーク位置 ( $3d_{5/2}=183.0$  eV)からは約1 eV近く低い値であり、 $Zr^{3+}$ の荷電状態を持つ、二酸化ジルコニウムより低次の(荷電状態の)酸化物が生成されたことを示している[44]。また、このときのスペクトル形状は、ピークの半値幅が大きくなっているため、明らかにいくつかの異なる酸化状態のスペクトルが重ね合った状態であると推測される。なお、このときジルコニウム量そのものの大きな変化は起こらなかった。

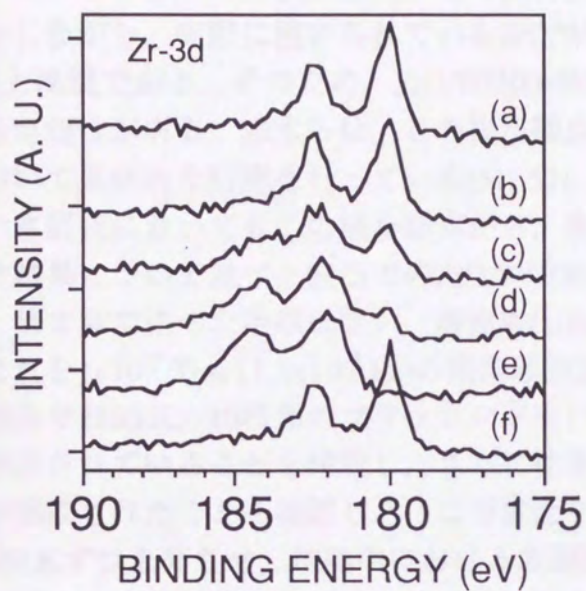
本実験で観察されたZr-O複合体の酸化の挙動は、タングステン(100)表面に蒸着したジルコニウムが酸素雰囲気中で加熱することにより酸化して行く様子に類似しているが、本実験の結果はZr-O複合体の酸化が加熱をしなくても進むことを示している。Zr-O複合体がジルコニウムと酸素が中間的な状態で結合したものであると考えれば、その結合は二酸化ジルコニウムのような安定な酸化物と比べて不完全なものであるはずであり、酸素を受け取ることができる結合手が存在する状態であると考えられる。そのため、Zr-O複合体は酸素に曝されるだけで容易に酸素と結合し、Zr-O複合体と二酸化ジルコニウムとの間の中間的な酸化物に変化したと考えられる。

酸素のスペクトルについて注目すると、曝露量の増加に伴って、約0.6eVの高結合エネルギー側へのピークシフトが起こっていることが明瞭に確認できる。これは、酸素曝露により吸着した酸素が酸化に寄与していることを示している。また、酸素曝露量が増加するにつれてピーク面積が増加して行く傾向がみられる。これは酸素曝露量が増加するにつれて吸着酸素量が増加していることを示している。

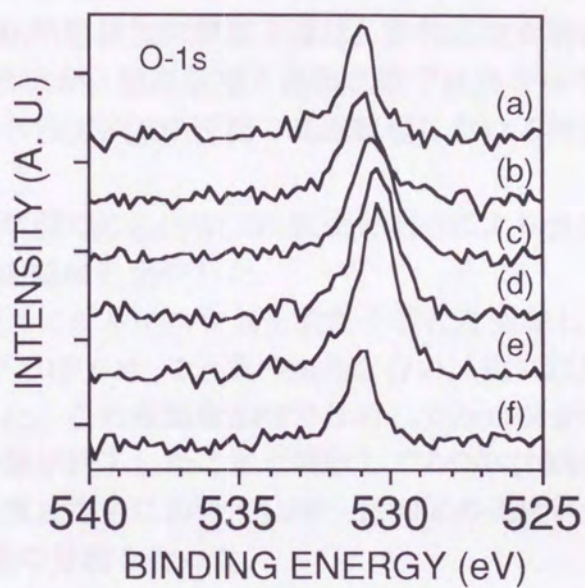
酸素曝露を終了後、超高真空中で2100 Kのフラッシングを行うと、Zr-3dピークの位置は、酸素曝露前のZr-O複合体の存在を示すピーク位置まで戻った。また、O-1sピークについても、酸素曝露前のピーク位置まで戻り、またピーク面積も減少していることが確認された。これらは、超高真空中でのフラッシングにより、吸着酸素の脱離が起こったためであると考えられる。Zr-O複合体の形成にともなってジルコニウムと結合していた酸素は、2100 Kの高温によるフラッシング後においてもジルコニウムとの結合を保持しており、非常に強固な結合を形成していると考えられる。これに対し、酸素曝露によりジルコニウムと結合した酸素は、2100 Kでのフラッシングにより容易に脱離してしまうことから、ジルコニウムとの結合は弱いものであると考えられる。

以上の結果より、表面のZr-O複合体は、雰囲気中の酸素に極めて敏感で、室温状態において酸素に曝されると、容易に酸化が進むことが確認された。このとき生成される酸化物は、二酸化ジルコニウムとは異なっており、二酸化ジルコニウムとZr-O複合体の中間的な酸化物であると推測される。また、この様に酸化が進んだ状態から、超高真空中において2100 Kのフラッシングを行うと、ジルコニウムと酸素のピーク位置は酸素に曝す前の状態に完全に戻ることが確認された。この結果より、酸素曝露により酸化されたZr-O複合体は、超高真空中におけるフラッシングにより容易にもとの状態に回復することが確認された。

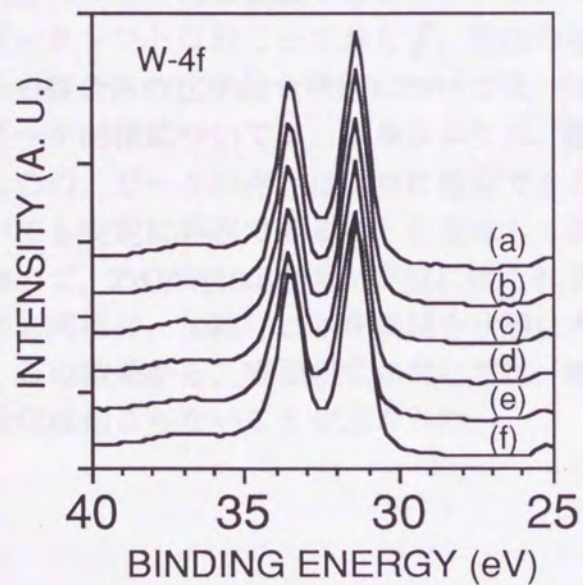




(a)



(b)



(c)

- (a) Before exposure to  $O_2$
- (b) Exposure to 0.1 L  $O_2$
- (c) 0.6 L
- (d) 1.1 L
- (e) 2.1 L
- (f) Flashing in UHV at 2100 K

図5-5 ZrO/W(100)表面を酸素雰囲気中に曝したときのXPSスペクトル変化。

(a) Zr-3d; (b) O-1s; (c) W-4f.



#### 5-4 ZrO/W(100)表面の高温における組成

これまで述べた実験結果は、全て試料温度が室温近くのとときに得られたものである。しかしながら、実際に用いられているZrO/W(100)熱電界放射型電子源は、動作温度が約1800 Kと高温である。そのため、ZrO/W(100)表面状態が、室温状態と高温状態では異なっている可能性がある。志水らは、この様な観点からZrO/W(100)表面の高温状態における性質について系統的な研究を行っている[51, 52].

本研究においてもこの様な観点から、高温状態でのZrO/W(100)表面をXPSにより分析した結果について述べ、室温でのZrO/W(100)表面組成と比較した。

第2章で述べた手順に従い、清浄W(100)表面にジルコニウムを数原子層程度蒸着し、これを $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)の酸素雰囲気中で1500 K、2分間の加熱を行い、更に超高真空中で2100 K、10秒間のフラッシングを行った。この表面をXPSで分析してZr-O複合体が形成されていることを確認し、さらに仕事関数が低下したことを確認してZrO/W(100)表面が形成されたことを確認した。この表面を超高真空中において1500~1800 Kの温度範囲で100 Kずつ上昇させ、加熱中における表面状態の分析を行った。

図5-6に、高温表面において得られたXPSスペクトルを示す。Zr-3dスペクトルに注目すると、高温に加熱した状態においてもピークシフトは起こっておらず、室温状態で分析したときと同じ位置であることが確認できる。また、O-1sスペクトルについても同様にピークシフトは起こっておらず、室温の場合と同じであることが確認できる。これより、Zr-O複合体の化学結合状態については、加熱による変化は起こらないことが確認された。ピーク面積については、ジルコニウム、酸素とも温度が上がるにつれて若干減少しているものの、ピークの存在は明瞭に確認できる。これらの結果は、Zr-O複合体が高温表面においても安定に存在できることを意味しており、ZrO/W(100)陰極の動作温度である1800 Kにおいて、ZrO/W(100)表面が安定に保たれることを示している。なお、タングステンについても同様に、加熱による化学結合状態に大きな変化はみられなかった。

この結果から、表面組成に関しては、ZrO/W(100)表面は室温状態と高温状態では大きな変化は起こらないことが示された。



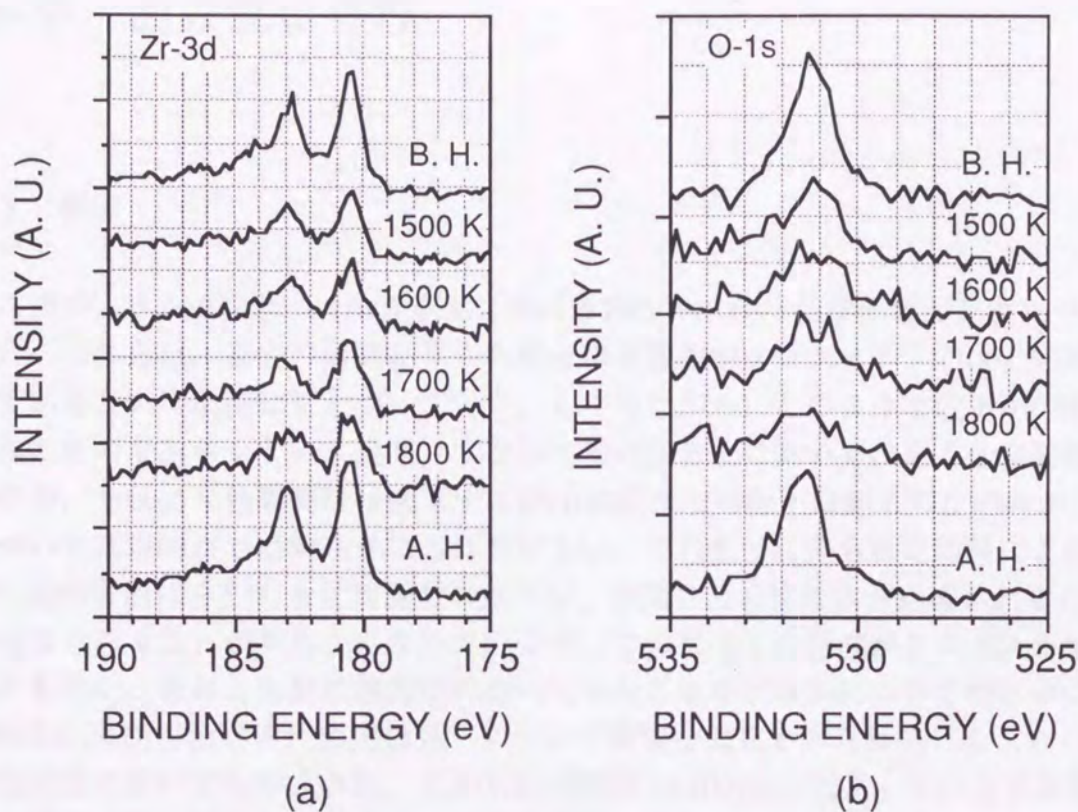


図5-6 ZrO/W(100)表面を高温に加熱してXPS分析したときのZr-3dおよびO-1sスペクトルの変化。比較のために加熱前と加熱後に取ったスペクトルを表示してある。

(a): Zr-3d peak ; (b): O-1s peak  
 B.H.: 加熱前 ; A.H.: 加熱後

## 5-5 結言

この章で明らかになった結果を列挙すると、次のようになる。

1. Zr-O/W(100)表面の組成は酸素処理に対して再現性があり、酸素中加熱と超高真空中フラッシングを交互に繰り返すことにより二酸化ジルコニウムとZr-O複合体の生成が繰り返される。また、同様の再現性は表面構造と仕事関数についても確認された。
2. ZrO/W(100)表面上に存在するZr-O複合体は酸素吸着に対して敏感で、酸素に曝すことによって容易に酸化して、Zr-O複合体と二酸化ジルコニウムの間の中間的な酸化状態を持つ酸化物に変化する。しかし、この状態から超高真空中でフラッシングを行うと、直ちにZr-O複合体に変化する。
3. ZrO/W(100)表面の組成は、高温に加熱された状態でも安定に保たれる。



## 第6章 面方位依存性

### 6-1 緒言

ここまで、タングステン(100)表面におけるZrO/W(100)低仕事関数面形成について論じてきた。これらは、過去の研究結果から低仕事関数面がタングステン(100)表面に特有の現象であるという前提にもとづいていた。しかしながら、このような低下が(100)面に限定されたものであるかという疑問、すなわち他の面方位においては全く仕事関数が低下しないのか、それとも仕事関数は低下するが(100)面ほどの低下は起こらないのかということについては現時点では明らかにされていない。これまでに得られた結果により、ZrO/W(100)表面にみられる仕事関数の低下は、表面にZr-O複合体が形成されることにより引き起こされることが明らかになっているが、この複合体の形成がタングステン(100)に限ったものか、それとも他の面方位においても起こるかどうかについて明らかにできれば、ZrO/W(100)表面における仕事関数低下について重要な知見が得られる。もしZr-O複合体が他の面方位においても形成され、しかも仕事関数が(100)面程低下しないとすれば、仕事関数の低下は単に複合体の形成のみによるものではなく、これがタングステン(100)表面の幾何学的構造に依存する原子配列が関与していると推測できる。

このような理由から、本研究では、(100)以外の面方位として(110)面に注目し、この表面においてジルコニウムの蒸着、および酸素処理を施したときに起きる現象について観察を試みた。

### 6-2 実験手順

本実験においては、試料としてタングステン(110)単結晶を用いた。この試料上に、タングステン(100)試料と同様の酸素処理を行い、表面状態の観察を行った。すなわち、

- 1) 清浄タングステン(110)単結晶表面にジルコニウムを蒸着(約3原子層)、
- 2) 酸素雰囲気中加熱( $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)  $O_2$ , 1500 K, 4分間)、
- 3) 超高真空中でフラッシング(1600~2200 K, 各温度で10秒間)。

ここで、酸素中加熱時間を4分間に設定したのは、2分では表面のジルコニウムが完全に酸化しなかったためである。上に示すそれぞれの段階が終了した時点でXPS, LEED, 仕事関数を測定した。単結晶試料の面方位が違う以外は、2-3節で述べた実験の手順と全く同じである。実験装置や実験条件についても同様に2-3節と同様である。



## 6-3 実験結果

### 6-3-1 XPSによる表面組成分析結果

Zr-3dスペクトルのピークにおいて、タンゲステン(100)面と同様のピークシフトが観察された。これを図6-1に示す。ジルコニウム蒸着後におけるピーク位置は約181.5 eV ( $3d_{3/2}$ )および179.1 eV ( $3d_{5/2}$ )であった。このピーク位置は清浄なジルコニウムのものに極めて近く、蒸着されたジルコニウムは清浄な状態に近いものであると考えられる。

この状態から酸素中加熱を行ったところ、蒸着から2分では酸化は不十分で、低結合エネルギー側にピークが存在することが確認された。そこで、さらに2分間の酸素中加熱を行ったところ、低結合エネルギー側のピークはほぼ完全に消滅し、ジルコニウムが完全に酸化されたことが確認された。このときのピーク位置は約185.6 eV ( $3d_{3/2}$ )および183.3 eV ( $3d_{5/2}$ )であり、二酸化ジルコニウムの生成を示していると考えられる。

さらに超高真空中フラッシングを行ったところ、Zr-3dピークの位置がフラッシング温度の上昇に伴って再び低結合エネルギー側へシフトしてゆくことが確認された。1800~1900 Kのフラッシング温度でピーク位置のシフトが顕著に起こっており、2100 Kのフラッシングでピーク位置は完全に低結合エネルギー側のピーク位置を取った。このときのピーク位置は約182.6 eV ( $3d_{3/2}$ )および180.3 eV ( $3d_{5/2}$ )で、やはり蒸着直後のピーク位置までは戻っておらず、蒸着直後よりも高いピーク位置であることが確認できる。このピーク位置は、第2章でも述べたように、Zr-O複合体の形成を示唆していると考えられる。この結果から、Zr-O複合体の形成はタンゲステン(100)のみならず、(110)面においても起こることが確認された。一方、O-1sスペクトルに注目すると、酸素中加熱後、超高真空中フラッシングの温度が上昇するにつれてピーク位置がわずかに低結合エネルギー側へシフトして行く傾向がみられた。これは、タンゲステン(100)面において高結合エネルギー側へとシフトしたのとは逆の傾向であった。

酸素処理による濃度変化に注目すると、超高真空中フラッシングを行うことによりジルコニウムが若干増加していることが確認された(図6-2)。これは、(100)面においてみられたジルコニウム量の減少、増加傾向に類似したものであった。しかし、酸素濃度に注目してみると、ジルコニウムの増加に伴って酸素も増加してゆく傾向が確認された。これは、タンゲステン(100)面においてジルコニウム量が増加しているにも関わらず酸素量が減少してゆく傾向とは異なっている。

### 6-3-2 LEEDによる表面構造の観察結果

LEEDにより観察された、タンゲステン(110)における酸素処理過程の表面構造の観察結果を図6-3に示す。清浄なタンゲステン(110)面では、図6-3(a)に示したようなLEEDパターンが現れる。このパターンについては、ジルコニウム蒸着後、およびその後の酸素中加熱においても変化はみられなかった(図6-3(b), (c))。超高真空中フラッシングを開始すると、1600~1700 Kでは極めて不明瞭なスポットパターンが観察されるのみであった。1800 Kでフラッシングを行ったところ、図6-3(d)の様な明瞭な $p(2 \times 2)$ パターンが観察された。このパターンは、フラッシング温度を上昇させると徐々に



に不明瞭になってゆき (図6-3 (e)), 2000 Kでのフラッシング後では超格子スポットはほとんど観察されなかった (図6-3 (f)).

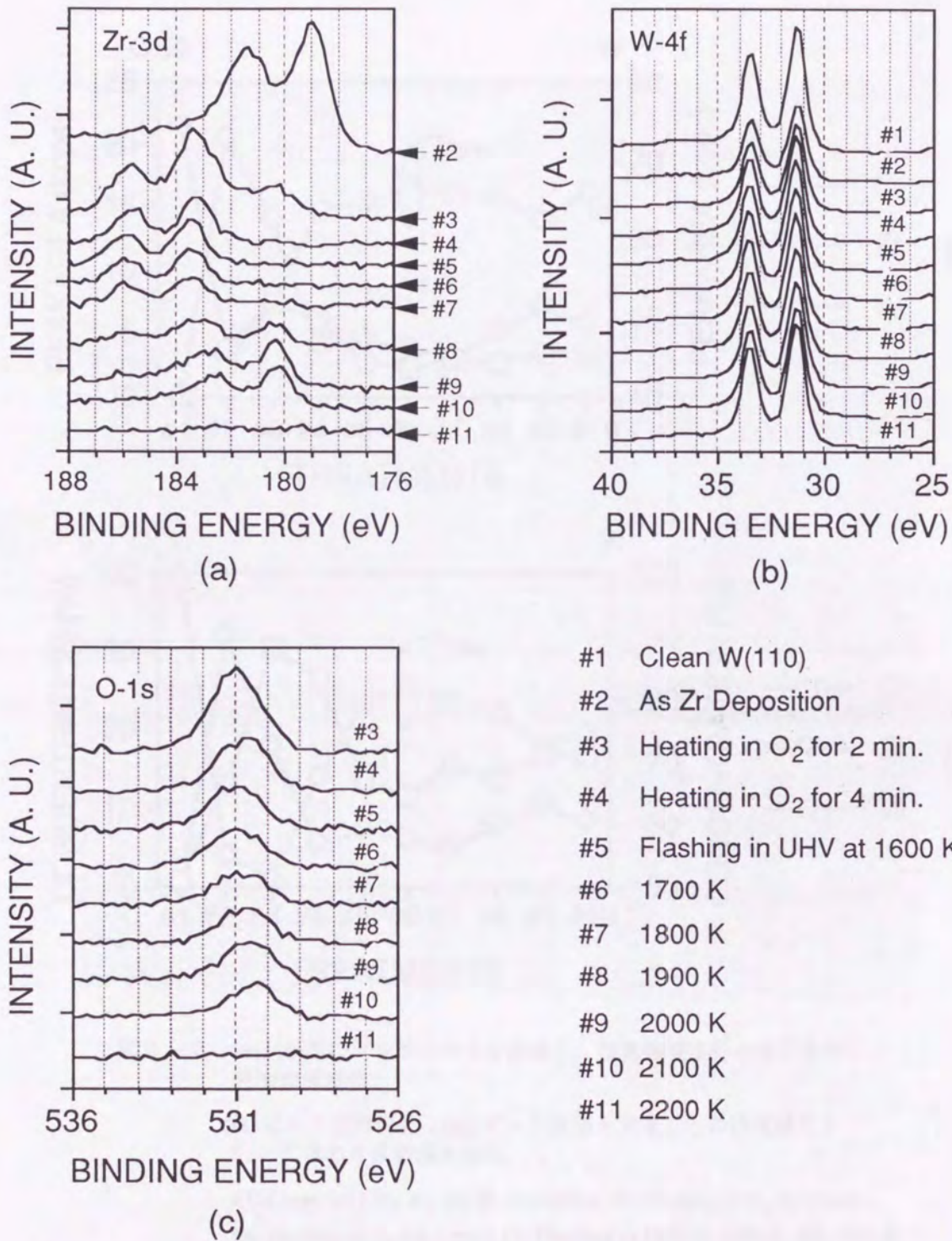


図6-1 W(110)面にジルコニウムを蒸着し、酸素処理を行ったときのXPSスペクトル変化.

(a) Zr-3d ; (b) W-4f ; (c) O-1s.



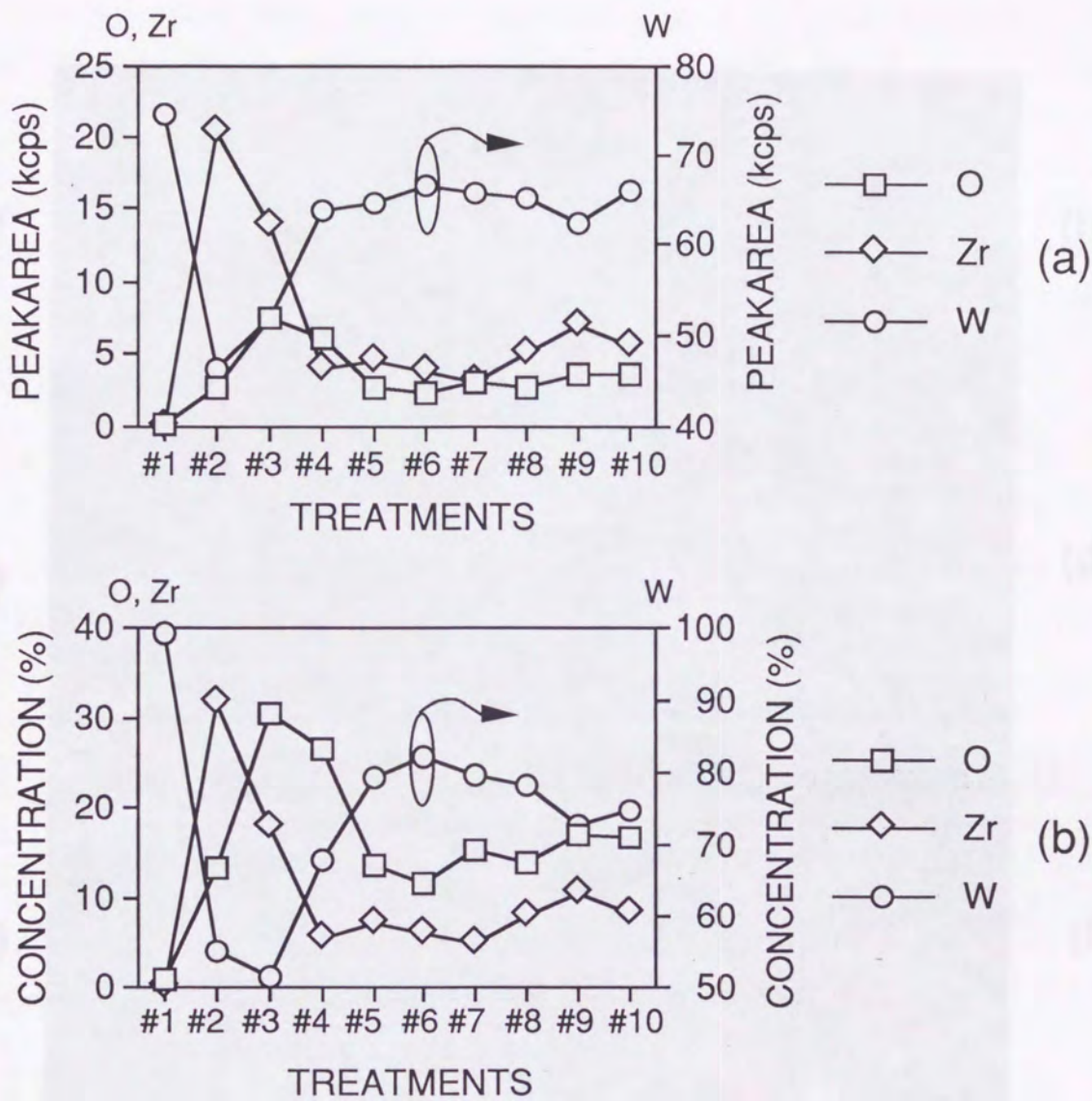


図6-2 W(110)面にジルコニウムを蒸着し、酸素処理を行ったときの表面組成変化.

(a): ピーク面積変化; (b): ピーク面積を元素ごとの感度補正を行って求めた表面濃度変化.

#1: Clean W(110); #2: As Zr deposition; #3: Heating in O<sub>2</sub> for 2 min.;  
 #4: Heating in O<sub>2</sub> for 4 min.; #5: Flashing in UHV at 1600 K; #6: 1700 K;  
 #7: 1800 K; #8: 1900 K; #9: 2000 K; #10: 2100 K.



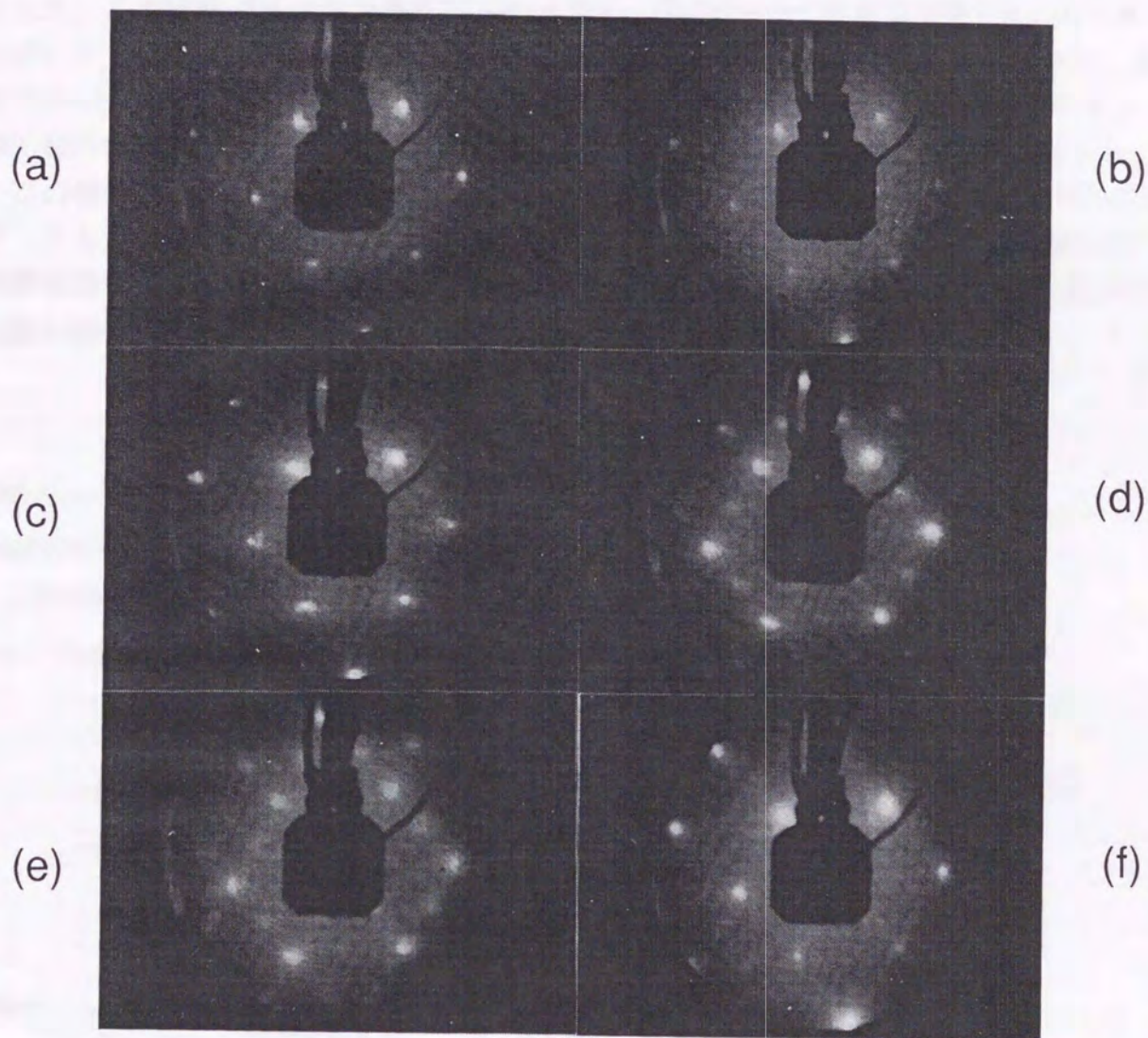


図6-3 W(110)表面にジルコニウムを蒸着し、酸素処理を行ったときのLEEDパターン変化。

- (a) 清浄W(110)面,  $V_{BE}=131$  eV ;
  - (b) ジルコニウム蒸着後,  $V_{BE}=140$  eV ;
  - (c) 酸素中加熱後 (1500 K, 4分間),  $V_{BE}=136$  eV ;
  - (d) 超高真空中で1800 Kでのフラッシング後,  $V_{BE}=125$  eV ;
  - (e) 超高真空中で1900 Kでのフラッシング後,  $V_{BE}=121$  eV ;
  - (f) 超高真空中で2000 Kでのフラッシング後,  $V_{BE}=141$  eV.
- $V_{BE}$ : 電子の入射エネルギー



### 6-3-3 仕事関数測定

前述の手順で処理を行ったときの仕事関数変化を図6-4に示す。ここでは清浄なタングステン(110)表面の仕事関数は5.4 eVであるとし、十分な清浄化を行ったタングステン(110)面の仕事関数がこの値を取るとして仕事関数を決定した。

タングステン(110)清浄表面にジルコニウムを蒸着したところ、仕事関数は約4.0 eVまで減少した。この状態で酸素中加熱を行ったところ、最初の2分では仕事関数は4.4 eVであったが、さらに酸素中加熱を行うと、仕事関数は5.6 eVまで増加した。酸素中加熱後、超高真空中フラッシングを行うと、フラッシング温度が上昇するにつれて仕事関数が減少してゆく様子が観察された。2000 Kでのフラッシング後、仕事関数は4.4 eVの最低値を取った。この値は、清浄な仕事関数よりも約1 eV程度減少しているが、ジルコニウムの蒸着後の値よりも約0.4 eV程度高い値である。また、タングステン(100)表面における酸素処理後の仕事関数の最低値よりも約1.5 eV高い値であり、ZrO/W(100)表面のような極めて仕事関数の低い表面は形成されないことが確認された。

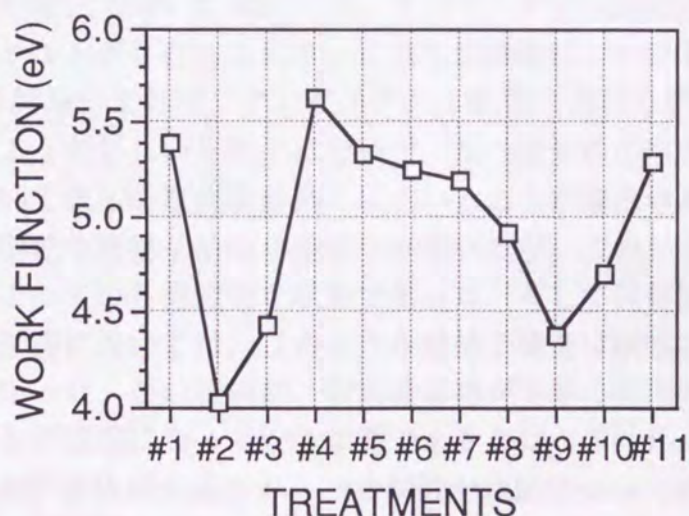


図6-4 W(110)面にジルコニウムを蒸着し、酸素処理を行ったときの仕事関数変化。

#1: Clean W(110), #2: As Zr Deposition, #3: Heating in O<sub>2</sub> for 2 min.,  
#4: Heating in O<sub>2</sub> for 4 min., #5: Flashing in UHV at 1600 K, #6: 1700 K,  
#7: 1800 K, #8: 1900 K, #9: 2000 K, #10: 2100 K, #11: 2200 K.

### 6-4 考察

以上の結果から、タングステン(110)表面においては、(100)においてみられたような著しい仕事関数の低下やジルコニウム濃度の増減、さらに表面構造の変化は起こらないことが確認された。酸素処理により、(110)表面においても約1 eV程度の仕事関数の低下は起こるが、この仕事関数の減少量は(100)面の場合 (=約2 eV) ほど大きくはなく、また、(110)面



の仕事関数は(100)面よりも大きいいため、結局酸素処理後の仕事関数の値は(100)面の場合より大きい値となった。

XPSの観察結果からは、タングステン(110)面においては(100)面の場合と同様にZr-O複合体の形成が起こることが確認された。この事実より、Zr-O複合体の形成は面方位に依存せず、酸素処理により形成されることが明らかになった。このように、(100)面同様Zr-O複合体が形成されるにも関わらず、仕事関数の減少量が(100)面の場合よりも小さいという結果より、仕事関数の低下は単にZr-O複合体の形成のみにより起こるものではなく、面方位に依存するものであると考えられる。

濃度変化に注目すると、蒸着したジルコニウムの量は酸素中加熱により減少し、その後のフラッシングにより徐々に増加してゆくことが確認された。この結果は、タングステン(110)面においてもジルコニウムのバルク内への体積拡散が起こっている可能性を示唆している。一方、酸素濃度についてはジルコニウム濃度の増減に追従して増減する傾向がみられた。これは、タングステン(100)面においてはジルコニウムが増加するにつれて酸素が減少して行く傾向がみられたのとは対照的である。これより、タングステン(110)面においては、(100)面における酸素とジルコニウムとは異なった挙動をしていると考えられる。さらに、本研究で用いた試料には、タングステン(100)試料においてみられたような無数のエッチピットが存在しており、これらの影響についても考慮する必要がある。

LEED観察の結果によれば、タングステン(110)面における表面構造変化は、(100)面の場合にみられたような著しいものではないが、Zr-O複合体が形成されて仕事関数が減少してゆく過程において表面構造変化が起こっていることが確認された。1800 Kでのフラッシング後、比較的明瞭な超格子構造が観察されているが、このときXPSや仕事関数においては状態変化が起こっている過渡的な状態であった。そして仕事関数が最低になった2000 Kでのフラッシング後においては、このような超格子構造は観察されず、むしろLEEDパターンは不明瞭になった。この状態が、表面吸着物が下地の表面構造に従った状態を示しているか、それとも不規則になっている状態であるかはこの結果からは断定できない。いずれにしても、Zr-O複合体が生成され、仕事関数が最低になった状態においても、タングステン(100)面において観察されたような特徴的な超格子構造は伴っていない点がZrO/W(100)表面形成の場合とは異なっている。

これらの結果から、タングステン(110)面においては、Zr-O複合体の生成は起こるものの、(100)面の場合にみられたような配列構造が取れないため、仕事関数の大きな低下は起これないと考えられる。

## 6-5 結言

本章では、ZrO/W(100)表面の面方位依存性について考察するために、タングステン(110)面を用いてジルコニウムの蒸着、および酸素処理による表面状態の変化について調査を行った。本実験により得られた結果は次の通りである。



1. タングステン(110)面においても酸素処理によりZr-O複合体の生成は起こった。
2. 酸素処理により表面構造に変化が起こるが、タングステン(100)面ほど複雑な変化はみられなかった。
3. タングステン(110)面においても酸素処理により仕事関数の減少が起こるが、タングステン(100)面の場合ほど大きな低下は起こらなかった。
4. 仕事関数が低下した状態においては、Zr-O複合体濃度はほぼ最大値になるが、表面構造においては、タングステン(100)面のような特徴的な超格子構造はみられなかった。

以上の結果から、ZrO/W(100)表面の形成は、タングステン(100)に特有な現象であると推察できる結果が得られた。タングステン(100)表面のような仕事関数の低下が起こるためには、Zr-O複合体が表面に形成されるだけでなく、それが有る特有な配列を取る必要があると考えられる。そしてそのような配列を取るためには、下地の原子配列が重要な役割を果たすと考えられる。



## 第7章 ZrO/W(100)表面の仕事関数低下機構に関する考察

### 7-1 緒言

これまで、ZrO/W(100)表面の形成過程、およびZrO/W(100)表面の特性について述べてきた。本章では、これまで示した実験事実を総合し、ZrO/W(100)表面の形成過程に関して考察を行う。また、ZrO/W(100)表面において仕事関数が低くなる原因について考察する。

### 7-2 ZrO/W(100)表面形成過程に関する考察

#### 7-2-1 酸素中加熱による表面状態の変化

ジルコニウムを蒸着したタングステン(100)単結晶を酸素処理することにより、仕事関数、表面組成、化学結合状態、表面構造に変化が生じることが確認された。図7-1にジルコニウム濃度、仕事関数とLEEDパターンの変化の様子を比較した図を示す。XPSの分析結果では、酸素中加熱開始から40秒の間は様々な状態のジルコニウムが共存している状態であった。ジルコニウム蒸着後に観察された $p(1 \times 1)$ 構造は、ジルコニウムがタングステン(100)表面において、下地のタングステン(100)の原子配列と同じ構造で堆積してゆくことを示している。これが酸素中加熱により酸化が進むにつれて超格子構造が現われ、加熱時間が経過するにつれ表面構造が変化する様子が観察された。酸素中加熱を行うとジルコニウムの量は減少することがXPSの分析結果から確認された。またこのときにバルク内へのジルコニウムの拡散が起こっていることが深さ方向分析の結果から確認された。これらの結果から、LEEDでみられた逆格子空間における短周期構造への移行は、実空間においては長周期構造へと変化していることを示し、ジルコニウムのバルク内への拡散に伴う表面被覆率の減少に対応していると考えられる。酸素中加熱から40秒後にはLEEDパターンにおいて $p(2 \times 2)$ 構造がみられたが、それ以降は下地のタングステン(100)面のパターンである $p(1 \times 1)$ 構造の中に、スポットとスポットの間を結ぶストリークがみられるパターンへと移行した。このとき、表面のジルコニウムはほぼ完全に二酸化ジルコニウムに変化した。このようなパターンは、表面吸着物の配列は下地のタングステンの配列に対して不規則性を含んでいることを示唆している。しかしながら、ストリークが下地の配列に対して規則正しく現われていることから、下地の配列に何らかの依存性を持った状態であると考えられる。

酸素中加熱においてみられたジルコニウム量の減少は、何らかの形でバルク内への体積拡散が起こったことが原因であることを前に述べた。拡散の原理から考えれば、表面に存在するジルコニウムの高濃度な層からジルコニウム濃度の薄い層へ拡散が起こることは自然に思われる。実際、深さ方向分析の結果から、酸素とジルコニウムの両者とも表面より



相当深くまで存在し、さらにジルコニウムと酸素の化学結合状態は深さ方向に対して変化しないことが確認された。この結果から、酸素中加熱により二酸化ジルコニウムの体積拡散が起こり、バルク内へ一様に拡散して行くと考えられる。しかしながら、このような体積拡散は酸素の存在下においてのみ起こり、ジルコニウムを蒸着したタングステン(100)単結晶をただ超高真空中で加熱してもジルコニウムの拡散を示唆するような変化はみられなかった(2-6節参照)。これより、酸素の存在がジルコニウムの体積拡散を起こすために必要であることが示された。

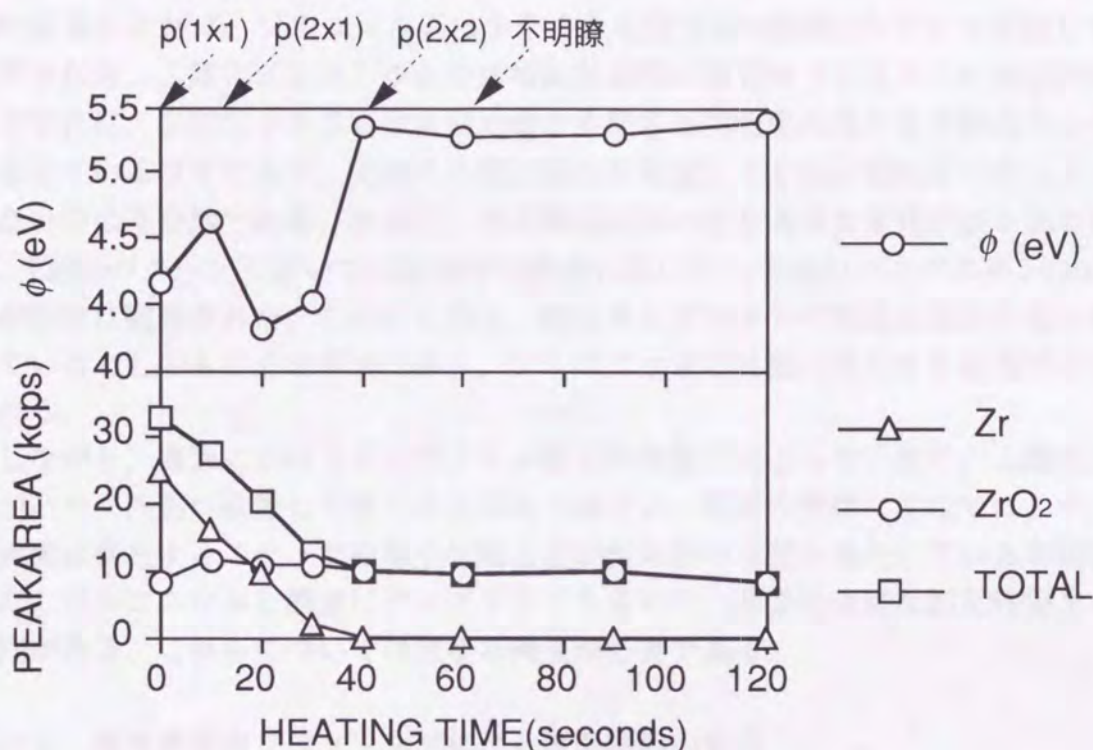


図7-1 酸素雰囲気中での加熱による仕事関数とジルコニウム濃度の関係。

具体的な結果は本論文には示していないが、本研究においてジルコニウムを多めに蒸着すると、酸素中加熱を行ったとき、表面のジルコニウムを完全に酸化させるために通常より長い時間が必要である場合がしばしば経験された。本来、ZrO/W(100)表面に形成のために必要なジルコニウムは単原子層程度で充分であると考えられているが[24]、これは上で述べたような理由によるものであると考えられる。本実験では被覆度を約3原子層と見積もっているが、タングステン(100)表面におけるジルコニウムの成長は、Stranski-Krastanov型であると考えられている[33]。これは最初の単原子層は一様に成長し、2原子層以降は島状に成長する様式であり、そのため、蒸着膜にはジルコニウムが島状に成長して層が厚くなった部分と、ジルコニウム層が薄い部分が存在することになる。そのため酸化はジルコニウム層の薄い部分から進み、島状の層が厚い部分は酸化が進むのは遅く、酸化できないジルコニウムが最後まで残ると考えられる。このようなことから、ジルコニウム膜が厚い部分では酸化が妨げられる。酸化によりジルコニウムの体積拡散が促進されるとすると、



結果的にジルコニウム膜が厚い部分ではZrO/W(100)表面の形成が阻害されることになる。

酸素の存在はジルコニウムの酸化に必要であり、これがジルコニウムのタングステンバルク内への体積拡散に関して重要な役割を果たしていることが示唆されたが、単にジルコニウムの酸化のみでは、ジルコニウムの体積拡散の原因を説明することはできず、何らかの形で体積拡散を促す働きがあると考えられる。Danielson and Swansonは、酸素中加熱により酸化タングステンが生成され、これに伴ってジルコニウムの拡散が起こると考えられていた。本研究ではXPSによる角度依存性分析の結果から、最表面層に酸化ジルコニウムの存在が示唆されたが、その存在は明瞭な形では確認されなかった。スパッタによる深さ方向分析結果によれば、ジルコニウムは少なくとも数百Åの範囲にわたって拡散していることが示された。二酸化ジルコニウムの体積拡散過程に酸化タングステンの形成が関与しているとすれば、二酸化ジルコニウムが分布する深さと同程度の深さまで酸化タングステンが分布しているはずであり、光電子の脱出深さを考慮しても[39] 酸化タングステンが検出されないのは不自然である。さらに、表面構造においても大きな変化が現われるはずであるが、LEEDパターンにおいては酸素中加熱後においても下地のタングステン(100)構造の配列が明瞭に観察された。このことから、酸化タングステンの形成は起こらないか、形成されているとしてもごくわずかであり、ジルコニウムの拡散に寄与する程度ではないと考えられる。

しかしながら、表面におけるタングステン原子の移動が起こらない限り、二酸化ジルコニウムがバルク内部へ拡散してゆくことはあり得ない。拡散の機構に関しては、タングステンの表面に存在するステップや格子欠陥などが何らかの役割を果たしている可能性がある。また、ジルコニウムと酸素にタングステンを含めた、非常に複雑な相互作用をしている可能性がある。これらについては更なる調査が必要である。

### 7-2-2 超高真空中フラッシングによる表面状態の変化

酸素中加熱終了後に超高真空中でフラッシングを行うと、フラッシング温度が上昇するにつれ、表面のジルコニウムは二酸化ジルコニウムからZr-O複合体へ変化してゆく、ジルコニウム濃度自体が増加してゆく様子が観察された。この挙動をLEEDパターンの変化と比較すると、二酸化ジルコニウムがZr-O複合体より多い領域では $p(2 \times 1)$ パターンが現れており、Zr-O複合体の濃度が二酸化ジルコニウム濃度より多くなるとこのパターンが消え、 $c(4 \times 2)$ パターンへと移行した。仕事関数は、これらの変化に伴って減少してゆく傾向が観察された。

図7-2に、超高真空フラッシング時のジルコニウム濃度変化、仕事関数とLEEDパターンの変化を比較した図を示す。フラッシング開始直後にみられた $p(2 \times 1)$ パターンは、酸素中加熱時に観察されたものと同じパターンであった。酸素中加熱時においては、表面のジルコニウムが二酸化ジルコニウムへと変化している過渡的な状態のときにこのパターンが現れており、表面のジルコニウムが完全に二酸化ジルコニウムに変化してしまうと、このパターンは消滅した。超高真空中フラッシング時においても、二酸化ジルコニウムがZr-O複合体へと変化しているときにこのパターンが現れており、完全にZr-O複合体に変化するとこのパターンは $c(4 \times 2)$ パターンへと変化した。このLEEDパターンの変化にみられる、



p(2x1)からc(4x2)構造の変化は、表面吸着物の被覆率が減少していることを意味している。p(2x1)およびc(4x2)の逆格子パターンを、単純に実空間に変換したときの表面構造を図7-3に示す。この図では、吸着物が単純な球形をしており、しかもそれらが4-foldの位置を取ると仮定して描いてある<sup>註</sup>。この図から、c(4x2)構造を持つ表面は、p(2x1)構造を持つ表面に対して極めて疎な構造を形成していることが分かる。このような表面構造の変化は、ジルコニウム濃度が増加していることと相反する結果である。表面組成の角度依存性の結果からも、c(4x2)構造を持つ表面では、p(2x1)構造の表面よりもジルコニウム濃度が高いことが確認されている。このことから、p(2x1)パターンはジルコニウムの酸化物の配列のみを反映したものではないと考えられる。前述したように、タングステン(100)バルク内部へのジルコニウムの拡散には複雑な機構が働いていることが予想され、ジルコニウム、酸素、タングステンが関与した複雑な表面構造を形成していることが予想される。ジルコニウム濃度を考えても、p(2x1)パターンが観察されたときの濃度は約5%前後であり、これは蒸着直後の1/4以下の値である。また、最表面から数十Åの範囲を分析していることを考えると、最表面に存在するジルコニウムはごくわずかで、むしろ表面はタングステンや酸素、そしてジルコニウムが共存し、複雑に相互作用している状態であると考えられる。

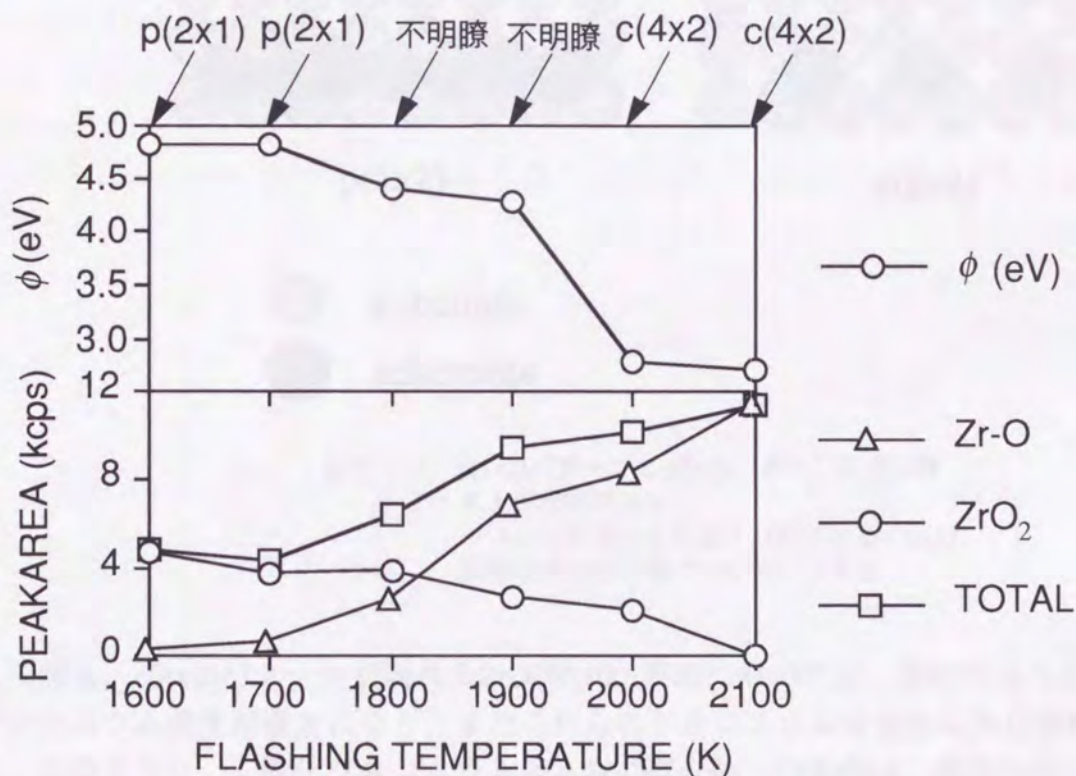


図7-2 超高真空中フラッシングによる仕事関数変化とジルコニウム濃度の関係

<sup>註</sup> 実際のLEEDパターンの解析は、多重散乱の効果など複雑な問題を含んでおり一般に単純ではない。そのため、ここに示した実空間モデルが妥当であるかについてはさらに詳細な検討が必要である。



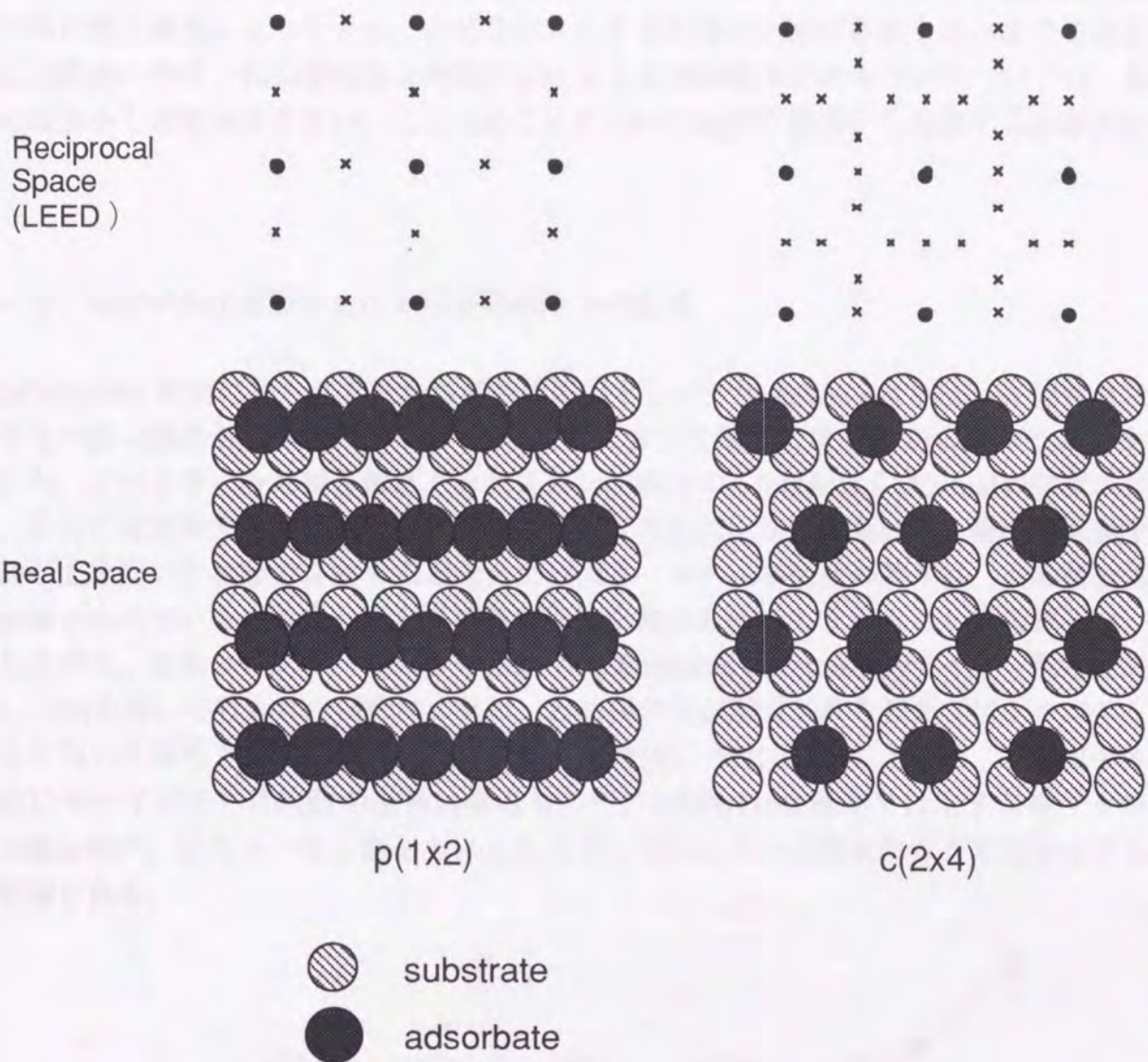


図7-3  $p(1 \times 2)$ パターンと $c(2 \times 4)$ パターンの逆空間および実空間表示  
 一つ一つの球の直径および格子定数の比は、実際の大きさに基づいて描いてある。

これに対し、 $c(4 \times 2)$ パターンが現れるZrO/W(100)表面においては、偏析により表面におけるジルコニウム濃度が最大になり、またこれらのジルコニウムは完全にZr-O複合体へ変化した。このような、二酸化ジルコニウムからZr-O複合体への変化は、表面へのジルコニウムの偏析に伴って起こっている。通常の酸化物は、単なる加熱により低次の酸化状態へと移行するとは考えにくく、Zr-O複合体の生成は二酸化ジルコニウムのバルク中における挙動と深く関連していると考えられる。この過程において、タングステンが何らかの役割を果たしている可能性もある。但し、タングステン(110)面においてもZr-O複合体の生成が確認されたため、Zr-O複合体の生成が(100)面に特有の現象であるとは考えられない。

本研究の結果から、 $c(4 \times 2)$ で示されるような規則正しい構造を取り、表面におけるジルコニウム濃度が最大になり、さらにこのジルコニウムが完全にZr-O複合体に変化するこ



とが低仕事関数表面の形成のために必要な条件であると考えられる。しかしながら、Zr-O複合体が最大濃度になったとき、なぜこのような表面構造が形成されるか、またこのような表面構造の形成と低仕事関数との間にどのような相関関係があるのかについては、本研究の結果からは断定できない。これらのことについては別の観点から考察する必要がある。

### 7-3 ZrO/W(100)表面における仕事関数低下の原因

ZrO/W(100)表面に見られる低仕事関数の原因として、Danielson and Swanson は電気双極子をもつZr-O複合体がタングステン(100)表面において電気二重層を形成するためであるとした。このとき、Zr-O複合体はタングステン(100)上の4-foldもしくは2-foldの位置に存在し、さらに電気陰性度の高い酸素はジルコニウムの下になり、表面に対し垂直で双極子の正側が上を向いた状態で存在すると考えた(図7-4)。本研究の結果は、Zr-O複合体が従来考えられているよりも、さらに複雑な構造を持つものでありうることを指摘した。しかしながら、志水らのグループによりISS (Ion Scattering Spectroscopy: イオン散乱分光) [26, 53]を用いて行われた研究によれば、Zr-O複合体が形成された表面ではジルコニウムが上を向いた状態で存在していることが示された[51, 52]。このことから、Zr-O複合体の構造についてはさらに検討の余地はあるものの、ZrO/W(100)表面では電気双極子を持つZr-O複合体が、ジルコニウム側を上にして存在しているという従来の考え方は妥当であると推測される。

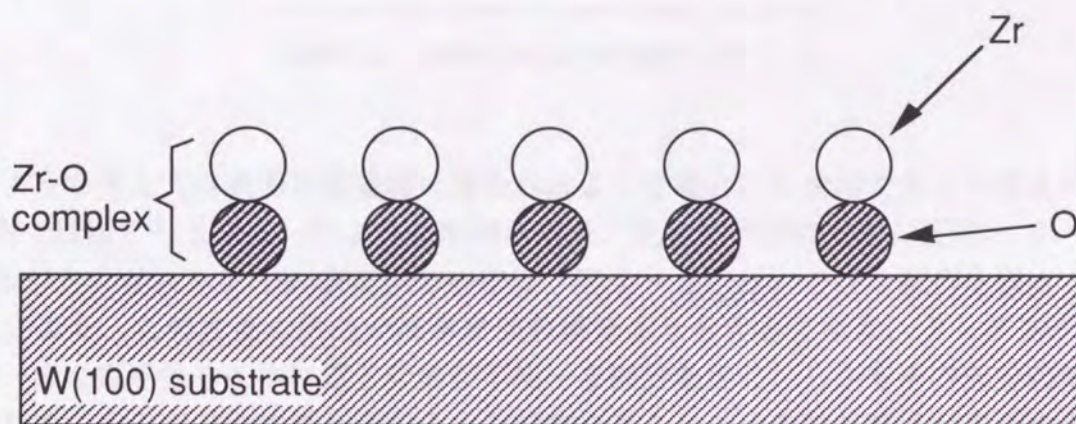


図7-4 Zr-O複合体表面のモデル図。

金属表面の仕事関数を説明するために、ジェリウム模型[53-55]を用いた近似計算がKohnとLangによって行われた[54, 56]。これによれば、表面の電子密度が疎なほど仕事関数が低くなる。表面の電子密度は、一般的に表面の面密度が高くなるほど表面への電子の染みだしが大きくなるために電気二重層が形成され(図7-5(a))、結果的に仕事関数が大きくなる。また、表面に大きな凹凸があると、電子の染みだしが平滑化されるため、



結果的に電気二重層が弱められ、仕事関数が低くなる (図 7-5 (b))。これをタングステン表面に適用すると、面密度の最も高い(110)面は仕事関数が大きくなる。一方,(111)面の様な凹凸の大きい面では、仕事関数が比較的 low になる (表 7-1)。

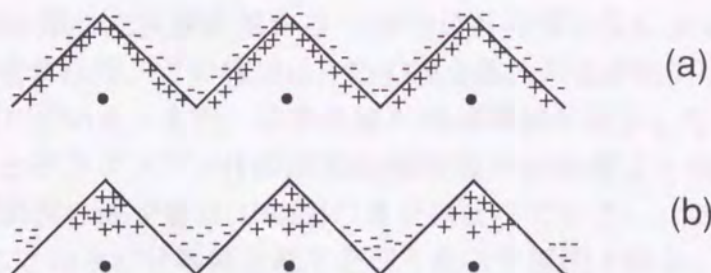


図 7-5 電子の染み出しによる電気二重層の形成と平滑化による電気二重層の減少。

表 7-1 タングステン単結晶の仕事関数 (eV)

(110)	(100)	(111)
5.25	4.63	4.47

面密度は、(110)>(100)>(111)の順で小さくなる。

このような考え方は表面が吸着物に覆われるような場合にも適用できると考えられる。p(2x1)面では図 7-3 (a) のような配列を取り、比較的吸着物が密に配列している。Zr-O複合体がタングステン(100)表面においては、図 7-3 (b) の様な配列を取って存在することにより、この表面の凹凸が清浄表面の場合よりも大きくなり、タングステン(100)表面の様な電子分布の中に電子分布が不均一な部分を生じ、しかもその部分の電子密度が低いため、そこが電子の通り道のような役割を果たし、その結果電子が表面から脱出するに容易になり、仕事関数が低下すると考えられる。さらに、この複合体が双極子を持ち、電子密度の疎なジルコニウム原子側が上を向いて配列することにより、複合体の存在する位置では電子密度が極めて疎になるため、結果的に仕事関数を大きく下げる働きを持つと考えられる。

一方、酸素中加熱後に得られた、約 5.3 eV の高い仕事関数については、ジルコニウムの酸化が関与していると考えられるが、この値を二酸化ジルコニウムの仕事関数として過去に報告されている値と比べると [40]、相当高い値となっている。これらの報告値は、測定方法も条件も異なるので、単純な比較はできないが、表面の電子状態の変化が関与している可能性もあり、今後さらに詳細な検討を行う必要があると考えられる。



#### 7-4 タングステン(110)面におけるZr-O複合体形成

タングステン(110)面を用いた実験結果から、(100)以外の面方位においてもZr-O複合体が生成されることが確認された。この結果は、Zr-O複合体の形成が面方位に依存しない可能性があることを示唆している。また、これに伴い仕事関数も減少したが、その値は約1 eV程度であり、もともとタングステン(110)面の仕事関数が(100)面より約0.8eV大きい事を考慮に入れても、仕事関数の減少量は(100)面の場合に比べて小さい。これより、単にZr-O複合体が形成されることのみが仕事関数低下を引き起こす原因ではないことが示された。

このような(100)面と(110)面との違いは、表面構造の違いに起因すると予想される。図7-5にタングステン(100)面と(110)面の表面構造の違いを示す。(110)面は(100)面に比べて面密度が高く、また(100)面のような4-fold siteは存在しない。そのため(100)面に比べてZr-O複合体が安定に存在しうる位置がなく、仕事関数の低下に必要な配列構造が取れないと考えられる。

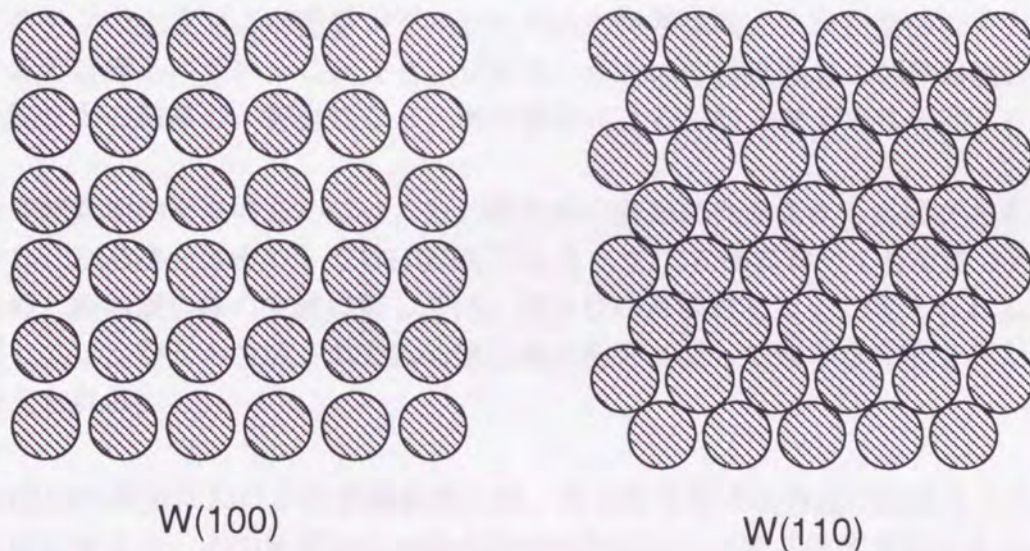


図7-6 タングステン(100)面と(110)面の表面構造。

ジルコニウムがタングステン(100)面に選択的に吸着する可能性については、以前から指摘されていたが、比較的最近にFEMとFIMを用いて行われたタングステンエミッター上におけるジルコニウムの挙動に関する研究によれば、ジルコニウムを蒸着し、温度を上昇



させるにつれてエミッター全体に存在していたジルコニウムは(111)面と(100)面へと移動して行く。さらに温度を上げると、(100)面におけるジルコニウム濃度が異常に高くなった。これはタングステン(100)面がジルコニウムが安定に存在できる面であることを示していると考えられる。このようなことが起こる原因としては、ジルコニウム原子の金属結合半径( $=3.20 \text{ \AA}$ )とタングステン(100)面における格子間隔( $=3.16 \text{ \AA}$ )がほぼ同じであることが考えられるが、詳細な機構についてはさらに検討が必要である。いずれにしても、このような面方位に対する選択性が酸素雰囲気中におけるジルコニウムの挙動に影響を与えていると考えられる。

## 7-5 結言

本章では、本研究で得られた結果を総合して、ZrO/W(100)表面における仕事関数低下機構について総合的な考察を行った。この結果をまとめる。

1. ZrO/W(100)表面の形成過程には、下地のタングステンの原子の移動が何らかの形で起こっている。しかしながら、本研究の結果からは、従来考えられていたような酸化タングステンの生成および蒸発がジルコニウムの体積拡散および表面偏析を引き起こしているとは考えにくい。これより、ジルコニウムの体積拡散および表面偏析には、表面欠陥などの結晶の不完全性など、別の要因によるものと考えられる。
2. 低仕事関数面の形成のためには、Zr-O複合体が表面に生成される必要がある。しかしながら、Zr-O複合体そのものは(100)面のみならず(110)面においても生成された。そのため、Zr-O複合体の生成に関しては、面方位には依存しないと考えられる。面方位に関しては、むしろ生成されたZr-O複合体の配列に関して大きな役割を果たしていると考えられる。
3. ZrO/W(100)表面における仕事関数低下が、その特有な表面構造に起因するものであると仮定すると、その原因はZr-O複合体の配列が表面の電子密度を減少させること、さらにZr-O複合体そのものが双極子モーメントをもつためであると考えられる。



## 第8章 結論

本研究では、ZrO/W(100)表面における仕事関数低下機構を解明することを目的として、この表面をX線電子分光法および低速電子回折を用いて調査した。本研究において得られた知見をまとめると次のようになる。

1. ZrO/W(100)低仕事関数表面において、金属ジルコニウムと二酸化ジルコニウムとの中間的な酸化状態を持つ、Zr-O複合体が実際に形成されていることが確認された。このときの酸化状態は、Zr-3dピークの位置から、Zr<sup>1+</sup>であると推定され、酸素との結合を仮定すると、Zr<sub>2</sub>Oに近いものであった。
2. W(100)表面に蒸着されたジルコニウムがZr-O複合体となる過程においてジルコニウムは、酸素雰囲気中で加熱されることにより完全に酸化して二酸化ジルコニウムとなり、これが超高真空中でフラッシングを行うことによりZr-O複合体へと変化した。
3. ZrO/W(100)低仕事関数面が形成される過程において、表面構造が何段階かの変化が起こり、最終的にはc(4x2)構造を示した。この構造はZrO/W(100)表面に特有の配列であると考えられる。
4. 仕事関数の変化は、表面組成、表面構造の両方が変化することにより引き起こされた。低仕事関数面の形成は、単にZr-O複合体の濃度が増加するだけでなく、これが特定の配列を取ったときに起こった。
5. 酸素処理の途中過程において、深さ方向に対して組成の変化が起こり、酸素中加熱後には二酸化ジルコニウムがバルク内深くまで拡散していることが確認された。また、その後の超高真空中フラッシングによりZr-O複合体の表面への偏析が起こる。このとき表面近傍にZr-O複合体層が存在していることが確認された。
6. タングステン(110)面に対してジルコニウムの蒸着を行い、これを酸素処理したところ、表面にZr-O複合体が生成することが確認された。しかしながら、仕事関数はタングステン(100)面の場合ほど減少せず、また(100)面の場合の様な特徴的な表面構造も観察されなかった。これより、仕事関数の低下は単にZr-O複合体が表面に生成するために引き起こされるものではなく、表面構造に依存した、特定の構造が形成されることにより実現されるものであると考えられる。

これまでは、W(100)表面にジルコニウムを蒸着し、これを酸素中で加熱することによりZr-O複合体の形成、およびバルク内部への体積拡散が起こり、それに引き続き超高真空中でフラッシングを行うことにより、バルク内から表面にZr-O複合体が析出し、これが表面層を形成すると考えられてきた。しかしながら、本研究においては酸素雰囲気中での加熱によってはZr-O複合体の形成は起こらず、二酸化ジルコニウムが形成されるという結果が得られた。さらに、これが超高真空中加熱によってZr-O複合体へと変化してゆくことが明らかになった。これらの結果は、従来考えられてきた機構とは一致せず、別の機構が働



いていると推定される結果が得られた。また、Zr-O複合体の形成とその特定の配列の相関関係を断定するには、本研究の結果はまだ不十分であると考えられる。

ZrO/W(100)表面の形成過程を明らかにするために、今後さらに調査すべき点を列挙する。

1. 酸素中加熱により起こる二酸化ジルコニウムのW(100)バルク内への拡散機構を明らかにする。
2. バルク内へ拡散した二酸化ジルコニウムの表面への偏析過程およびZr-O複合体への変化過程の相関関係を明らかにする。
3. ZrO/W(100)表面の構造を明らかにする。

また、これらの現象を、単にジルコニウムと酸素の結合状態のみで説明するのではなく、タングステンも含めた、3元系として考える必要もあると考えられる。そのため、次の点について考える必要がある。

4. 酸素処理によるタングステン原子の挙動について検討する。

これらを明らかにするためには、深さ方向に関するさらに詳細な調査が必要であると考えられる。このためにはXPSによる角度依存性分析をさらに詳細に進める必要がある。また、表面構造を明らかにするためにはLEED観察において、I-V特性を調べることにより詳細な構造解析を行う必要があると考えられる。さらに実空間においてZrO/W(100)表面がどのような構造を取っているかという問題は極めて興味がある問題である。これを明らかにするために、走査型トンネル顕微鏡によるZrO/W(100)表面の実空間観察がもっとも直接的であり、また有力な手段であると考えられる。

本研究で対象としたジルコニウム以外にも、チタン、ハフニウム、アルミニウム等の金属においても同様な現象が起こることが知られている。そのためこれらの金属についても系統的に調査する必要がある。さらに、下地基板材料についても他の材料を用いた実験を試みることも必要と考えられる。

これらの機構を明らかにしてゆくことにより、新たな電子材料の開発に関して、重要な情報を得ることが期待できる。



## 付録A. タングステン, ジルコニウムおよび酸素の物性

タングステン, ジルコニウムおよび酸素の物性値について以下に列挙する.

### 1. タングステン (W)

原子番号	74
原子量	183.84
結晶構造	体心立方格子
格子間隔	3.1647 Å (at 20 °C)
金属結合半径	1.37 Å
融点	3410±10 °C
密度	19.21 (g/cm <sup>2</sup> )
電気陰性度	1.7
仕事関数	4.6 eV ([100]), 4.5 eV (平均値)

### 2. ジルコニウム (Zr)

原子番号	40
原子量	91.22
結晶構造	六方細密格子
金属結合半径	1.59 Å
融点	1850 °C
密度	6.51 g/cm <sup>2</sup> (at 20 °C)
電気陰性度	1.4
仕事関数	3.9 eV (平均値)

### 3. 酸素 (O)

原子番号	8
原子量	16.00
金属結合半径	1.59 Å
密度	6.51 g/cm <sup>2</sup> (at 20 °C)
電気陰性度	3.5



付録B-1. X線光電子分光法[28, 30]

金属などの固体表面にX線や紫外線などの光を照射すると、表面から電子が放出される。これは光電効果として知られている現象である。このとき、光が照射されている物質から放出される電子の持つ運動エネルギーは、その物質に固有の値を持つ。そのため、このエネルギーを測定すれば電子を放出している物質の同定が可能となる。これを利用したのがX線光電子分光法(XPS)である。

光電子分光のエネルギー関係は図B-1の様な図で説明される。X線により試料内の束縛電子が励起され、X線光子のエネルギーから電子の束縛エネルギーと試料の仕事関数を引いた分のエネルギーを持った光電子が放出される。この光電子は分析器に取り込まれてエネルギー分析される。このとき、注目する電子の束縛エネルギーを $E_b$ とすると、次の関係が成立する。

$$E_b^v = h\nu - E_k - (\phi_{sp} - \phi_s)$$

ここで $E_b^v$ は真空準位から測った束縛エネルギー、 $E_k$ は放出された光電子の運動エネルギーであり、 $\phi_{sp}$ および $\phi_s$ はそれぞれ分析器および試料の仕事関数である。フェルミ準位から測った束縛エネルギーの値を $E_b^F$ とすると、

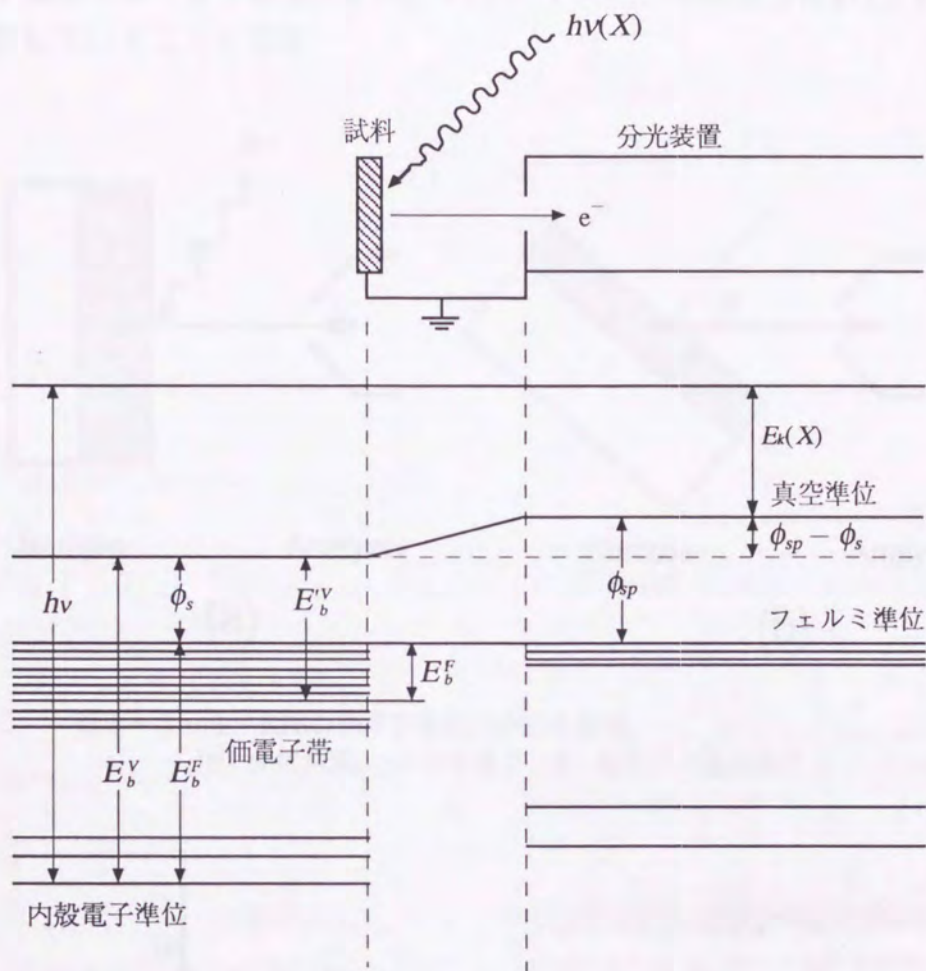
$$E_b^F = h\nu - E_k - \phi_{sp}$$

となる。 $E_b^F$ は元素に固有の値であり、この値を知ることができれば元素の同定が可能となる。上式は、 $E_k$ を測定すればこの $E_b^F$ を知ることができることを意味する。

$E_k$ の値の測定方法としては、大きく分けて阻止電場を用いる方法と偏向を用いる方法に大別され、それぞれ分析装置も異なる。XPSの場合は通常静電偏向型の分析器が用いられ、分解能や電子光学系の「明るさ」、工作の容易さなどから、180°半球型、円筒鏡面型の分析器が良く用いられる。またXPSに用いられる特性X線は、エネルギーが1200~1500 eV程度あれば十分であるが、高分解能を得るためにはX線の固有幅が小さいことが望まれる。この様なことから、XPS用のX線源としてはMg-K $\alpha$ 線(1253.4 eV)やAl-K $\alpha$ 線(1486.6 eV)が用いられる。このようにして、あるエネルギー範囲で電子のエネルギーとその量の関係を掃引することにより、光電子スペクトルが得られる。

XPSの特長として、その表面敏感性が挙げられる。X線が照射され、表面から放出される電子の脱出深さは数~数十Åであり、そのため固体の表面数原子層に存在する元素の検出、同定が可能である。また、化学効果を調べることが容易であることも挙げられる。表面に存在する元素の結合状態が変化すれば、原子内の各電子が受ける静電引力に変化を生じ、電子の束縛エネルギーに変化が起こる。これがスペクトル中でピーク位置の変化として現れる。このピーク位置のシフトを調べると、酸化や化合物の形成など、化学結合状態の変化を知ることができる。この様な現象は化学シフトと呼ばれ、表面における化学状態を知るための有力な手段となっている。同様な化学効果はオージェ電子分光法(AES)によっても観測される。しかしながら、AESで観測される化学効果は一般に複雑で、指紋的に扱われている場合がほとんどである。これに対し、XPSの化学効果は解析が比較的容易で、また定量的な扱いが可能である。このため、XPSは表面の元素分析のみならず、化学状態の分析法として広く用いられている。





図B-1 光電子分光のエネルギー関係

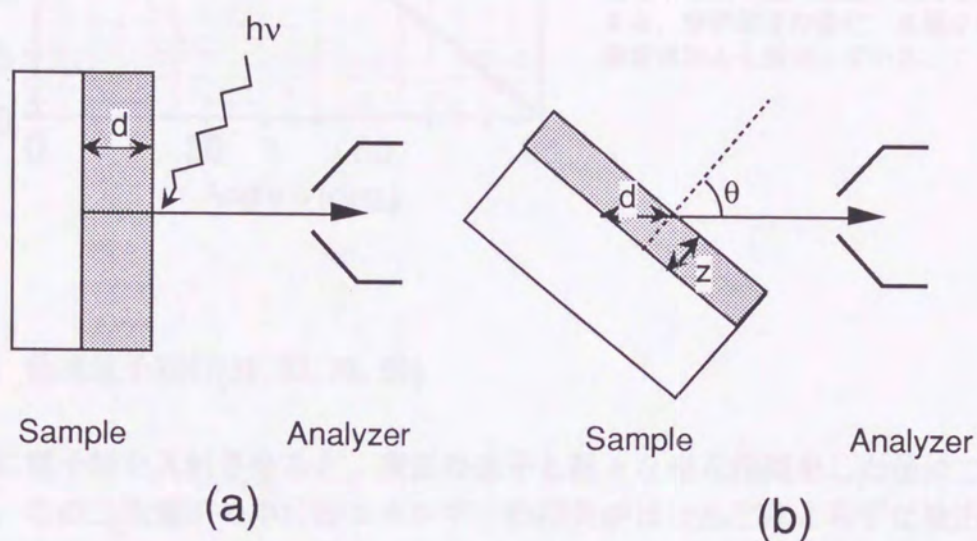
付録B-2. XPS分析の角度依存性[28, 30]

XPSにより表面分析を行う場合、分析器から試料表面を垂直に眺める角度で分析すると(図B-2-1(a))試料の最表面から最大で数10 Åの範囲の深さを分析していることになる。これは、試料から放出される光電子の脱出深さが数 Å~数十 Åの値を持つためである(図B-2-2)。このため、真の表面の情報进行分析していることにはならない。しかし、図B-2-1(b)のように試料を傾け、分析器の軸方向と試料表面の法線のなす角を大きくした状態で分析を行うと、光電子の脱出深さは不変であるが、分析器に取り込まれる光電子の放出される位置が見かけ上浅くなるため、結果的に分析深さは小さくなる。分析器の軸方向と試料表面の法線のなす角を $\theta$ とし、分析深さを $z$ 、光電子の脱出深さを $d$ とすれば、

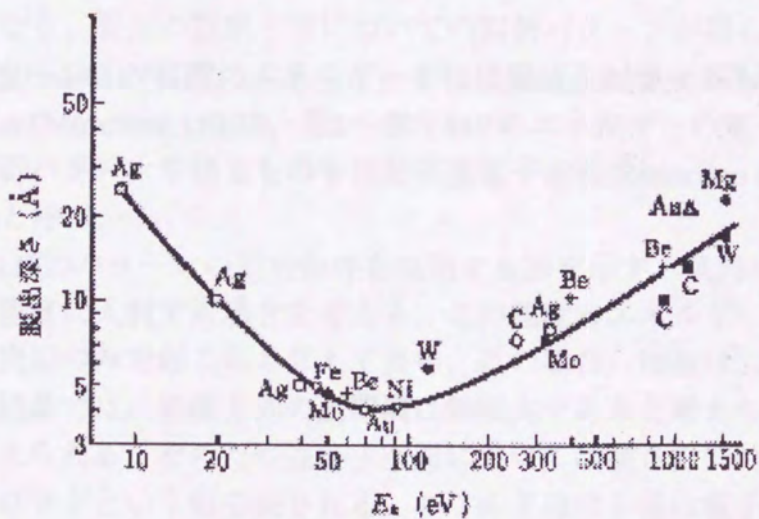
$$z = d \cos \theta$$



の関係が成り立つ。光電子の脱出深さを20 Åと仮定し、 $\theta$ の値と分析深さの関係をグラフにしたものが図B-2-3である。 $\theta$ の値を85°にすれば、分析深さは約1.7となり、ほぼ最表面を分析していることになる。

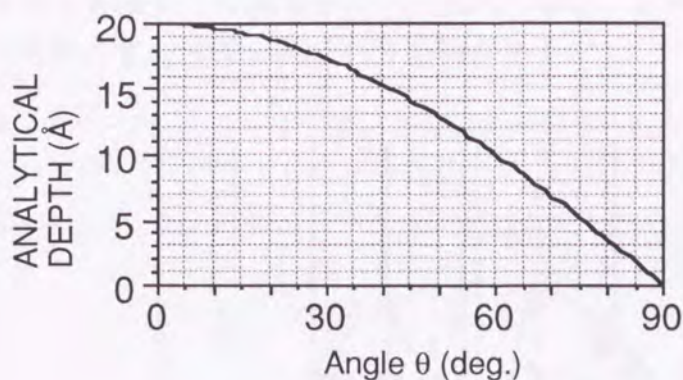


図B-2-1 XPSの角度依存性分析法の原理。  
 $\theta$ : 分析角度,  $z$ : 分析深さ,  $d$ : 光電子の脱出深さ



図B-2-2 光電子の脱出深さのエネルギー依存性。





図B-2-3  
光電子の取り込み角度を変えることによる、分析深さの変化。光電子の脱出深さは20Åと仮定している。

#### 付録C-1. 低速電子回折[31, 32, 58, 59]

固体表面に電子線を入射させると、表面の原子と様々な相互作用をした後に二次電子が放出される。この二次電子の中にはエネルギーの損失がほとんど起こらずに放出される弾性散乱電子が含まれる。この弾性散乱電子はブラッグの回折条件に従った回折を引き起こす。そのため、表面の原子が規則正しい配列を持っていると、その配列を反映した回折パターンが得られる。この様な現象はX線が入射して起こるX線回折と同じ現象であるが、入射エネルギーを小さくするか、もしくは視射角を大きくすれば、固体中の電子の平均自由行程が5~6Åとなり、表面の数原子層についての回折パターンが得られる。入射電子のエネルギーとして50~140 eV程度のエネルギーをほぼ垂直入射させるものを低速電子回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)、数k~数十keVのエネルギーの電子線を表面すれすれに入射させ、回折パターンを得るものを反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction)と呼ぶ。

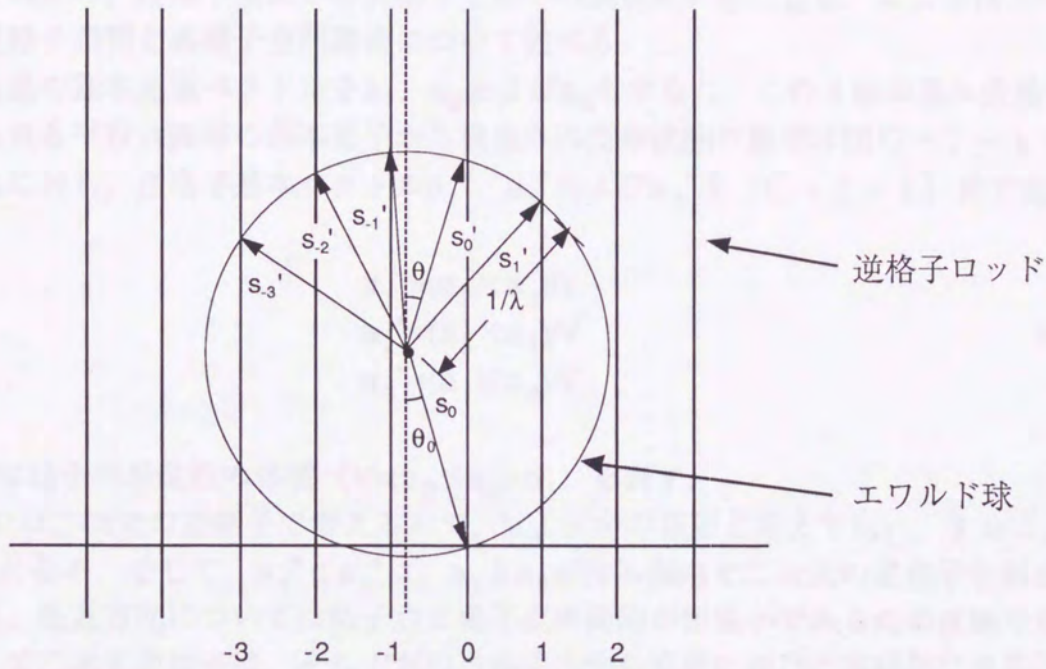
図C-1-1にLEEDパターンの回折条件を説明する図を示す。試料に数十~数百 eV程度の電子線がほぼ垂直に入射する場合を考える。この程度のエネルギーではLEEDにおいては回折はほぼ最表面のみで起こると考えて良い。この場合、回折は二次元結晶として考えられる。二次元結晶では、垂直方向の面間隔は無窮大であると考えられ、無窮大の周期を持っていると考えられる。そのため逆格子空間においては深さ方向の配列の周期は0と考えられ、逆格子ロッドという形で表される。エワルド球の半径は電子線のエネルギーで決まる波長の逆数で決まる値を持ち、エワルド球と逆格子ロッドが交わる点において回折点が現れる。

図C-1-2にLEED観察を行うためのLEED光学系の構成を示す。電子銃から放射された電子線は試料に入射し、背面反射された電子線が蛍光スクリーン上に入射する。このとき、表面原子が規則正しい配列を取っていると、蛍光スクリーン上に回折スポットを形成する。このパターンは覗き窓から観察され、カメラなどで記録される。

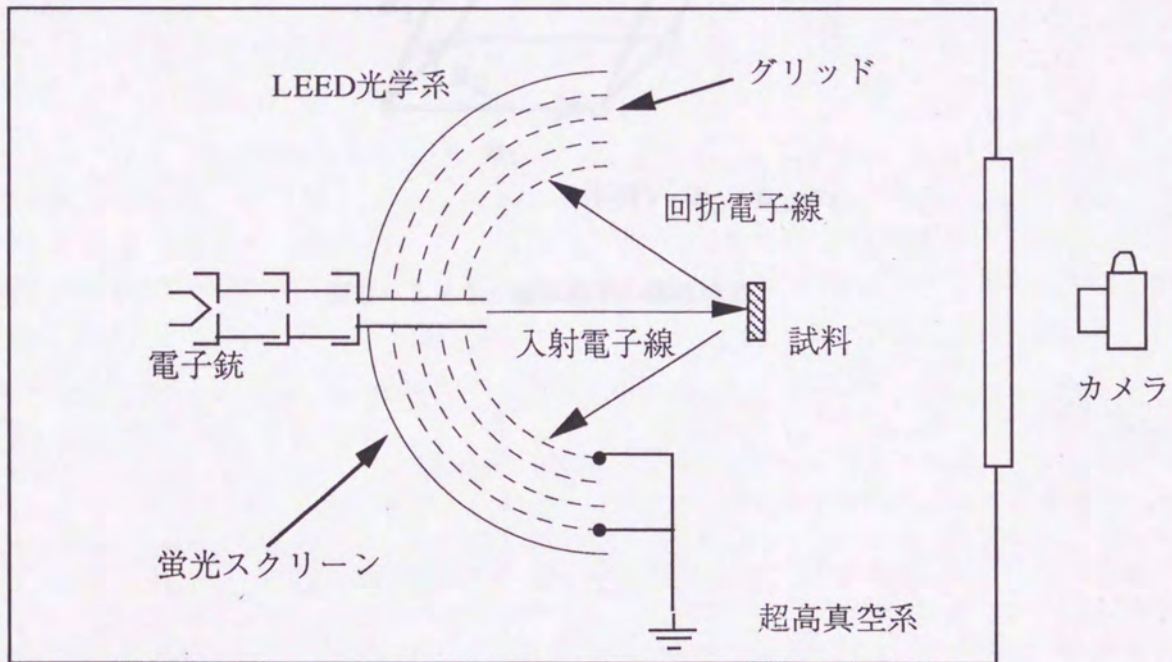
この様にして得られる回折パターンにより、表面の結晶構造に関する情報が得られる。また、原子の吸着などによる表面超格子を観察することができる。最表面の原子配列を逆格子空間で示したものであり、これを実格子空間の配列に変換する場合は、計算により逆



格子から実格子への変換を行う必要があるが、その作業は一般的に単純ではなく、他の解析法を組み合わせる必要がある。



図B-2 LEEDにおけるエwaldの作図.



図C-1-2 LEED光学系の例



付録C-2. 二次元逆格子[57-59]

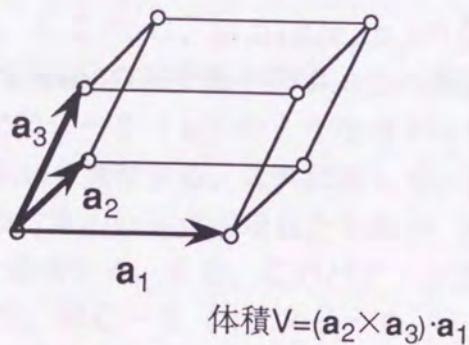
X線回折や電子回折により得られる回折像は、実空間の原子配列を反映した逆格子像である。そのため、逆格子空間から実格子空間への変換が必要になる。ここでは、一般的な場合の逆格子空間と実格子空間関係について述べる。

ある結晶の基本並進ベクトルを $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ および $\mathbf{a}_3$ とすると、この3個の基本並進ベクトルで表される平行六面体の基本格子から構成された単位胞のモデルは図C-2-1で表される。これに対し、逆格子基本ベクトル $\mathbf{a}_1^*$ 、 $\mathbf{a}_2^*$ および $\mathbf{a}_3^*$ を(C-2-1)式で定義する。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / V \\ \mathbf{a}_2^* &= (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) / V \\ \mathbf{a}_3^* &= (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) / V \end{aligned} \tag{C-2-1}$$

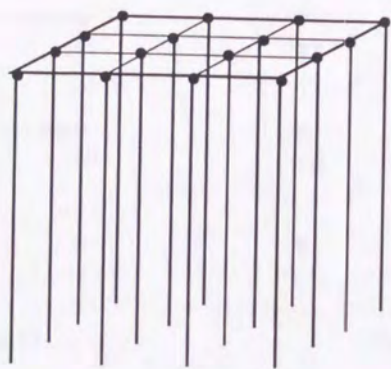
ここで $V$ は格子の単位胞の体積 ( $V = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1$ ) を表す。

LEEDでは二次元の逆格子で考えるので、 $|\mathbf{a}_3| \rightarrow \infty$ の極限と考えて良い。すると、 $|\mathbf{a}_3^*| \rightarrow 0$ となる。そして、 $\mathbf{a}_1^*$ と $\mathbf{a}_2^*$ は、 $\mathbf{a}_1$ と $\mathbf{a}_2$ が作る面内で二次元の逆格子を形成する。このとき、垂直方向については格子点と格子点の間隔が無限小であるため直線を形成し、結果として二次元逆格子は、それぞれの逆格子点から垂直に伸びた直線群になるこの直線群は逆格子ロッドと呼ばれる。このようにして形成される二次元逆格子空間の模式図を図C-2-2に示す。



図C-2-1 基本格子の体積模型。





図C-2-2 二次元逆格子空間の模型

付録C-3. Woodの表記法[31, 57-59]

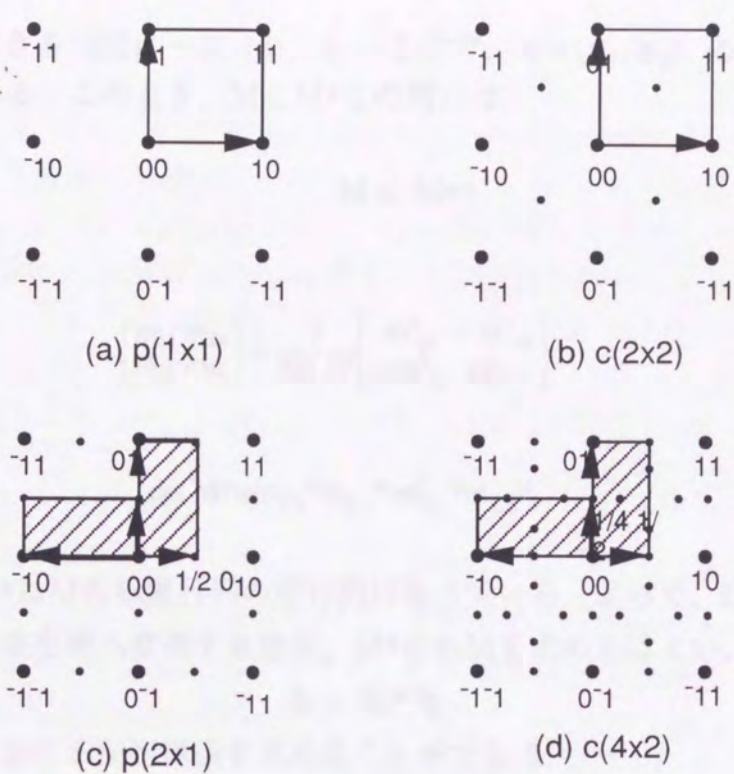
ベクトル $(a, b)$ により表される二次元構造を持つ結晶 $R$ の $(hkl)$ 表面に、物質 $X$ が吸着して新たな二次元単位格子 $(a_s, b_s)$ を形成したとき、下地の二次元格子 $(a, b)$ を基準にして、

$$R(hkl)-p \times q-\alpha-X$$

$$p=|a_s|/|a|, \quad q=|b_s|/|b|$$

と表す方法が良く用いられる。ここで $\alpha$ は、 $(a, b)$ と $(a_s, b_s)$ のなす角を表すが、しばしば省略される。この様な表記法をWoodの表記法と呼ぶ。この表記法を用いると、例えば $W(100)$ 表面のLEEDパターンで図C-3 (a) のようなパターンは $W(100)-p(1 \times 1)$ と表される。ここで $p$ は基本格子(primitive)を意味する。これに対して、図C-3 (b) のようなパターンは $p(1 \times 1)$ の基本構造の中に中心対称点が現れたもので、 $c(2 \times 2)$ パターンと表される。ここで $c$ は中心対称(centered)を意味する。また、このパターンは $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2})-45^\circ$ と表すことができる。本研究で観察された、図C-3 (c) のようなパターンは、 $p(2 \times 1)$ パターンと表示できる。このとき、基本ベクトルの取り方は図のように2種類ある。これは一方の基本ベクトルを $90^\circ$ 回転させたもので、結晶学的に等価な配列である。これをドメイン構造と呼ぶ。図c-3 (d) は $p(2 \times 1)$ 構造に中心対称点が現れたもので、 $c(4 \times 2)$ の2ドメイン構造と呼ばれる。





図C-3 LEEDパターンの表記法.

付録C-4. LEEDパターンを実空間像へ変換する方法[31]

一般にLEED像の解釈は、表面波共鳴効果や多重散乱効果などのため単純ではないが、それらの効果を見捨てる場合は、単にベクトルの演算により実空間への変換が行える。逆格子の基本ベクトル $a_1^*$ ,  $a_2^*$ により表されるLEEDパターン上に新たに $b_1^*$ ,  $b_2^*$ で表わされるような超格子構造が現われたとき (図C-4 (a)), この二つのベクトル $a^*$ ,  $b^*$ の間には、行列  $M^*$ を用いて、

$$\begin{aligned} b_1^* &= m_{11} a_1^* + m_{12} a_2^* \\ b_2^* &= m_{21} a_1^* + m_{22} a_2^* \end{aligned} \tag{C-1}$$

と表現できる。まとめて行列表示すると、

$$b^* = M^* a^* \tag{C-2}$$

と表わされる。ここで、 $a^* = (a_1^*, a_2^*)$ ,  $b^* = (b_1^*, b_2^*)$ とおいた。また、 $M^*$ は、

$$M^* = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix} \tag{C-3}$$

である。

この超格子パターンに対応する実格子構造が、下地の構造を表現する基本ベクトル  $a = (a_1, a_2)$  と被覆層の構造を表現するベクトル  $b = (b_1, b_2)$  によって

$$b = Ma \tag{C-4}$$



と表わすことができる (図C-4 (b)) . ここで,  $a = (a_1, a_2)$ ,  $b = (b_1, b_2)$ ,  $M$ は $a$ と $b$ の変換行列である. このとき,  $M$ と $M^*$ との間には,

$$M = M^{*t} \quad (C-5)$$

すなわち,

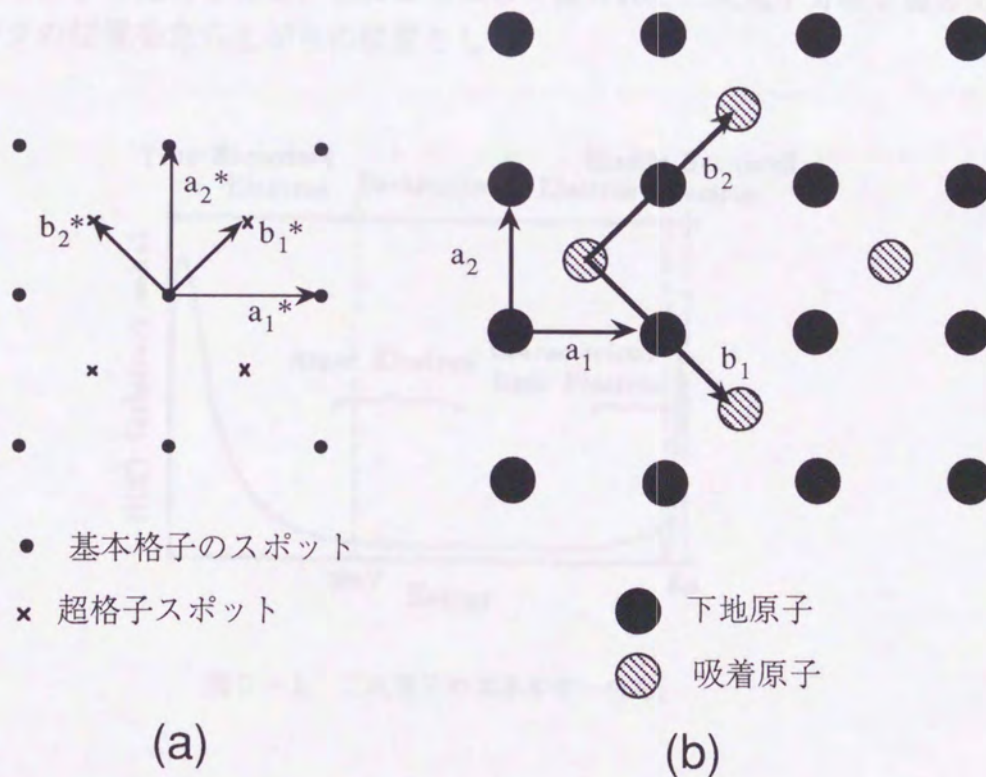
$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\det M} \begin{pmatrix} m_{22}^* & -m_{21}^* \\ -m_{21}^* & m_{11}^* \end{pmatrix} \quad (C-6)$$

$$\det M^* = m_{22}^* m_{11}^* - m_{21}^* m_{12}^* \quad (C-7)$$

の関係があり,  $M^*$ は $M$ の転置行列の逆行列になっている. よって, LEEDパターンにより観察された構造を実空間へ変換する場合,  $M^*$ から $M$ を求めればよい. すなわち,

$$b = M^{*t} a \quad (C-8)$$

となり, 実空間における配列構造を求めることができる.



図C-4 LEED像と実格子空間配列の関係.  
 (a) 逆格子空間 (LEEDパターン) ; (b) 実格子空間.

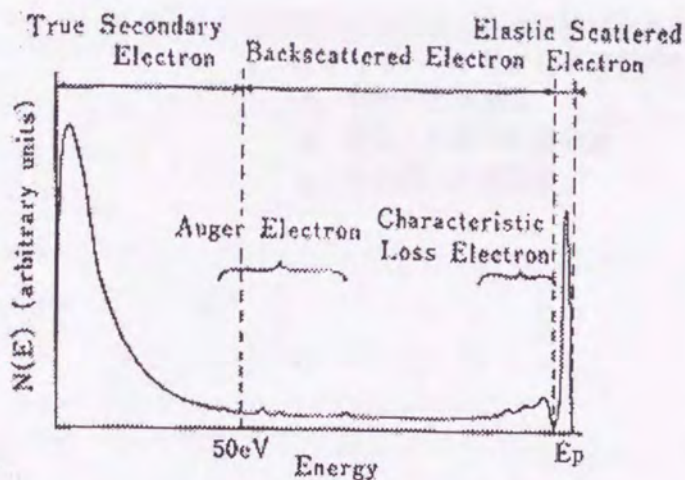


付録D. 二次電子を用いた仕事関数測定法[35, 36]

電子線などが入射したときに放出される二次電子のエネルギー分布は、一般に図D-1に示すような分布を取る。表面に入射した一次電子は、エネルギー損失をほとんど受けずに表面で弾性的に反射される弾性散乱電子、固体内に侵入して固体内で散乱を受け、非弾性散乱を繰り返しながら再び表面から放出される背面散乱電子、そして一次電子線や背面散乱電子により高いエネルギー状態に励起されて固体内で散乱を受け、表面から放出される「真の二次電子」に分けられる。この「真の二次電子」は、エネルギー範囲でおよそ0~50 eVの範囲で現れるもので、0 eV付近で急峻な立ち上がりを見せ、その後徐々に減少してゆく。本実験では、この「真の二次電子」を用いて仕事関数の測定を行った。表面の仕事関数に影響を受ける。

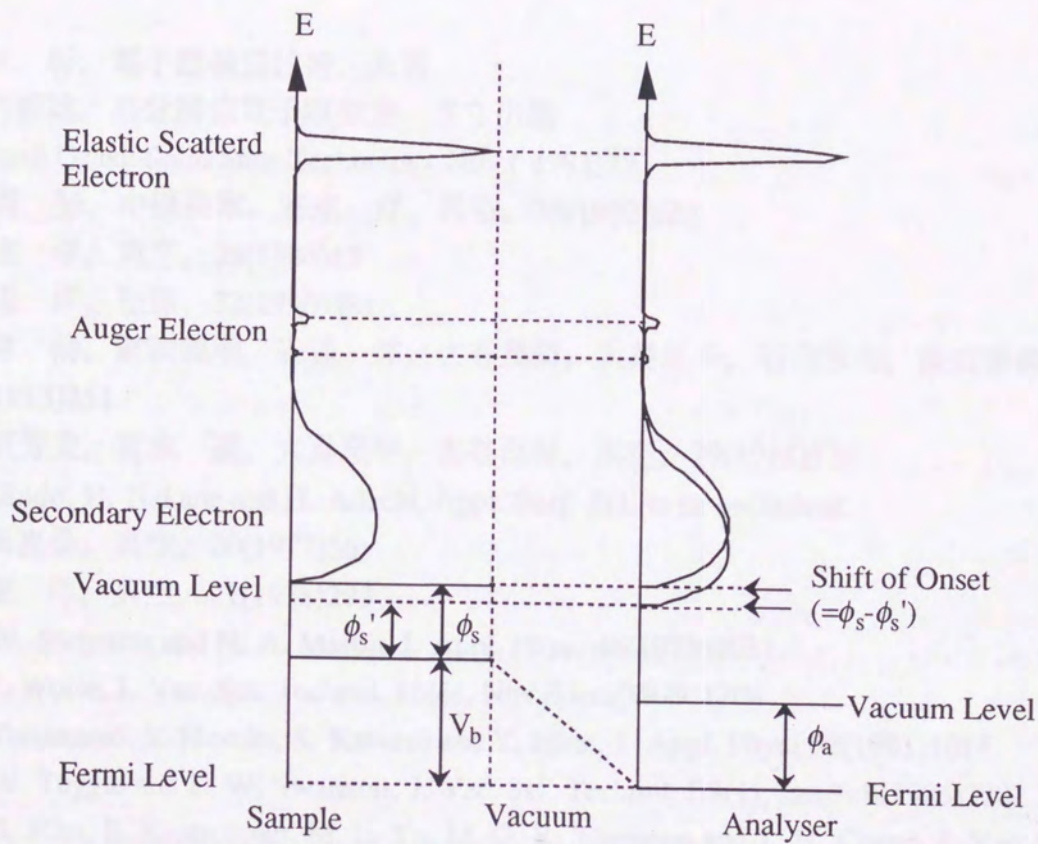
この「真の二次電子」の立ち上がりは、表面状態に敏感に反応し、仕事関数の変化を生じるとこの二次電子のエネルギー分布にシフトが起こる。そのためこのシフト量を測定すれば、仕事関数の変化量を知ることができる。本研究ではこの方法を仕事関数測定に用いた。この測定の原理図を図D-2に示す。

実際に二次電子分布を測定するときには、試料に数十Vの負のバイアスを印加する。これは、フェルミ準位近傍の非常にエネルギーの小さな電子が十分なエネルギーを持って脱出できるようにするためである。このようにして得られた二次電子分布を微分し、得られた微分ピークの位置を立ち上がりの位置とした。



図D-1 二次電子のエネルギー分布.





図D-2 二次電子分布による仕事関数測定の方法。  
立ち上がりのシフト量が仕事関数変化になる。

- $\phi_s$  : 試料の仕事関数
- $\phi'_s$  : 変化した後の仕事関数
- $\phi_a$  : 分析器の仕事関数



参考文献

- [ 1] 外村 彰, 電子顕微鏡技術, 丸善
- [ 2] 堀内繁雄, 高分解能電子顕微鏡, 共立出版
- [ 3] Shinnji Ozaki: Solid State Technology Nov.( 1991)77
- [ 4] 寺岡 努, 中根英章, 安達 洋, 真空, 35(1992)823
- [ 5] 安達 洋, 真空, 29(1986)13
- [ 6] 安達 洋, 触媒, 32(1990)481
- [ 7] 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(1983)251
- [ 8] 石沢芳夫, 青木 進, 大島忠平, 大谷茂樹, 真空, 29(1986)578
- [ 9] M. Endo, H. Nakane and H. Adachi, Appl. Surf. Sci. to be published.
- [10] 原田嘉晏, 真空, 20(1977)36
- [11] 安達 洋, 真空, 21(1978)293
- [12] L. W. Swanson and N. A. Martin, J. Appl. Phys. 46(1975)2031
- [13] J. E. Wolfe, J. Vac. Sci. Technol. 16(6), Nov./Dec.(1979)1704
- [14] S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Kawase and Y. Hirai, J. Appl. Phys, 52(1981)1011
- [15] D. W. Tuggle and L. W. Swanson, J. Vac. Sci. Technol. B3(1), Jan/Feb(1985)220
- [16] H. S. Kim, E. Kratschmer, M. L. Yu, M. G. R. Thomson and T. H. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B12,3413(1994)
- [17] S. Hosoki, K. Takada and H. Kaga, Proc. 11th Int. Cong. for Elec. Microsc., Kyoto, Vol. I, 219(1986)
- [18] L. W. Swanson and A. E. Bell, Advances in Electronics and Electron Physics, 32(1973)
- [19] J. L. Boling and W. W. Dolan, J. Appl. Phys. 29(1958)556
- [20] 安達 洋, 電子顕微鏡, 21 (1986)56
- [21] L. W. Swanson and D. W. Tuggle, Appl. Surf. Sci. 8, 185(1981)
- [22] V. N. Shrednik, Soviet Phys.-Solid State 3(1961)1268.
- [23] R. A. Collins and B. H. Blott, Surf. Sci. 10(1968)349.
- [24] L. R. Danielson and L. W. Swanson, Surf. Sci. 88(1979)14.
- [25] 石塚和彦, 安達 洋, 第37回応用物理学会学術講演会予稿集No.2(1990)31a-ZK-6
- [26] 青野正和, 他編, 表面物性工学ハンドブック, 丸善
- [27] T. Sakurai, Y. Kuk, G. Robertson and G. Marlow, Appl. Phys. Lett., 36(1980)871
- [28] 安盛岩雄, 染野 檀, 表面分析, 講談社(1993)
- [29] 日本科学会編, 化学総説No. 16, 電子分光, 学会出版センター(1977)
- [30] D. Briggs and M. P. Seah (合志陽一, 志水隆一監訳) 表面分析 上巻-基礎と応用-, アグネ承風社(1991)
- [31] L. J. Clarke, Surface Crystallography, JOHN WILEY & SONS
- [32] 実験物理学講座, 電子回折・電子分光, 共立出版 (1991)
- [33] P. R. Davis, Surf. Sci. 91(1980)385.



- [34] 日本工業規格 JIS Z 8706 光高温計による温度測定方法 (1980)
- [35] P. W. Palmberg, *J. Appl. Phys.* 38, 2137(1967)
- [36] I. Ogoh, R. Shimizu and H. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 1145(1985)
- [37] P. R. Davis and H. R. Poppa, *J. Vac. Sci. Technol.* 15(1978)1771
- [38] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co.(1992)
- [39] C. R. Brundle, *J. Vac. Sci. Technol.* 11,212(1974)
- [40] V. S. Fomenko, *Handbook of Thermionic Properties*, Preum Press Data Devison(1966)
- [41] R. W. Strayer, W. Mackie and L. W. Swanson, *Surf. Sci.* 34, 225(1972)
- [42] S. Yamamoto, I. Watanabe, S. Sasaki and Tomio Yamaguchi, *Surf. Sci.* 266, 100(1992)
- [43] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin and Y. V. Salyn, *Zh. Neorg Khim.*, 20(1975)2307.
- [44] C. Morant, J. M. Sanz, L. Galán, L. Soriano and F. Rueda, *Surf. Sci.* 218(1989)331.
- [45] L. Kumar, D. D. Sarma and S. Krummacher, *Appl. Surf. Sci.* 32(1988)309.
- [46] C. O. de González and E. A. García, *Surf.Sci.* 193(1988)305.
- [47] T. Tanabe, M. Tanaka and S. Imoto, *Surf. Sci.* 187(1987)499
- [48] G. E. Hill, I. Marklund and J. Martinson, *Surf. Sci.* 24(1971)435.
- [49] 橋本 哲, 他, 鉄と鋼,78(1992)149
- [50] 大島忠平, 博士学位論文 (東北大学, 1979)
- [51] 李 壽燦, 田村仁志, 井上雅彦, 志水隆一, 表面科学 15,268 (1994)
- [52] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu, *Surf. Sci.* 330, 289(1995).
- [53] 小間 篤, 八木克道, 塚田 捷, 青野正和, 表面科学シリーズ 1, 表面科学入門, 丸善(1995)
- [54] 塚田 捷, 表面物理入門, 東京大学出版会(1990)
- [55] A. Zangwill, *PHYSICS AT SURFACES*, Cambridge University Press(1989)
- [56] N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev.*, B1, 4555(1970); B3, 1215(1971)
- [57] 黒田 司, 表面電子物性, 日刊工業新聞射(1994)
- [58] 中村勝吾, 薄膜・表面シリーズ 2 表面の物理, 共立出版(1984)
- [59] 川路伸治 訳, オックスフォード物理学シリーズ11 表面の物理, 丸善(1992)



## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、研究テーマの設定から研究方針まで終始御指導を賜りました、室蘭工業大学電気電子工学科安達洋教授に心からお礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり御指導や御助言、ご高配を頂きました室蘭工業大学電気電子工学科中根英章助教授に深く感謝いたします。

実験の遂行および実験データの解釈に関し、多大な御教示を賜りました、室蘭工業大学電気電子工学科宮尾正大教授に心より感謝いたします。また、X線光電子分光法の実験に関して御助言を頂きました、室蘭工業大学応用化学科菖蒲明己教授に心よりお礼申し上げます。

低速電子線回折実験および仕事関数測定実験を行うにあたり、北海道大学触媒科学研究センター早川和延教授ならびに水野正義助手には多大なる御指導、御助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

実験装置の製作および修理など、実験を行うにあたり室蘭工業大学電気電子工学科山根康一技官には御便宜を計って頂きました。深く感謝いたします。

電気化学工業株式会社萩原宏俊氏ならびに照井良典氏にはタングステン単結晶試料の御提供に関し御協力頂きました。心より感謝いたします。

本研究における成果は、共同研究者である、室蘭工業大学電気電子工学科博士前期課程2年田原茂之氏および博士前期課程1年河田覚氏の協力により得られたものであります。また、佐々木淳二、曾我部貴志、成沢良明の諸氏には卒業研究として本研究に御協力頂きました。ここに深甚な感謝の意を表します。

博士後期課程2年の遠藤礼暁氏、同1年の芦原和人氏には、研究に関して日頃から活発な御討論および御協力を頂きました。ここに謝意を表します。

電気電子工学科研究生佐藤誠氏には、本論文作成にあたり、多大なる御便宜をはかっていただきました。ここに深く感謝いたします。

博士前期過程2年の田中一基氏、藤川和己氏、宮崎通孝氏には博士後期課程の3年間に様々な便宜をはかっていただきました。ここに感謝の意を表します。

最後に、博士後期課程に進学することを進めて下さった両親、ならびにこの3年間における学生生活を応援してくれた妻 智恵に心から感謝いたします。







inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

