

吸着分子の動的過程による
電界放射電流雑音の研究

岡野達雄

1980, 10

目 次

要旨	1
第一章 吸着分子の動的性質	2
§ 1・1 序	2
§ 1・2 表面拡散係数について	3
1・2・1 固相拡散係数	3
1・2・2 質量輸送拡散係数	5
§ 1・3 二乗平均拡散距離	6
§ 1・4 結晶表面のモデル	7
§ 1・5 表面拡散測定法	8
1・5・1 非平衡濃度勾配法	8
1・5・2 ゆらぎ解析法	10
1・5・3 直接観察法	11
1・5・4 間接測定法	11
§ 1・6 表面拡散に関するこれまでのデータ	11
第二章 電界放射電流雑音の研究概説	17
§ 2・1 電界放射電流雑音のモデル	17
§ 2・2 Kleint のモデル	17
§ 2・3 Timm-Van der Ziel の Patch モデル	23
§ 2・4 Bell-Gomer-Reiss による Patch モデル	25
2・4・1 吸着分子密度のゆらぎと分子間相互作用	25
2・4・2 吸着分子の二次元相平衡	27
§ 2・5 Gomer の相関解析法	29
§ 2・6 Gomer の方法と Kleint の方法の比較	35
第三章 実験装置および方法	38
§ 3・1 実験装置の構成	38
§ 3・2 電界電子放射装置	38
3・2・1 蛍光面	38
3・2・2 阻止電位型エネルギー分析器	38

3・2・3	陽極と静電偏向器	41
3・2・4	FE tipの製作	41
3・2・5	FE tipの清浄化	41
§ 3・3	試料冷却・温度制御系	44
3・3・1	実験の温度範囲	44
3・3・2	FE tip温度の測定	44
3・3・3	FE tipの温度制御	50
3・3・4	FE陰極アセンブリ	50
3・3・5	配線のthermal anchor	55
§ 3・4	真空系およびガス導入系	55
3・4・1	真空系	55
3・4・2	試料ガス導入系	55
§ 3・5	雑音解析とエレクトロニクス	59
3・5・1	高圧電源部	59
3・5・2	直流信号解析部分	59
3・5・2・1	二乗平均雑音電流測定	59
3・5・2・2	相関関数の測定	61
3・5・2・3	FN特性	61
3・5・3	パルス計測部	61
3・5・3・1	パルス計測法によるFN特性測定	61
3・5・3・2	電子放射時間間隔分布の測定	61
第四章	実験結果	65
§ 4・1	電界電子放射顕微鏡 (FEM) によるXe吸着の観察	65
§ 4・2	W (110) 面におけるXe吸着に伴う仕事関数変化の測定	65
4・2・1	W (110) 清浄表面の仕事関数の測定	65
4・2・1・1	FE tipの平均曲率半径の測定	65
4・2・1・2	W (110) 清浄面中央部の仕事関数測定	68
4・2・2	Xe吸着に伴うW (110) 面の仕事関数変化	68
§ 4・3	電界放射電流雑音解析の構成	72
§ 4・4	W (110) 周辺高輝度面におけるXe吸着に伴う仕事関数変化	72
4・4・1	W (110) 周辺高輝度面の位置	72
4・4・2	Xe吸着による仕事関数変化の測定	72
§ 4・5	W (110) 周辺高輝度面における電界放射電流雑音の相関測定	77
4・5・1	相関測定の予備実験	77

4・5・2	W(110)周辺高輝度面における吸着分子の動的過程と電界放射電流雑音解析	77
§ 4・6	W(110)面における電子放射時間間隔分布の測定(清浄表面の場合)	84
第五章	考察	86
§ 5・1	表面拡散の活性化エネルギー	86
§ 5・2	表面拡散の活性化エネルギーの被覆率依存性	86
§ 5・3	W(110)清浄面の仕事関数	86
§ 5・4	電子放射時間間隔分布	86
結 論		91
謝 辞		92
APPENDIX	電界放射顕微鏡の基礎	93

要 旨

下地表面の原子的尺度での不規則性を比較的明確に定義しうる電界電子放射陰極表面における低温で凝縮した物理吸着分子の動的過程の研究を電界放射電流雑音の解析によって試みた。実験装置は超高真空と極低温という二つの要求が並立し、これらを同時に満足しなければならない点に困難があったが、最終的に実験上の要求を満足するものを完成した。電界放射雑音の研究は原子尺度での不規則性の多い W(110) 周辺面における Xe 分子の動的過程を対象とした。得られた表面拡散の活性化エネルギーは、被覆率 0.7 近傍で 2.5 kcal/mol であり、被覆率が小さくなると増加の傾向を示した。

第一章 吸着分子の動的性質

§ 1・1 序

固体表面と個別分子の間に生じる多様な相互作用や現象のなかで、表面拡散過程に代表される吸着分子の固体表面における動的過程は、固体表面を総合的に理解する上で欠くことのできない研究対象である。また逆に、吸着分子の動的な過程の解明には、広範な固体表面物性の理解が前提になると言うこともできる。表面拡散過程に関与する問題としては、表面-吸着分子間相互作用、吸着分子同士の相互作用、表面の二次元的ポテンシャル場、表面構造とその原子尺度での不完全性、表面近傍に局在する応力場、吸着分子の熱的適応過程等の表面物性研究上興味深い問題が含まれ、これらの問題の研究成果を表面拡散をはじめとする吸着分子の動的過程の研究にとり入れることと、動的過程研究結果を表面物性研究の新たな問題として還元していくことが必要である。

表面物性科学の一分野として興味もたれていると同時に、応用面あるいは技術的な分野においても関心もたれているのが、表面拡散現象の特長である。表面研究の大きな原動力の1つでもある触媒研究においては触媒表面に吸着した反応分子の会合を考える上で表面拡散過程は重要な中間過程であり、種々の分子の触媒表面における拡散係数を明らかにすることが触媒現象の理解に必要である。特に触媒現象の場合には、表面のKinkやLedgeなどの不完全性の部分の触媒活性に対する寄与が高いと考えられ、原子的平滑表面における拡散速度の測定と同時に、拡散速度に対する表面の構造的不完全性の及ぼす影響を注目する必要があるものと思われる。結晶成長や薄膜作成においても、表面拡散過程の寄与は、触媒反応と同等に大きい。歴史的にも結晶の気相成長の研究は、表面拡散現象を研究する端緒となったことで知られている。^{1),2)} この他、金属工学的分野においても、焼結冶金技術などにおける表面拡散過程の寄与が知られている。

表面拡散現象の研究は歴史的には1918年のL. Hamburgerのガラス表面への金属膜蒸着の研究が最初といわれている¹⁾。表面拡散の定量的測定はM. VolmerとJ. Estermannの報告²⁾が最も早いものといわれ、彼らは210 Kに冷却した基板上での水銀結晶の気相成長を測定し、それが単純に気相から結晶端面に水銀分子が直接入射したと考えるよりケタ違いに速いことを見出している。熱電子放射現象の研究と関連しセシウム、バリウム、トリウム等の活性化物質のタングステン陰極面上での挙動が研究されはじめたのは1920年代以降のことである。活性化物質の表面被覆率と仕事関数変化の関係については1923年にLangmuirの報告³⁾があり、表面被覆率を仕事関数変化により検出する実験手段をもたらした。Langmuirはこの方法でタングステン上のセシウムの表面拡散係数を求めている^{4),5)}。表面拡散現象の理論的取りあつかいは、Langmuirらの表面拡散の実験とほぼ同時にLennard-Jonesにより報告されている^{6),7)}。彼は表面と気体分子間に生起する多様な現象に対して量子力学を適用した一連の研究のなかで、表面拡散係数を求める原理的方法を提起すると共に若干の計算も行っている(当時計算結果と比較すべき実験データは少なかった)。吸着分子と表面の間の相互作用を二体間中心力ポテンシャルで近似し、拡散係数を表面上の束縛準位から励起準位(二次元運動状態)への励起確率から求めるという彼の方法は今日に至るまで、表面拡散のモデ

ルとして使用されている。

表面上の吸着（あるいは蒸着）分子濃度のマクロな尺度での変化から、拡散方程式を用いたモデルにより表面拡散係数を求める実験法は今日マクロな尺度の試料表面の拡散係数を測定する手段として広く利用され、種々の吸着分子密度検出法が開発されている。1960年代後半より「原子的清浄表面」の調成技術が進むとともに、それまでは、電界電子顕微鏡や電界イオン顕微鏡によってのみ可能であった、「Well-defined surface」によって、理論的計算と対比しうる実験値の測定がはじまった。この方向での近年の発展は、表面の化学的清浄さの保証された表面の使用から更に一步進んで、表面の構造を原子的尺度で明確な定義を行なうことのできる表面による、表面拡散の研究にあると思われる。

E. W. Muellerにより開発された電界電子顕微鏡と電界イオン顕微鏡は直径 100\AA 以下程度のマイクロ領域での表面拡散の研究に極めて有効な方法である。電界電子顕微鏡による表面拡散研究は初期の電界電子放射像の全体的変化より吸着分子の陰極面での拡散を測定する方法⁹⁾と、その後Kleint^{9),10)}らにより研究が進められた電界電子放射のゆらぎ解析による方法がある。電界イオン顕微鏡による方法¹¹⁾は、吸着分子を個々に時間的に追跡することが可能な点に最大の特長があり、これまで他にこれと比較できる実験手段はなかった。今後高分解能電子顕微鏡による直接観察法の開発により、電界イオン顕微鏡による成果の検証を行うことが期待されている。

表面拡散の研究は表面研究のなかでも歴史が古く、報告の数量も極めて多い。実用的な表面に関する実験も含めると、すべてのデータを追跡することは非常に困難である。参考文献に、表面拡散に関する総合報告の若干のリストを示す。^{12)~16)}本章は、表面拡散現象の基本的な概念と関係式を、要約するとともに、表面拡散の実験手段を概説し、本論文の対象である電界電子放射雑音研究との比較を行ない最後にこれまで報告されている表面拡散のデータのうち単結晶表面に関するものについての簡単なまとめを行なう。

§ 1・2 表面拡散係数について

1・2・1 固有拡散係数

表面拡散の理論的取扱いはLennard-Jones⁶⁾により、固体表面上に三次元的ポテンシャルを仮定しポテンシャルの極小点を吸着siteとし、吸着site (immobile状態)に存在する分子が、mobileな状態に遷移する確率として考察された。彼の求めたものは、固有拡散係数と呼ばれ、吸着分子が他の分子との相互作用がない状態に孤立して存在した場合、単位時間に移動する平均距離を与える定数として定義される。固有拡散係数を D とすれば、 n を吸着分子密度として D は $(\partial n / \partial t) = D (\partial^2 n / \partial x^2)$ で定義され

$$D = \frac{l^2 \Gamma}{2\alpha} \quad (1-1)$$

と書ける。ここで α は拡散現象の運動の次元によってきまる定数であり

- $\alpha = 1$ … 一次元運動
- 2 … 二次元運動
- 3 … 三次元運動

である。

l は 1 回の励起あたりの平均移動距離, Γ は単位時間あたりの励起回数である。Lennard-Jones は量子力学的計算により吸着分子が mobile 状態に存在する平均時間, τ^+ と immobile 状態にある平均時間 τ の比を求めた。

吸着分子が τ^+ 時間 mobile 状態に存在し, 速度 \bar{v} で移動するものとすれば (1-1) 式の D は

$$D = \frac{1}{4} \bar{v}^2 \frac{\tau^+}{\tau + \tau^+} \quad (1-2)$$

とかける。Lennard-Jones の求めた (τ^+/τ) は次の式で与えられる。

$$\left(\frac{\tau^+}{\tau} \right) = \left(\frac{F^+}{F} \right) \quad (1-3)$$

F は immobile 状態の分配関数, 同じく F^+ は mobile 状態の分配関数である。内部自由度のない単原子分子の場合 Lennard-Jones は⁷⁾

$$\left. \begin{aligned} F &= A \left(\frac{2\pi mRT}{h^2} \right) e^{-\frac{H^+}{RT}} \\ F^+ &= A^+ \left(\frac{2\pi mRT}{h^2} \right) \left(1 - e^{-\frac{H^+}{RT}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

を与えた。ここで A は全表面, A^+ は吸着分子により占有されている面積である。 ΔH^+ は immobile 状態から mobile 状態への活性化エネルギーである。 D は F, F^+ を (1-2) 式に代入し

$$D = \frac{1}{4} \bar{v}^2 \tau^+ \frac{1}{1 - \theta + \theta \exp(-\Delta H^+/RT)} \quad (1-5)$$

と求められる。ここで $\theta = (A^+/A)$ で与えられる占有度である。 ΔH^+ が RT に比較し十分大きい場合拡散係数は

$$D = \frac{1}{4} \bar{v}^2 \cdot \frac{T^+}{\theta} \exp\left(-\frac{\Delta H^+}{RT}\right) \quad (1-6)$$

与えられ, これが site から site へ跳躍を繰り返しながら拡散を行う「Lattice gas」モデルにおける拡散係数の式となる。この反対に吸着分子と下地との相互作用が小さいとき ($\Delta H^+ < RT$) においては吸着分子は二次元気体としてとりあつかわれ (1-5) 式より

$$D = \frac{1}{4} \bar{v}^2 \tau^+ = \frac{1}{4} \bar{v} l \quad (1-7)$$

を得る。ここで l は二次元気体の平均自由行程としての意味を持つ。

表面拡散分子を lattice gas としてとりあつかう場合, immobile 状態の吸着分子を Frenkel のモデルによって考えると, 拡散係数のより直接的な表現を得ることができる。Frenkel のモデルによれば, immobile 状態の寿命 τ は

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H^+/RT) \quad (1-8)$$

で与えられる。 τ_0 は immobile 状態での表面に垂直方向の振動周期と解釈され, τ_0 は

$$\tau_0 \approx \left(\frac{h}{RT} \right)$$

の程度である¹⁷⁾。

$\tau^+ + \tau \approx \tau$ であるような吸着分子が比較的強く束縛されている状態について考えると (1-2) 式は

$$D = \frac{1}{4} \bar{v}^2 \tau \left(\frac{\tau^+}{\tau} \right)^2 \quad (1-9)$$

である。 $\bar{v}, (F^+/F)$ を次のように近似する。

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m}} \quad (1-10)$$

$$\frac{F^+}{F} = l \left(\frac{h\nu}{RT} \right) \sqrt{\frac{2\pi mRT}{h^2}} \quad \nu = \frac{1}{\tau_0} \quad (1-11)$$

(1-10) 式, (1-11) 式, (1-8) 式を (1-9) 式に代入すると

$$D = \frac{1}{4} l^2 \left(\frac{RT}{h} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H^+}{RT}\right) \quad (1-12)$$

が得られる。エントロピー項の存在を考慮した一般的な場合 (1-12) は

$$D = \frac{1}{4} l^2 \left(\frac{RT}{h} \right) \exp(\Delta S_d/R) \exp(-Q_d/RT) \quad (1-13)$$

とあらわせる。 ΔS_d は immobile 状態から mobile 状態への励起に伴うエントロピー変化, Q_d が活性化エネルギーである。実験データの整理は (1-13) 式の活性化エネルギー項と pre exponential 項を分離して次のように表わされることが多い。

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT) \quad (1-14)$$

pre exponent 項 D_0 は「diffusivity」と呼ばれる。(1-13) 式より明らかであるが D_0 は

- (1) 1回の励起あたりの平均ジャンプ距離, l ,
- (2) immobile 状態の振動モード
- (3) immobile 状態と mobile 状態のエントロピー差。

によって変化する。二原子分子などの内部自由度を含む拡散分子の場合(3)が重要となる場合がある¹⁸⁾。

1・2・2 質量輸送拡散係数

前節に述べた固有拡散係数は表面上の全吸着分子の重心移動は平均としては存在しない。これに対し、吸着分子密度勾配が表面に存在する場合、重心系の移動を伴う拡散過程が生じる。この質量輸送を伴う拡散過程は、マクロな尺度の表面での拡散係数の測定において重要であり、mass-transfer 拡散係数(質量輸送拡散係数)と名付けられている。

表面上での吸着分子の密度分布に不均一性があり、化学ポテンシャルが場所的に不均一な場合を考える。このような系は平衡状態ではありえず、化学ポテンシャルの勾配に比例して吸着分子の移動が生じる。化学ポテンシャル勾配が一次元的な場合について考えると、吸着分子のドリフト速度 V_d と化学ポテンシャル勾配の関係は、Nernst-Einstein の関係より次のように与えられる¹⁹⁾。

$$V_d = -\frac{D}{RT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (1-15)$$

n を拡散粒子の濃度とすれば拡散流束 J は、

$$J = nV_d = -\frac{nD}{RT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (1-16)$$

により与えられる。mass transfer 拡散係数 D_s は、拡散粒子濃度と固有拡散係数の積として次のように定義される。

$$D_s \equiv \frac{n}{N_0} D \quad (1-17)$$

ここで、 N_0 は単位面積あたりの吸着 site 数である。

表面拡散過程の研究においては、測定された拡散係数が、固有拡散係数であるのか、mass transfer 拡散係数であるのかを、その測定方法によって明確に区別する必要がある。また実際の測定時には、平衡状態で測定すべき固有拡散係数の場合には特に、試料表面での拡散分子密度が均一になっていることに注意

し、温度勾配などにより表面上を吸着分子が、正味の流束として運動するようなことがない様にしなければならぬ。

§ 1・3 二乗平均拡散距離

十分広い平滑表面上での個々の吸着分子の拡散は酔歩の理論により取り扱われ、 τ 時間後の二乗平均拡散距離は、

$$\bar{x}^2 = 4 D\tau \quad (1-18)$$

で表わせる。 D は固有拡散係数である。表面が均一な平滑面ではなく有限の面積のterraceの集合で成っているようなステップ表面の場合には、terraceの端であるledgeによる拡散分子の散乱が問題となる。ステップ構造は実用的な表面の場合には非常にありふれたものであり、触媒活性の問題に関連して近年、単位面積あたりのステップ密度が既知であるような表面の物性研究が増加している。有限面積のterraceの拡散に及ぼす影響は、電界イオン顕微鏡による直接観察法の結果をふまえて、G. Ehrlichにより考察されている²⁰⁾。彼は、有限の大きさをterraceの影響を一次元モデルによって見積った。Figure I-1に示したのがそのモデルである。

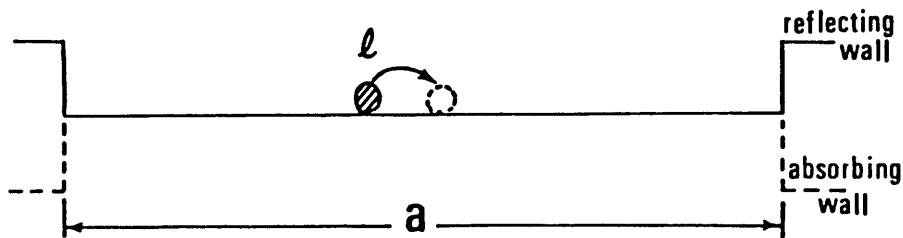


Fig. I-1 Ehrlichの一次元モデル。

吸着分子は毎回の跳躍により l だけ左右に移動する。壁と壁の間は a だけ離れている。壁により拡散分子が完全反射される場合と吸収される場合を考える。十分多数回の跳躍の後には、反射壁の場合粒子分布は一樣に、吸収壁の場合粒子数は0となるのは明らかである。それ程長時間でない場合(跳躍回数 $N < 0.1$) $(a/l)^2$ 最初均一に分布していた粒子の二乗平均移動距離はFig. 1-1のモデルより次のように求められる。

$$\overline{\Delta x^2} = Nl^2 \left[1 - \frac{4}{3a} \sqrt{\frac{2Nl^2}{\pi}} \right], \quad N \leq \frac{1}{10} \left(\frac{a}{l} \right)^2 \quad (1-19)$$

これは反射壁の場合も吸収壁の場合も同一である。壁の存在しない場合の一次元二乗平均拡散距離は次の式で与えられた。

$$\overline{\Delta x^2} = Nl^2 = 2 D\tau \quad (1-20)$$

(1-19)式と(1-20)式を比較することにより、壁の効果は(1-19の右辺の〔 〕内、すなわち

$$\left[1 - \frac{4}{3a} \sqrt{\frac{2Nl^2}{\pi}} \right]$$

の項にあることがわかる。壁のない場合の拡散係数を D 、壁の存在する場合の拡散係数を D_w とすれば

$$D_w = \left[1 - \frac{4}{3a} \sqrt{\frac{2Nl^2}{\pi}} \right] D$$

$$= \left[1 - \frac{4}{3a} \sqrt{\frac{4D\tau}{\pi}} \right] D \quad (1-21)$$

とあらわされる。

二次元的広がりをもつ terrace の場合には、一次元モデルを ledge に平行な方向と垂直な方向とに分離して考察する必要がある。このような場合には拡散はもはや等方的ではなく、ledge に平行な方向が拡散しやすい通路となる。これは FIM 直接観察法で Ehrlich により確認されている。

§ 1・4 結晶表面のモデル

表面拡散は表面での現象中最も原子的尺度での構造不完全性に対し敏感である。表面拡散による結晶成長モデルにおいては、早くから表面の不完全性をモデルに組み入れている。Kossel²¹⁾と Stranski²²⁾ による表面不完全性のモデルは Fig. 1-2 に示したような terrace-ledge-kink モデルと呼ばれるものである。このモデルは当初岩塩単結晶へき解面を想定してつくられたものである。

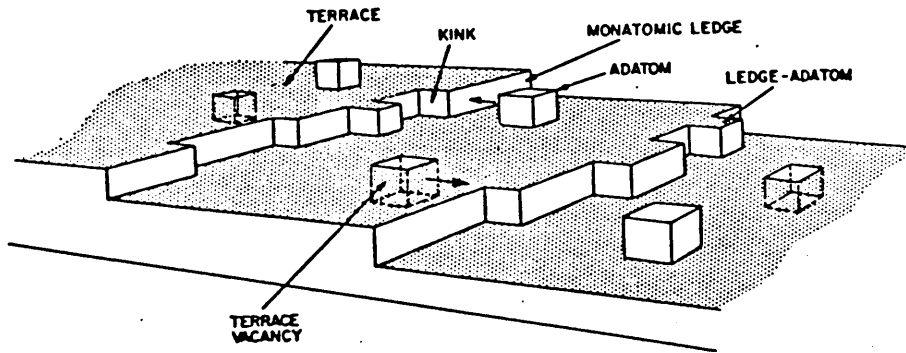
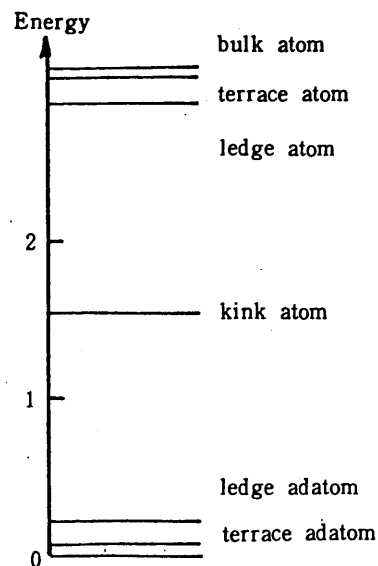


Fig. 1-2. Terrace-Ledge-Kink model. (Ref. 23)

Fig. 1-3. Energy Diagram of TLK model. (Ref. 22)

エネルギー尺度は NaCl から Na⁺ あるいは Cl⁻ を引きはなすエネルギーを 1 とする。



各々の site における、そこに存在する原子を無限遠にとりさるために必要なエネルギーの計算は Stran-ski によってなされ、その結果は Fig. I - 3 に示すとおりである。Figure I - 3 の結果は NaCl 結晶面からの Na⁺ あるいは Cl⁻ イオンの脱離エネルギーであるが、金属面に吸着した異種分子についても、ある程度を示唆を与えることができる。吸着分子が mobile 状態への励起を考える場合、terrace 上の site からの励起の活性化エネルギーと比較すると、ledge や kink site に束縛されている吸着分子の活性化エネルギーはずっと大きい。吸着分子の被覆率の小さな範囲では、吸着分子は ledge site や kink site に優先的に吸着されると思われるから、実験から得た見かけの拡散の活性化エネルギーは低被覆率領域で大きくなる可能性がある。

最密面をわずかの角度だけ偏差した平面により切りとったとき、表面上に存在する ledge 密度 (step 密度)、C_{step} は step の高さを h とすれば

$$C_{\text{step}} = \frac{\tan \theta}{h} \quad (1-22)$$

で与えられる。h = 3 × 10⁻⁸ cm, θ = 1° とすれば C_{step} = 5.8 × 10⁵ 本/cm である。

§ 1・5 表面拡散測定法

表面拡散の実験的研究に関してはこれまでに多数の報告が集積されており、研究の対象も実用的な表面に関するものから、原子的平滑清浄表面にいたる広い範囲にわたっている。本節では表面拡散に関する実験の系統的な概論は行なわず、論文の主題である電界放射電流雑音の解析による表面拡散研究法を、表面拡散研究の流れのなかで位置づける背景として必要と思われる、いくつかの測定法についてのみ紹介し、比較を行なう。

表面拡散の実験を分類する方法の1つは、測定された表面拡散係数の物理的内容による分類である。測定された拡散係数が平衡状態における粒子の固有拡散係数であるかあるいは、非平衡状態における密度勾配に基づく質量輸送拡散係数であるのかに注目して分類するのは一つの方法である。また応用分野では、下地の物質と拡散分子が同種であるか否かにより、自己拡散 (self-diffusion) と異種拡散 (hetero-diffusion) を分類することも行なわれる。実験方法という観点から表面拡散の研究を分類する場合、拡散の下地表面の状態は重要な要素であり、これにより実験法は多岐に分れる。ここでは、表面拡散の実験方法のうちで、清浄単結晶表面に関する研究に限定して、測定方法を中心とした分類に従って話を進める。以下の小節において

- (1) 非平衡濃度勾配法
- (2) ゆらぎ解析法
- (3) 直接観察法
- (4) 間接測定法

の4つについて個別に説明を行なう。

1・5・1 非平衡濃度勾配法

表面拡散が無視しうる十分な低温において拡散分子を鋭い境界を持つように分布させその後試料を昇温

し、表面上での濃度分布変化を種々のプローブで測定する。Langmuirら^{31,41)}による初期のタングステン表面上でのBa, Cs, Th等の拡散に関する研究もこの方法に含まれ、一度高温にflashしたタングステン線表面に支柱近傍から活性化物質が表面拡散することによる被覆率の時間変化を測定した。測定のプロブとしては、熱電子放射特性をRichardsonの式により解析し仕事関数の変化により、被覆率変化を検知した。マクロな尺度の単結晶表面での研究はここ10年来の清浄化表面作成技術の発展と共に、それ迄の異なる実験の間での比較が困難であった段階から、研究結果を相互に比較しうる段階へと進んできている。表面清浄化の測定手段として使用される技術はほとんどすべて、結晶表面の拡散分子密度の測定手段として使用することができる。比較的研究成果の蓄積が進んでいる測定方法としては次のようなものが挙げられる。

- (i) 仕事関数測定²⁴⁾
- (ii) 光電子収量測定²⁵⁾
- (iii) オージェ電子分光法(AES)²⁶⁾
- (iv) 二次イオン分析法(SIMS)²⁷⁾
- (v) 電子衝撃脱離法(ESD)²⁸⁾
- (vi) アイソトープレーザー法²⁹⁾

ここに挙げた方法はすべて表面上の異種拡散(hetero diffusion)を測定する手段であり、自己拡散(self diffusion)を測定する手段は含まれない。

(i)の仕事関数法は、測定が非破壊的であることと、拡散分子種に自由度が大きいことが特長である。ButzとWagner²⁴⁾の細線を対向電極として用いた方法は空間的分解能においてもすぐれており、6 μm のタングステン線を使用した場合、分解能は50 μm 程度、仕事関数変化の測定精度は20 meVと報告されている。

(ii)~(v)の方法は程度の差はあってもいずれも破壊的な測定方法であり測定の感度を十分高くし、測定による影響を最小化する必要がある。(ii)の光電子収量法は破壊性は最も少ないが、拡散分子種としては、Cs, Baなどの光電子収率の高い物質のみに限定される。(iii)のAES法は(ii)~(v)のなかでは分子種が比較的自由に選ぶことができることと、検出部の高感度化によって、一次電子線を微弱にすることができることにより汎用性の高い測定方法である。(iv)(v)は破壊性が大きく限定された目的にのみ利用できる。

ミクロな尺度の表面における濃度勾配法の研究としてはGomer¹³⁾やEhrlich³⁰⁾の報告した電界電子放射顕微鏡による研究が有名である。この方法は、十分な低温において電界放射陰極面に局部的に、拡散分子を吸着させ、昇温後の分子の拡散に伴う濃度の変化領域の移動を、電界電子放射像の変化として観察する。この測定では拡散分子は異なった結晶面を横断して拡散するわけで、結晶面依存性や被覆率依存性に関する知見は得られないが、1950年代からごく近年に至るまで気体分子の表面拡散の大半はこの方法によって求められたもので、その歴史的価値は大きい。電界電子放射像によって観測される境界移動速度から吸着分子の拡散係数を求める解析をGomer¹³⁾は次のように行なっている。

境界の移動を一次元モデルで考える。境界における濃度勾配が十分に急であれば、境界の移動は次の濃

度分布の式 $C(x, t)$ を用いてあらわすことができる。

$$C(x, t) = \frac{s}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1-23)$$

s は $t = 0$ における粒子密度である。

移動距離 x は

$$x = \frac{\int_0^\infty x^2 C(x, t) dx}{\int_0^\infty C(x, t) dx} = 2Dt \quad (1-24)$$

で与えられる。この D は固有拡散係数である。実測された x と t により D を求めることができる。

1・5・2 ゆらぎ解析法^{9), 31)-36)}

電界電子放射顕微鏡とprobe hole測定を併用することにより電界放射陰極表面の50~100 Åの領域からの電界放射電流を測定することが可能である。電界放射電流のゆらぎを陰極表面での吸着分子密度のゆらぎと対応させることにより、表面拡散係数を導出することができる。この方法については第二章において詳しく述べ、ここでは他の方法との比較のみを行なう。特長を挙げると

- 電界イオン顕微鏡により下地表面の原子尺度での平滑さが明確になった条件下で拡散の実験を行なうことができる。
- 電界強度が電界イオン顕微鏡より弱いので、化学吸着の場合のみならず、物理吸着分子の拡散の研究が可能である。
- 結晶面依存性を測定することが容易である。
- 直接観察法とならんで、固有拡散係数を測定できる数少ない方法である。
- 吸着量測定を仕事関数変化の測定により同時に行なうことができる。

の点がある。また欠点としては、以下の点が挙げられる。

- 電界イオン顕微鏡ほどではないが電界効果が共存する。³⁷⁾
- 表面拡散過程と、それ以外の吸着分子の動的過程（site間遷移、吸着様式の可逆的変化等）が共存した場合分離することが困難である。
- 利用しうる単結晶表面はあまり広くない（ ≤ 200 Å）ため、周辺の結晶面との吸着分子の出入を考えなければならない。また、周辺の異なる結晶面の存在により拡散が非等方的に行なわれる可能性があるが、この影響を検知することはできない。
- 物理的吸着分子のように吸着エネルギーが小さい場合、patch電界効果³⁸⁾が考えられる。

ここに述べたように、電界放射電流雑音解析による方法は長所と短所のいずれも少なからず持つ方法であるが、他の手段では測定できない、気体分子の表面拡散過程を平衡状態で測定しうる（固有拡散係数を求められる）という点で、大きな価値のある方法だと思われる。

1・5・3 直接観察法

電界イオン顕微鏡の高分解能を利用することにより、イオン源表面に存在する単一原子の位置を観察することが可能である。EhrlichとHuddaは、この方法によりタングステン表面上のタングステン原子の自己拡散過程¹⁾の研究を行ない、拡散分子の酔歩運動を直接観察することにより2乗平均移動距離が時間に比例することを検証した。同様に、有限面積のterrace部分に吸着した分子の二次元運動がterraceの端(ledge)により反射される事実も確認された。このように電界イオン顕微鏡による方法は、それまで、理論的仮定であった吸着分子の酔歩運動を現実のものとして例証したことに大きな価値がある。電界イオン顕微鏡による直接観察法の欠点は拡散分子が金属分子に限定され、気体分子の研究の不可能なことである。これは金属分子のような下地表面との吸着エネルギーの大きな物質でないと、Image gasのイオン化に必要とされる強電界により吸着分子も電界蒸発してしまうためである。また電界による吸着分子の分極効果も無視できない程度に存在する。

1・5・4 間接測定法

結晶成長や薄膜の初期形成過程の研究においては、基板表面における原子の表面拡散過程を中間過程として考える。このため、結晶成長や薄膜の形成過程の研究を通して、間接的にはあるが、基板上での蒸着分子の拡散係数を得ることができる。^{39), 40)} この方法は結晶成長の過程をモデル化することが必要であり、モデルの検証を行うことと、表面拡散係数の値を求めることのいずれを行っているのか、不明確な面が多い。

§1・6 表面拡散に関するこれまでのデータ

表面拡散に関する研究報告の豊富さから考えると意外な程、単結晶表面での表面拡散に関するデータは乏しい。単結晶表面といっても、大半の実験は電界イオン顕微鏡や電界電子顕微鏡による研究であるので単結晶面の寸法は数百Å以下である。マクロの尺度での単結晶表面における拡散係数の測定は1970年代も後半になってからようやく本格化し、ref. 24のButzとWagnerの研究や、ref. 16のKingの研究がその例である。今後はミクロな単結晶面での研究以上に、マクロな尺度の単結晶面での研究が盛んになると思われる。

収集した表面拡散データはTable. I-1, I-2, I-3の3つに分類した。Table. I-1は電界イオン顕微鏡による直接観察法の結果で、金属表面上の金属分子の拡散データである。Table. I-2は金属表面上に化学吸着した気体分子に関するもの、Table. I-3は金属表面上に低温で凝縮した物理吸着分子に関するデータである。

タングステン面上でのタングステン原子の自己拡散係数の結晶面依存性をTable. I-1によって比較すると、 D_0 に関しても、 E_d に関しても

$$(110) > (321) > (211)$$

であることがわかる。表面拡散が十分観察可能である1200k以上の温度範囲では、表面拡散係数 D の大きさの順序も

$$(110) > (321) > (211)$$

になる。この関係は高温における結晶面の安定性に対応している。電界電子放射顕微鏡による観察においても、陰極の清浄化過程で昇温を行ったとき(110)面の拡大が確認される。

化学吸着気体分子の表面拡散係数は電界放射顕微鏡による境界移動観察法(FEM shadow法)によって測定されたものが大半である。近年、若干のマクロな尺度の単結晶面における測定結果が、仕事関数測定やオージェ分光法を利用した濃度勾配法により得られている。表面拡散の活性化エネルギーの値は酸素、一酸化炭素、窒素に関しては20 Kcal以上の大きな値であり、金属原子に対する値と同程度かそれ以上である。D₀に関しては同一の吸着分子に対してもデータの一致は良くない。これは表面の原子尺度での完全性が保証されていないことによると思われる。物理吸着分子の表面拡散に関するデータはこれまで非常に乏しくTable I-3に示した値がすべてである。表面拡散の活性化エネルギーは、化学吸着分子の場合の十分の程度である。キセノン分子について脱離の活性化エネルギーの値(~8 Kcal/mol.)と比較すると、表面拡散の活性化エネルギーは13%~50%の範囲に分布している。

Table I-1. FIM Direct Observation of Adatom Migration

SUBSTRATE	ORIENTATION	ADATOM	D ₀ (cm ² /s)	E _d (kcal/mol.)	Reference	
W	(110)	W	2.6 × 10 ⁻³	21.2	(a)	Reference (a) : G. Ayrault and G. Ehrlich; J. Vac. Sci. Technol. 60 (1974) 281. Reference (b) : D. W. Bassett and M. J. Parsley; J. Phys. D3 (1970) 707.
	(110)	W	2.1 × 10 ⁻³	19.9	(b)	
	(321)	W	3.7 × 10 ⁻⁴	20.1	(a)	
	(321)	W	1.2 × 10 ⁻³	19.4	(b)	
	(211)	W	3.0 × 10 ⁻⁸	12.3	(a)	
	(211)	W	3.8 × 10 ⁻⁷	13	(b)	
W	(110)	Ta	4.4 × 10 ⁻²	17.9	(b)	
	(321)	Ta	1.9 × 10 ⁻⁵	15.4	(b)	
	(211)	Ta	0.9 × 10 ⁻⁷	11.2	(b)	
W	(110)	Re	1.5 × 10 ⁻²	23.9	(b)	
	(321)	Re	4.8 × 10 ⁻⁴	20.4	(b)	
	(211)	Re	1.1 × 10 ⁻²	20.3	(b)	

TABLE I-2

SUBSTRATE	ORIENTATION	ADATOM	TEMPERATURE	COVERAGE	(cm ² /s) D ₀	(kcal/mole.) E _d	REF.
W	(110)	O	1030-1150	0.4	0.38	27	24
	(110)	O	918-1303	0.9	0.02	27	43
	(110)	O	-	0-0.3	0.2	23	43
	(110)	O	500-550	0.56	10 ⁻⁴	22	44
	(110)	O	-	0-0.6	0.03	25	44
	(110)	O	450-700	0.56	10 ⁻⁷	22	10
	(110)	O	-	0.15	2 x 10 ⁻⁷	14	10
	(110)	CO		boundary		36	13
	(110)	CO		0.3	1.3 x 10 ⁻⁵	22.3	45
	(110)	CO		0.5	3 x 10 ⁻⁵	23.4	45
	(110)	H		low		16	8
	(110)	H		boundary		5.9	8
	(110)	N				35	30

Table I-3

SUBSTRATE	ORIENTATION	ADATOM	COVERAGE	(cm ² /s) D ₀	(kcal/mole.) E _d	METHOD	REF.
W	(111)	Xe	high		2.0	FES	46
	(210) + (100)	Xe	high		3.8	FES	46
	-	Xe	high		3.0	FES	13
	(110)	Xe	0.3	7 x 10 ⁻⁸	1.1	FEF	36
	(110)	Xe	0.9	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹	1.1	FEF	36
	-	Kr	high		0.9	FES	13
		Ar			0.6	FES	13

FEF : Field Emission Current Fluactuation Method.

FES : Field Emission Shadow Method.

第一章 参考文献

- (1) H.P.Bonzel : Structure and Properties of Metal Surfaces, Honda Memorial Series on Material Science, No.1 (Maruzen, Tokyo, 1973) p.249.
- (2) M.Volmer and J.Esterman : Z. Phys. 7(1921)1.
- (3) I.Langmuir : Phys.Rev. 22(1923)357.
- (4) I. Langmuir and J.B.Taylor : Phys.Rev. 40(1932)463.
- (5) J.B.Taylor and I.Langmuir : Phys.Rev. 44(1933)423.
- (6) J.E.Lennard-Jones : Trans.Farady Soc. 28(1932)333.
- (7) J.E.Lennard-Jones : Proc.Phys.Soc. 49(1937)140.
- (8) R.Gomer, R.Wortman and R.Lundy : J.Chem.Phys. 26(1957)1147.
- (9) Ch.Kleint : Surface Sci. 25(1971)411.
- (10) J.R.Chen and R.Gomer : Surface Sci. 79(1979)413.
- (11) G.Ehrlich and F.G.Hudda : J.Chem.Phys. 44(1966)1039.
- (12) R.M.Barrer : Diffusion in and through Solids (Cambridge University Press, Cambridge, 1951).
- (13) R.Gomer : Discussion on Farady Soc. 28(1959)23.
- (14) H.P.Bonzel : Surface Physics of Materials, ed. J.M.Blakely (Academic Press, New York, 1975) Vol.2, Chapt.6.
- (15) H.P.Bonzel : Structure and Properties of Metal Surfaces, ed. S.Shimodaira (Maruzen, Tokyo,1973).
- (16) D.A.King : J.Vac.Sci.Technol. 17(1980)241.
- (17) J.H.de Boer : The Dynamical Character of Adsorption, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1968) p.121.

- (18) H.P.Bonzel : Surface Sci. 21(1970)45.
- (19) Reference 15, p259.
- (20) G.Ehrlich : J.Chem.Phys. 44(1966)1050.
- (21) W.Kossel : Nachr.Ges.Wiss.Goettingen, Math.-Phys.
(1921) kl. 135.
- (22) I.N.Stranski : Z.Phys.Chem. 136(1928).
- (23) N.A.Gjostein : Surfaces and Interfaces, Vol.1, Chemical
and Physical Characteristics (Syracuse University Press,
1967).
- (24) R.Butz and H.Wager : Surface Sci. 63(1977)448.
- (25) H.M.Love and H.D.Wiederick : Can.J.Phys.47(1969)657.
- (26) A.Polak and G.Ehrlich : J.Vac.Sci.Tecnol. 14(1977)407.
- (27) A.Abramenhov, V.Slezov, L.Tanatarov and Y.Fogel : Sov.
Phys. Solid St. 12(1971)2365.
- (28) D.Lichtman and J.C.Campuzano : Japan.J.appl.Phys. Suppl.2
(1974) Vol.2. p.189.
- (29) J.R.Wolfe and H.W.Weart : The Structure and Chemistry
of Solid Surfaces ed. G.A.Somorjai (John Wiley,New York,
1969).
- (30) G.Ehrlich and F.G.Hudda : J.Chem.Phys. 35(1961)1421.
- (31) Ch.Kleint : Ann.Phys. 10(1963)295.
- (32) Ch.Kleint : Surface Sci. 25(1971)394.
- (33) R.Meclewski, Ch.Kleint and R.Blaszczyszyn : Surface Sci.
52(1975)365.
- (34) R.Gomer : Surface Sci. 38(1973)373.

- (35) B.Bell, R.Gomer and H.Reiss : Surface Sci. 55(1976)494.
- (36) J.R.Chen and R.Gomer : Surface Sci. 94(1980)456.
- (37) R.Gomer : Solid State Phys. 30(1975)93.
- (38) R.D.Young and H.E.Clark : Phys.Rev.Letters 17(1966)351.
- (39) G.G.Sumner : Phil.Mag. 12(1965)767.
- (40) C.A.Roulet : Surface Sci. 36(1973)295.
- (41) G.Ayrault and G.Ehrlich : J.Vac.Sci.Technol. 60(1974)281.
- (42) D.W.Bassett and M.J.Parsley : J.Phys. D3(1970)707.
- (43) M.Bowker and D.A.King : Surface Sci.
- (44) R.Gomer and J.K.Hulm : J.Chem.Phys. 27(1957)1363.
- (45) J.R.Chen and R.Gomer : Surface Sci. 81(1979)589.
- (46) G.Ehrlich and F.G.Hudda : J.Chem.Phys. 30(1959)493.

第二章 電界放射電流雑音の研究概説

§ 2・1 電界放射電流雑音のモデル

吸着分子の存在に起因する電界放射電流のゆらぎを解釈するための種々のモデルがこれまでに提案されている。^{1)~4)} これらのモデルは、大別すると、patch モデルと multistate モデルのどちらかに分類しうると考えられる。patch モデルと Multi state モデルのいずれも、電界放射陰極表面における吸着分子の表面拡散過程を前提としているが、電界放射電流のゆらぎの原因をどのような機構によって考えるかの点に相異が生じている。patch モデルにおいては、電界放射陰極表面のある限定された領域（たとえば probe hole によって放射電流が選択的に計測されるようになっている領域）の内部に着目する。電界放射電流は、領域内の平均仕事関数の変化に比例して変動すると考え、仕事関数変化は領域内の吸着分子数の変化に対応すると考える。2次元面内に束縛された分子数のゆらぎの計算に必要なパラメータ（拡散係数、活性化エネルギー、粒子間相互作用、等）の導入の仕方によって、種々のモデルが考えられる。一方、Multi state モデルにおいては、電界放射電流のゆらぎの原因を、陰極表面における分子の吸着モードの変化に求める。吸着モードの変化の例としては下地と吸着分子の結合状態の変化や複数の吸着 site 間の遷移等が考えられる。吸着分子の結合状態の変化により、電界放射電流が変化することは phthalocyanin 分子の FEM 像においてしばしば観察される。^{5)~6)} また、吸着 site によって放射電流が変化することは、kink site や ledge site に吸着していた分子が terrace 上を移動する adatom 状態に励起される場合にその可能性があろう。

本章においては、これまで報告されている電界放射電流雑音の理論のうち、multi state モデルの代表的なものとして Ch. Kleint による理論を¹⁾、また patch モデルの代表的なものとして、Timm and Van der Ziel²⁾、R. Gomer³⁾、B. Bell et al⁴⁾ の理論を取り上げ考察することとする。

§ 2・2 Kleint のモデル¹⁾

残留気体に汚染された陰極からの電界放射電流に周波数に反比例するスペクトル成分をもった雑音が存在することを1960年に Kleint が報告を行ない⁷⁾、以後タングステン陰極面にカリウム、バリウム、窒素、一酸化炭素、水素を吸着させた状況での電界放射電流雑音の測定が主として Kleint により行なわれた。^{8)~11)} 彼は、測定された2乗平均雑音電流の性質を解釈するために、吸着分子が陰極表面において、2つの吸着 site 間を熱的に遷移すると仮定した、2 site モデルを提案した。Figure II-1 に示したのが、彼の用いた表面のポテンシャルモデルである。site 1 に、吸着している分子は immobile であり、mobile 状態である site 2 に励起されるためには、活性化エネルギー $4Q$ を必要とする。表面において site 1、に対応する具体的な点としては、site 1 は表面の規則格子点を、site 2 は表面における不規則点（kink, ledge など）を考えている。

site 1 の site 密度を N_1 、占有数を n_1 、また site 2 の site 密度を N_2 、占有数を n_2 とする。また占有度を $p_1 = n_1 / N_1$ 、 $p_2 = n_2 / N_2$ で定義する。被覆率を θ とすれば

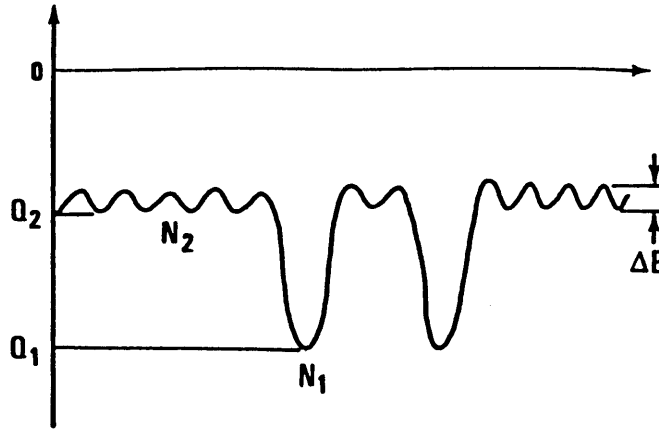


Fig. II - 1 Surface Potential

$$\theta = \frac{n_1 + n_2}{N_1 + N_2} = \frac{n}{N} \quad (2-1)$$

である。

熱平衡状態において、吸着分子間相互作用を取り入れ site 1 と site 2 の占有度を求めることができ、Wojciechowski¹²⁾ は次の式を与えた。

$$\frac{p_2(1-\theta + ap_2)}{(1-p_2)(\theta - ap_2)} = \exp\left[-\frac{\Delta Q - V_1 p_2 - V_2 \theta}{kT}\right] \quad (2-2)$$

ここで、 $\theta = \frac{n}{N}$ 、 $\alpha = \frac{N_2}{N_1}$ 、 $p_1 = \frac{n}{N_1} = \theta - \alpha p_2$ である。 V_1 は site 2 に存在する分子すなわち mobile の平均相互作用。 V_2 はすべての吸着分子間の平均相互作用である。平衡状態にあつては site 1 → site 2 への遷移とその逆過程は単位時間あたり同一の回数生じるから、単位時間あたりの遷移数を K とすると K は次のようにあらわされる。

$$K = \beta_{21}(n - n_2)(N_2 - n_2) \exp\left(\frac{V_1}{kT} \cdot \frac{n_2}{N_2} + \frac{V_2}{kT} \cdot \frac{n}{N_1}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta Q}{kT}\right) \quad (2-3)$$

ここで β_{21} は mobile から immobile への遷移確率である。

2, 3 の場合について K の近似形を求めると以下ようになる。

(1) mobile admolecule が少ない場合

$$n_2 < n, N_2 \quad V_1 \approx V_2, N_1 \approx N_2 \text{ として}$$

$$K = \beta_{21} N_2 N \theta \exp\left(\frac{V_2}{kT} \frac{\theta N}{N_1}\right) \exp\left(-\frac{\Delta Q}{kT}\right) \quad (2-4)$$

(2) 吸着分子間相互作用を無視しうる場合

$$V_1 = V_2 = 0$$

(i) $\theta < 1$ において

$$K = \frac{\beta_{21} N N_1 N_2 \theta e^{-\frac{\Delta Q}{kT}}}{N_1 + N_2 e^{-\frac{\Delta Q}{kT}}} \quad (2-5)$$

(ii) $n_1 \approx N_1$ (site 1 が飽和に近いとき)

$$K = \frac{\beta_{21} N N_1 N_2 (1 - \theta)}{\theta N - N_2} \quad (2-6)$$

(iii) $\theta \approx 1$ (ほとんどすべての site が飽和しているとき)

$$K = \beta_{21} N N_2 (1 - \theta) \quad (2-7)$$

(i), (ii), (iii)より単位面積あたりの site 1 → site 2 の遷移頻度 K は θ が小さい領域では θ に比例して増大し; ある θ において極大となり, 更に大きな θ に対しては減少することが示唆される。mobile 状態の占有度 p_2 は全体の被覆率 θ に比例すると仮定すると, 吸着分子間相互作用を無視すると K の被覆率依存性は次のようになる。

$$K = \beta_{21} N_1 N_2 \theta (1 - \theta) e^{-\frac{4\theta}{kT}} \quad (2-8)$$

これより $\theta = 0.5$ において K は最大値をとることが予測される。より一般的には $\alpha (= N_2 / N_1)$ をパラメータとして K の θ 依存性を求めることができる。

吸着分子間相互作用を考慮した場合についてこのモデルによって一般的な式を与えることは困難である。数値計算の結果から次のような定性的な吸着分子間相互作用の影響を結論することは可能である。相互作用が無視しうる程度であった場合, K の被覆率依存性には $\theta = 0.5$ 付近においてピークを持った。吸着分子間相互作用がこの K の θ 依存性に及ぼす影響は, 相互作用が引力である場合ピークをより鋭くする方向に寄与し, 反対に斥力相互作用の場合にはピークの形が鈍化あるいは消失する方向に働らく。

2乗平均電流雑音を求めるために, まず電界放射電流のゆらぎのスペクトル密度関数と遷移頻度との対応を考える。この Kleint のモデルにおいては電界放射電流のゆらぎは, 吸着分子がその位置を site 1 から site 2 にうつすときに生じるものとし, 吸着分子近傍の微視的な仕事関数変化が site によって異なることを仮定している。Kleint は半導体の電流雑音に関する Bess の理論^{13), 14)} の類推として, 電界放射電流雑音をとりあつかった。吸着分子が site 2 にあるときの平均表面拡散距離より広い領域の電界放射電流が計測されうるものとする。Kleint 自身の実験は probe-hole 法を用いないで電界放射陰極からの全電流を測定した。¹⁰⁾

immobile 状態から mobile 状態に励起された吸着分子が t 秒後なお mobile 状態にある確率を $\rho(t)$ とすると, $\rho(t)$ は

$$\begin{aligned} -\frac{d\rho}{dt} &= \left(N_1 \lambda c v + \frac{\lambda c v}{\pi 4 D (t + t_0)} \right) \rho \\ &= \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\tilde{n}}{t + t_0} \right) \rho \end{aligned} \quad (2-10)$$

で与えられる。ここで, λ_c は三次元における捕獲断面積に対応する site 1 への捕獲“直径”である。 v は mobile 状態における拡散速度。 D は表面拡散係数であり t 秒間の平均移動距離は

$$\overline{r^2} = 4 D (t + t_0) \quad (2-9)$$

で与えられる。 t_0 は吸着 site 1 つの平均半径を r_s とすると, $r_s^2 = 4 D t_0$ で与えられる量である。 $\rho(t)$ と K を用いて, 電流値のゆらぎの自己相関関数 $R(\tau)$ を

$$R(\tau) = K \int_{\tau}^{\infty} \rho(s) ds \quad (2-11)$$

より求める。スペクトル密度関数 $W(f)$ は、Wiener - Khintschin の定理⁵⁾により自己相関関数から計算することができる。Klenit は、周波数帯域を3つに分離して各々の範囲でのスペクトル密度関数を次の様に求めた。

$$(i) \text{ 低周波域 } \left(\omega \ll \omega_l = \frac{1}{T_l} \right)$$

$$W(f) = 4(\Delta I)^2 A \cdot KG_1 \quad (2-12)$$

$$(ii) \text{ 中間周波域 } \left(\omega_l \ll \omega \ll \omega_h = \frac{1}{T_o} \right)$$

$$W(f) = 4(\Delta I)^2 A \cdot K \cdot \frac{G^2}{\omega^2 - \tilde{n}} \quad (2-13)$$

$$(iii) \text{ 高周波域 } (\omega \gg \omega_h)$$

$$W(f) = 4(\Delta I)^2 A \cdot K \cdot \frac{G^3}{\omega^2} \quad (2-14)$$

A は陰極面積。

ここで G_1, G_2, G_3 は

$$G_1 = G_o \frac{\omega_h^{1-\tilde{n}}}{\omega_l^{2-\tilde{n}}}, \quad G^2 = G_o \omega_h^{1-\tilde{n}}, \quad G_3 = G_o \omega_h \quad (2-15)$$

で与えられる。

$$G_o = \pi I_o \frac{\sin(1-\tilde{n})\theta_F}{\Gamma(\tilde{n}) \sin \tilde{n}\pi \sin \theta_F} \quad (2-16)$$

$$\theta_F = \arctan(\omega T_l) \quad (2-17)$$

T_l, \tilde{n} は E_o 式(2-9)により与えられる。また (ΔI) は吸着分子1個が site 1 より site 2 へ遷移したときの放射電流の変化である。

ポテンシャル ΔE を越えて吸着分子が移動する単純拡散モデルでは $\tilde{n} = 1$ と考えてよい。これよりスペクトル密度関数は $\omega \ll \omega_l$ にあつては、 ω に関係なくほぼ一定であり、 $\omega_l < \omega < \omega_h$ の領域では $1/\omega$ に比例して変化し、ずっと高い周波数領域 $\omega \gg \omega_h$ においては $1/\omega^2$ に比例して変化することが結論される。

2乗平均電界放射電流雑音は、スペクトル密度関数を積分することによって得られ、積分の上限と下限を f_h, f_l とすると、 $f_l, f_h < \frac{\omega_l}{2\pi}$ では

$$\overline{(\delta I)^2} = 4A(\Delta I)^2 KG_1 (f_h - f_l) \quad (2-18)$$

$\frac{\omega_l}{2\pi} < f_l, f_h < \frac{\omega_h}{2\pi}$ では

$$\overline{(\delta I)^2} = \frac{4A(\Delta I)^2 KG^2}{(2\pi)^{2-\tilde{n}}} \left(\frac{f_h^{\tilde{n}-1} - f_l^{\tilde{n}-1}}{\tilde{n}-1} \right) \quad \tilde{n} \neq 1$$

$$= 4A(\Delta I)^2 \frac{KG_2}{2\pi} \ln \left(\frac{f_h}{f_l} \right) \quad \tilde{n} = 1 \quad (2-19)$$

$f_l, f_h > \frac{\omega_h}{2\pi}$ では

$$(\overline{\delta I})^2 = \frac{4A(\Delta I)^2 KG_3}{4\pi} \left(\frac{f_u - f_l}{f_u f_l} \right) \quad (2-20)$$

となる。

吸着・脱離平衡が共存する場合の電界放射のゆらぎを次に考える。

系が熱平衡にあるとすると気相, site 1 の吸着分子, site 2 の吸着分子の化学ポテンシャルは等しいから

$$Q_i = kT \ln \left(\frac{p_i}{1 - p_i} \right) = -kT (\ln \xi - \ln p) \quad (2-21)$$

$$\xi = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} \quad (2-22)$$

$$\begin{aligned} i &= 1 \dots\dots\dots \text{site 1} \\ &= 2 \dots\dots\dots \text{site 2} \end{aligned}$$

p は気相における吸着分子の分圧である。平衡状態での各 site の占有度 p_i は

$$n_1 = N_1 \frac{p}{p + \xi e^{-(\Delta Q + Q_1)/kT}} \quad (2-23)$$

$$n_2 = N_2 \frac{p}{p + \xi e^{-Q_2/kT}} \quad (2-24)$$

となる。site 1 より site 2 への遷移頻度をこの場合について求める。吸着分子の状態遷移は次の運動論的な式であらわされるものとする。

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_{13} n_1 - \alpha_{12} n_1 + \eta_1 p \left(1 - \frac{n_1}{N_1} \right) + \beta_{21} n_2 (N_1 - n_1) \quad (2-25)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\alpha_{23} n_2 + \alpha_{12} n_1 + \eta_2 p \left(1 - \frac{n_2}{N_2} \right) - \beta_{21} n_2 (N_1 - n_1) \quad (2-26)$$

$$\eta_i = \frac{\alpha_i \alpha'_i}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad i = 1, 2$$

α_i は site i へ吸着される凝縮係数

α'_i は気相より見た site i の面積比

$$K = \frac{p}{p + \xi e^{-(\Delta Q + Q_1)/kT}} \left\{ \xi e^{-(\Delta Q + Q_1)/kT} \left(\eta_1 + \frac{\beta_{21} N_1 N_2}{p + \xi e^{-Q_2/kT}} \right) - \alpha_{13} N_1 \right\} \quad (2-27)$$

(2-27) 式より, このモデルにおける吸着-脱離過程が介在した場合の温度特性の予測を行うことができる。簡単のため脱離分子の再吸着がないことと, site 1 より気相への直接脱離がないことを仮定すると,

$$K = \frac{\beta_{21} N_1 N_2}{\left(\frac{p}{\xi} \right) e^{(\Delta Q + Q_1)/kT} + 1} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\xi}{p} \right) e^{-Q_2/kT}} \quad (2-28)$$

$p = 5.3 \times 10^{-7}$ Torr, $(p/\xi) = 10^{-16}$ としたときの K の ΔQ , Q 依存性を Fig. II-2, II-3 に示す。図より site 1 から site 2 への活性化エネルギーが脱離の活性化エネルギーに較べ十分小さいとき, K

の温度特性に鋭いピークがあらわれること、 ΔQ 、 Q が各々小さくなるとこのピークが低温側に変位することが予想される。

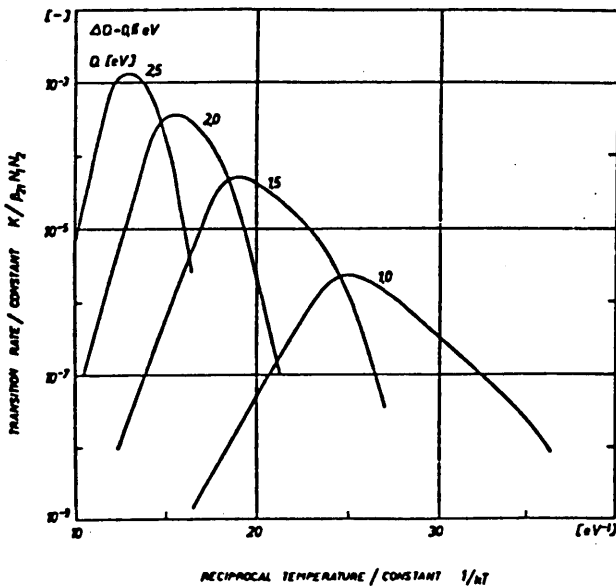


Fig. II-2 (ref. 1)

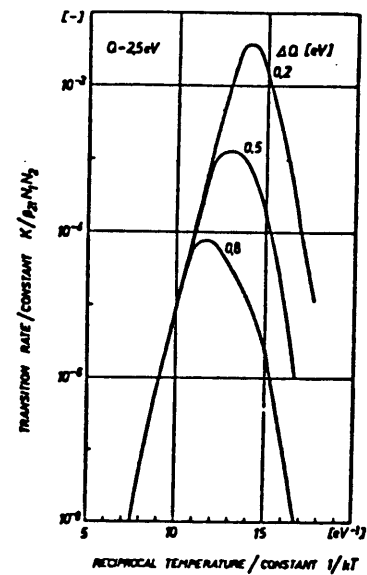


Fig. II-3 (ref. 1)

吸着、脱離過程が介在する場合の2乗平均電界放射電流雑音は、式(2-19)、(2-28)から求まり次のようになる。

$$\overline{(\delta I)^2}_{f_l - f_u} = \frac{A(\Delta I)^2 I^2 \ln(f_u/f_l) \Theta_F \beta_{21} N_1 N_2}{2 D_0 e^{-\Delta E/kT} \sin \theta_F \left\{ \left(\frac{p}{\xi}\right) e^{(10+Q)/kT} + 1 \right\}} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{\xi}{p}\right) e^{-Q/kT}} \quad (2-29)$$

Kleintは2 site モデルによって、タングステン電界放射陰極に残留気体分子が吸着した場合に測定された、電界放射電流雑音のスペクトル密度関数の $1/f$ 依存性を説明している。また同じくタングステン陰極に吸着したカリウム、バリウム、窒素、一酸化炭素、水素に起因する電界放射電流雑音の測定も行った。¹⁰⁾

Kleint のモデルは基本的に表面の不均一を仮定している。このためこのモデルの検証には、電界蒸発法によって調成した原子的平滑度の保証された陰極面と、昇温法によって清浄化された原子尺度では不規則性の多い陰極面とでその吸着分子による2乗平均雑音を比較することが重要であろう。またこのモデルのままでは probehole 法によって特定の結晶面に限定した測定を行うことができない。これは probe hole によって陰極表面を限定した場合、その領域を越えて表面拡散によって吸着分子が移動していくことの影響が論じられていないためである。このため Kleint による測定は陰極から電界放射される全電流に関して行なわれている。吸着や表面拡散などの結晶面依存性の大きな現象をとりあつかうには、このような陰極からの全電流計測は全く不適當であり、2 site model に領域内の吸着分子数のゆらぎを patch model

によって加味した形のモデルが必要であろう。最後に site の遷移に伴う電流変化 (ΔI) についてであるが、吸着分子 1 個の占有する site による局所的な仕事関数の相違が Kleint のモデルの重要な要素である。しかしながら、 $W(110)$ 面の仕事関数が、熱的に清浄化した表面 (不規則性の多い面) に対する値の方が電界蒸発法によって得た表面 (ほぼ原子的平滑表面) に対する値よりも小さいというような間接的証拠を除くと、吸着 site による仕事関数変化の相違を直接検証した例はほとんどなく、定量的に site による仕事関数変化の相違を決定することが、このモデルの場合必要と思われる。

§ 2・3 Timm-van der Ziel の patch モデル

電界放射電流雑音の解析に、二極真空管における flicker 雑音の理論を適用することが、G. W. Timm と A. van der Ziel²⁾ によって報告されている。

真空管の低周波数領域における大きな雑音は最初 J. B. Johnson¹⁷⁾ により実験的研究が行なわれ、次の形のスペクトル密度関数によってあらわされることがわかった。

$$\overline{i^2} \propto \frac{I_0^2}{f^\alpha} df \quad (2-30)$$

ここで I_0 は陽極電流である。多くの場合、 α は 1 に近い値でありこのためこの種の雑音を $1/f$ 雑音と呼ぶ場合も多い。

W. Schottky¹⁶⁾ は Johnson¹⁷⁾ により報告された flicker 雑音の原因を、陰極表面における「活性化物質」の表面における密度のゆらぎに帰し、有限寿命の電子放射中心の存在を仮定して、flicker 雑音の解釈を行なった。

Timm と van der Ziel は Schottky の flicker 雑音の解析にならって、電界放射陰極二極管における放射電流のゆらぎの研究を行った。彼らは、A. L. Morehead¹⁸⁾ の測定した電界放射電流雑音の追試を行ない、次のような等価雑音電流のスペクトルを得た。

$$I_{e,q} = I_0 + \frac{A}{f^\alpha} \quad (2-31)$$

ここで I_0 は Schottky の定理によって次のように定義される shot 雑音の等価雑音電流である。¹⁹⁾

$$\overline{i_s^2} = 2eI_0df \quad e \text{ は素電荷} \quad (2-32)$$

$\overline{i_s^2}$ は 2 乗平均 shot 雑音電流。

また $I_{e,q}$ も同様に次のように定義している。

$$\overline{i^2} = 2eI_{e,q}df \quad \overline{i^2} \text{ は二乗平均電流雑音} \quad (2-33)$$

α は測定時の放射全電流値や陰極表面の清浄度によって異なり、1 から $\frac{3}{2}$ の範囲に分布する。Timm と van der Ziel は $\alpha = \frac{3}{2}$ の場合の等価雑音電流スペクトルを、表面拡散過程による吸着分子の密度のゆらぎによって解釈した。Schottky の仮定と同様に陰極表面の局所的仕事関数のゆらぎが、陰極表面に吸着した分子の、吸着-脱離や表面拡散等の動的過程に起因するとする。彼らの測定は電界放射全電流についてであり、probehole によって特定の領域に注目しているわけではないが、放射電流は仕事関数の低い結晶面からの寄与が著しく大きいことから、陰極表面の上に半径 a の仕事関数の低い領域を考え、この

patch 内の吸着粒子数のゆらぎを考える。\$N\$をこの領域内の吸着分子数、\$\bar{N}\$をその時間平均値とすれば

$$\bar{N} = \pi a^2 \bar{n} \quad (2-34)$$

$$\bar{N}^2 = \bar{N} \lambda (1 - \lambda) \quad (2-35)$$

とかける。\$\bar{n}\$は平均吸着分子密度、\$\lambda\$は吸着 site の占有確率である。

Van Vliet と Chenette²⁰⁾によって、領域内を吸着分子が表面拡散によって運動しているモデルについて、全吸着分子数のゆらぎのスペクトル密度関数は次のように求められている。

$$S_n(\omega) = 8 \bar{N}^2 \cdot \frac{a^2}{D} \cdot \frac{\text{ber}(\sqrt{u}) \text{kei}(\sqrt{u}) + \text{bei}(\sqrt{u}) \text{ker}(\sqrt{u})}{-u} \quad (2-36)$$

ここで \$u = \frac{\omega a^2}{D}\$ であり、\$D\$は表面拡散係数である。ber, bei, ker, kei は Kelvin 関数である。\$S_n(\omega)\$を吸着分子密度に関するスペクトル密度関数におきかえると

$$\begin{aligned} S_n(\omega) &= \frac{S_n(\omega)}{(\pi a^2)^2} \\ &= \frac{8}{\pi} \cdot \frac{n \lambda (1 - \lambda)}{D} \cdot \frac{\text{ber}(\sqrt{u}) \text{kei}(\sqrt{u}) + \text{bei}(\sqrt{u}) \text{ker}(\sqrt{u})}{-u} \end{aligned} \quad (2-37)$$

Kelvin 関数の漸近形を用いることにより低周波数領域と高周波数領域におけるスペクトル密度関数を次のように近似できる。

$$S_n(\omega \rightarrow 0) = -\frac{\bar{n}}{\pi D} \lambda (1 - \lambda) \ln\left(\frac{\omega a^2}{D}\right) \quad (2-38)$$

$$S_n(\omega \rightarrow \infty) = \frac{8}{\pi} \frac{\bar{n}}{D} \lambda (1 - \lambda) \frac{C}{(\omega a^2 / D)^{3/2}} \quad (2-39)$$

ここで \$C\$は定数である。式(2-38)、(2-39)により、電界放射電流雑音の二乗平均スペクトルにおける flicker 成分の周波数依存性(2-31)式を定性的に説明することができる。また、二乗平均電流雑音スペクトルの \$f^{-1/2}\$ 特性からのはずれは \$\ln(\omega a^2 / D) \approx 1\$ となる周波数 \$f_1\$ で生じる。\$f_1\$ は

$$f_1 = \frac{eD}{2\pi a^2} \quad e \text{ はネピア数} \quad (2-40)$$

である。

Timm と van der Ziel のこの電界放射電流雑音の理論は、測定された二乗平均スペクトル密度関数の flicker 雑音成分を解釈するために研究されたものであるが、この実験に関して、二、三の不十分な点を指摘する。

- (1) 封じ切りの電界放射陰極二極管で測定していること。管内の真空度の劣化のため、試料表面の清浄化が不十分であると思われる。また測定された雑音スペクトルの全電流値依存性も、電界放射電子が蛍光面や管壁を衝撃することによる、電子衝撃脱離 (Electron Stimulated Desorption) の寄与が存在するはずである。
- (2) 電界放射全電流に関して雑音解析を行なっていること。真空系の残留気体の吸着は結晶面依存性が大きいので、全放射電流の解析結果を具体的な拡散モデルと比較することが困難である。また真空管の

flicker 雑音の場合観察されたことであるが陰極面積を小さくした方が、雑音成分の寄与が大きくなることから、雑音解析にあたっても有利である。

§ 2・4 Bell - Gomer - Reiss による patch モデル⁴⁾

Bell - Gomer - Reiss (BGR)は probehole 法によって測定される陰極上の有限領域からの電界放射電流のゆらぎを、有限領域内の吸着分子密度のゆらぎと関連させて論じた。このモデルは吸着分子密度のゆらぎを二次元相の熱力学と対応させている点で興味深い。

2・4・1 吸着分子密度のゆらぎと分子間相互作用

領域内の吸着分子密度の2乗平均ゆらぎ $\langle \Delta n^2 \rangle$ は

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \quad (2-41)$$

で定義される。吸着分子間に相互作用が働らない場合 $\langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle = \bar{n}$ (2-42)

となるが、現実に電界放射電流雑音が広い範囲で平均被覆度に比例して増大することは観測されていない。そこで吸着分子密度のゆらぎに対する吸着分子間相互作用の影響を考察することが必要となる。

一般的に吸着分子数のゆらぎは、三次元空間における気体分子密度のゆらぎの理論²¹⁾の類推として次の様な表式が与えられる。²²⁾

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \left(\frac{\bar{n}}{A} \right) K k T \quad (2-43)$$

ここでAは probehole に対応する電子放射領域の面積。Kは2次元圧縮率で

$$K = - \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial p_s} \quad (2-44)$$

で与えられる。ここで p_s は吸着分子の二次元圧である。3次元気体における分子間相互作用と圧縮率の温度依存性の間には、相互作用が引力の場合、温度の上昇に伴ってKは減少し、相互作用が斥力の場合には温度の上昇に伴いKも増大することが知られている。2次元圧縮率Kについても同様の分子間相互作用の温度特性に対する寄与が考えられる。よってもし、吸着分子が個体表面上で2次元気体状態である場合、2乗平均電界放射雑音の温度特性の研究により、吸着分子間相互作用に関する知見を得ることができる。また三次元的な非理想気体において臨界状態が存在するのと同様の二次元吸着層における相平衡を研究する手段ともなる可能性がある。以下、これらの2, 3の例についてBGRのpatchモデルの結果を示す。

(1) 希薄二次元気体と考えられる場合

2次元気体の状態方程式は、

$$\frac{\bar{p}_s}{kT} = \frac{N}{A} - \frac{N^2}{2A^2} I \quad (2-45)$$

$$I = \int_0^\infty (e^{-\beta u} - 1) d^2 r$$

であらわせる。ここで u は吸着分子の二体間ポテンシャルエネルギーである。

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial A}\right) = -\frac{NkT}{A^2} \left\{1 - \frac{N}{A}I\right\} \quad (2-46)$$

であるから、 $\theta = \frac{N}{A}$ として

$$K = \frac{1}{\theta kT} (1 - \theta I)^{-1} \quad (2-47)$$

となる。領域内の粒子数のゆらぎは (2-43) 式より

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \frac{1}{1 - \theta I} \quad (2-48)$$

となる。これより $\langle \Delta n^2 \rangle$ の温度特性の研究を通じて I すなわち吸着分子の二体間ポテンシャルに関する知見が得られることがわかる。たとえば、二体間ポテンシャルとして

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{for } r < r_0 \\ = u_0 r^{-s} & \text{for } r \geq r_0 \end{cases} \quad (2-49)$$

を仮定すると $(r/r_0) = x$ として

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \left[1 + \theta \pi r_0^2 \left\{ 1 - 2 \int_1^\infty [\exp(-u_0 \beta x^{-s}) - 1] x dx \right\} \right]^{-1} \quad (2-50)$$

となる。ここで $\frac{1}{kT} = \beta$ とした。

これより $u_0 < 0$ (引力) の場合、温度の上昇により $\langle \Delta n^2 \rangle$ は減少していくことがわかる。また $u_0 > 0$ (斥力) についても同様にして、温度の上昇により $\langle \Delta n^2 \rangle$ が増大していくことが示される。

(2) 高濃度の二次元気体としてとりあつかえる場合

吸着分子密度が高く被覆率が1に近いような場合、吸着分子間相互作用は二体間相互作用よりは他の吸着分子集団全体としての平均ポテンシャル場を考えた方が適当になる。吸着分子間に双極子相互作用が作用すると考えると平均ポテンシャル U は

$$U = \frac{2\pi q p \bar{n} \alpha}{A} \quad q \text{ は分極による電荷,} \quad (2-51)$$

α は吸着分子と表面の間の距離で決まる定数

であらわせる。

平均ポテンシャル U の存在と、表面上の自由に運動しうる領域の面積が $(A - A_0)$ ($A = 2\pi(\frac{r_0}{2})^2$) であることを考慮すると次の状態方程式が得られる。

$$p_s = \frac{\bar{n} kT}{A - A_0} + \frac{\bar{n}^2 \alpha q 2\pi p}{A^2} \quad (2-52)$$

K は

$$K = \frac{1}{\frac{A \bar{n} kT}{(A - A_0)^2} + \frac{4 \bar{n}^2 \pi p \alpha q}{A^2}} \quad (2-53)$$

であり、吸着分子密度のゆらぎは次のように求まる。

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \frac{(1 - \frac{1}{2} \theta \pi r_0^2)^2}{1 + (1 - \frac{1}{2} \theta \pi r_0^2)^2 \left(\frac{\theta}{kT}\right) 4 \pi p \alpha q} \quad (2-54)$$

これより被覆率が1に近い二次元気体モデルでは、 $\langle \Delta n^2 \rangle$ は θ にはほぼ反比例し、温度の上昇に伴い、ゆるやかに増大することがわかる。また、吸着分子の占有面積 A_0 はゆらぎを小さくする影響があることがわかる。

(3) 吸着分子が表面において site 吸着する場合 (化学吸着モデル)

この場合吸着分子は表面上の吸着 site 間を移動する「格子気体」と考える。系の自由エネルギーは

$$F = E - TS$$

$$= \frac{1}{2} Z \epsilon n x + kT [n \ln x + m(1-x) \ln(1-x)] \quad (2-55)$$

ここで ϵ は最近接分子との相互作用エネルギー、 Z はある site のまわりの最近接 site の数、 m は site 数、 n は吸着分子数、 x は占有度 (n/m) である。吸着分子間相互作用により、吸着分子の位置に相関が存在することは無視している。吸着分子密度のゆらぎは次式のようになる。

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \frac{1-x}{1+2\eta x(1-x)} \quad (2-56)$$

ここで $\eta = \frac{Z\epsilon}{2kT}$ である。

$\langle \Delta n^2 \rangle$ は温度の上昇に伴ってゆるやかに増大する。また $x = 0$ と 1 の両極限において $\langle \Delta n^2 \rangle$ は 0 になり中間の x において極大値をとることがわかる。分子間相互作用は、それが引力の場合 T の増大により $\langle \Delta n^2 \rangle$ を減少させる方向に働き、斥力の場合には T の上昇により増大するように作用する。

(4) 吸着分子の位置相関を含む場合

吸着分子間相互作用の結果として吸着分子の相互位置に相関が存在する場合、二乗平均雑音は位置相関がない場合に比べ小さくなる。吸着分子間相互作用を、それ以外の吸着分子からの寄与を平均場としてとり入れた二体間相互作用モデルによって、位置相関の存在による二乗平均雑音の低減効果を見積ることができる。site の占有度 x が小さい場合と、 $1/2$ 近傍の場合、patch 内粒子数のゆらぎを簡単な形で求めることが可能であり次のようになる。

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \frac{1-x}{1+Zx(1-x)[1-\exp(-\epsilon/kT)]} \quad (x \approx 0) \quad (2-57)$$

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\bar{n}} = \frac{1-x}{1+Z(1-x)\exp(\epsilon/2kT)[1-\exp(\epsilon/2kT)]} \quad (x \approx \frac{1}{2}) \quad (2-58)$$

(2-57)式、(2-58)式を比較することにより次のことがわかる。

- (i) 相互作用エネルギー ϵ の寄与は占有度が大きくなる程、ゆらぎ低減効果は大きく $x = 1/2$ で最も著しい。
- (ii) 相互作用の存在によっても、 $x = 1/2$ がゆらぎの極大を与えることは変らない。

2・4・2 吸着分子の二次元相平衡

物理吸着分子の固体表面における二次元相平衡の研究はこれまで、熱力学的な飽和吸着量から得られた等温吸着線の解析や、LEED, AES を利用した研究が進展している。^{23) 24)} 電界放射電流雑音の解析によ

っても固体表面における吸着分子の二次元相平衡に関する情報を得ることができる。

外部と吸着分子の出入が自由であるような陰極表面の有限領域内のすべての site 数を m ，そのうち相 1 に m_1 ，相 2 に m_2 個属するとする。相 1 の粒子数 n_1 ，相 2 の粒子数 n_2 とする。相平衡状態では各組の二次元圧と化学ポテンシャルが等しい。化学ポテンシャルを

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, m_i} = 2\eta \bar{x}_i + \ln[\bar{x}_i / (1 - \bar{x}_i)]$$

で定義し，二次元圧を

$$p_s = -\frac{1}{a} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, m_i} = -\frac{kT}{a} [\ln(1 + \bar{x}_i) - \eta \bar{x}_i^2]$$

で定義する。 η は，

$$\eta = \frac{Z\epsilon}{2kT} \quad \text{であり，} \quad x_i = (n_i / m_i) \quad \text{である。}$$

\bar{x}_1, \bar{x}_2 に関して $\mu_1 = \mu_2, p_{s1} = p_{s2}$ となる条件を加えると

$$\bar{x}_1 + \bar{x}_2 = 1 \quad (2-59)$$

を得る。また相平衡の臨界温度は $(\partial p / \partial m) = 0, (\partial^2 p / \partial m^2) = 0$ より求まり，臨界温度を T_c とすれば

$$\eta_c = \frac{Z\epsilon}{2kT_c} = 2 \quad (2-60)$$

であることがわかる。領域内の全吸着分子数のゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle \Delta n^2 \rangle &= \langle (n_1 + n_2)^2 \rangle - \langle (n_1 + n_2) \rangle^2 \\ &= \sum_{m_1} \sum_{n_1} \sum_{n_2} Q_{m_1} p^{m_1}(n_1) p^{m-m_1}(n_2) (n_1 + n_2)^2 \\ &\quad - \left[\sum_{m_1} \sum_{n_1} \sum_{n_2} Q_{m_1} p^{m_1}(n_1) p^{m-m_1}(n_2) (n_1 + n_2) \right]^2 \end{aligned} \quad (2-61)$$

であらわせる。ここで Q_{m_1} は m 個の site を 2 つに分ける確率， $p^{m_i}(n_i)$ は m_i 個の site に n_i 個吸着分子が存在する確率である。

式 (2-6) を 二次元格子気体モデルの結果を得たのと同様の方法で \bar{x}_1, \bar{x}_2 に関して求めると

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \frac{m\bar{x}_1(1-\bar{x}_1)}{2\eta\bar{x}_1(1-\bar{x}_1)+1} + \frac{m^2(\bar{x}_1-\bar{x}_2)^2}{12} \quad (2-62)$$

を得る。また臨界温度以下における相 1, 2 の平均占有率は次のように求まる。

$$\begin{aligned} \eta(1-2\bar{x}_2) &= \ln\left(\frac{\bar{x}_2}{1-\bar{x}_2}\right) \\ \bar{x}_1 &= 1 - \bar{x}_2 \end{aligned} \quad (2-63)$$

これらの結果より，二相平衡の存在する電界放射陰極表面からの二乗平均電流雑音の興味ある挙動が次のように期待される。

- (i) 臨界温度において二乗平均雑音は鋭いピークをもつ。
- (ii) 吸着分子間相互作用が引力の場合，臨界温度直下において二乗平均雑音に極小を生じる。

電界放射陰極表面は，表面の原子尺度での完全性を電界イオン顕微鏡により同時観察することが可能であ

る。二乗平均電界放射電流雑音の解析は原子的平滑表面、あるいは、STEP 密度の明確に定義された表面上での吸着分子の相平衡の研究手段として、大変興味深い。Chen と Gomer²⁵⁾による物理吸着 Xe 分子の存在下での電界放射電流雑音の測定は、これまでに報告された唯一の陰極表面での物理吸着分子の動的過程と電界放射電流雑音の関係を検証しようとする研究であるが、未だ、相平衡を検出するに至っておらず今後の課題となっている。

§ 2・5 Gomer の相関解析法

不規則現象の解析に有力な手段として相関解析法がある。Kleint の方法も本質的には相関解析法であるが、電界放射電流雑音の解析に Gomer はこの方法を応用し、タングステン (110) 面上の酸素原子の拡散係数の測定を行ない、マクロな尺度の単結晶面での測定結果と比較しうる結果を得ている。以下 Gomer の解析法を述べる。

Fowler - Nordheim の式より電界放射電流密度 J は

$$\ln J = \ln B - (6.8 \times 10^7 v / F) \phi_0^{3/2} \quad (2-64)$$

によって表わされる。²⁶⁾ ここで v は鏡像補正項、 F は電界 (V/cm)、 ϕ_0 は清浄表面の仕事関数である。吸着分子が存在したときの電流変化は $\ln B$ が被覆率に大体比例するという実験事実を利用して (2-64) 式を次のように変形する。

$$\delta \ln j = \ln A B_0 + C_1 C - (6.8 \times 10^7 / F) \phi^{3/2} v \quad (2-65)$$

ここで C_1 は被覆率と B の変化の比例定数、 C が吸着分子密度である。吸着量の変化による仕事関数変化は $\phi = \bar{\phi} + \delta \phi$ として

$$\phi^{3/2} = \bar{\phi}^{3/2} + \frac{3}{2} \bar{\phi}^{1/2} \delta \phi \quad (2-67)$$

と表わされる。これを用いると吸着量変化による電界放射電流変化は

$$\delta \ln j = C_1' \delta n + C_2 \delta \phi \quad (2-68)$$

$$C_2 = 1.02 \times 10^8 / F \times \bar{\phi}^{1/2} \quad (2-69)$$

となる。

吸着分子の双極子モーメントの中心が表面と一致している場合には、吸着分子数と仕事関数変化の関係は近似的に次のようにかける。

$$\Delta \phi = \frac{2 \pi p n}{A} \quad (2-70)$$

ここで p は吸着分子の双極子モーメント、 A は表面積である。双極子の中心が表面と一致していない場合には、吸着分子の双極子モーメントの寄与は弱まる。一辺 $2a$ の正方領域の位置 (x, y) 、双極子の中心と表面の間の距離を d とすれば、仕事関数に対する双極子の寄与は

$$W(x, y) = \frac{p}{4a^2} \left[\tan^{-1} \left(\frac{(1-x)(1-y)}{Z[(1-y)^2 + (1-x^2 + Z^2)]^{1/2}} \right) \right. \\ \left. + \tan^{-1} \left(\frac{(1+x)(1-y)}{Z[(1+y)^2 + (1-x)^2 + Z^2]^{1/2}} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \tan^{-1} \left(\frac{(1+x)(1-y)}{Z[(1-y)^2 + (1+x)^2 + Z^2]^{\frac{1}{2}}} \right) \\
& + \tan^{-1} \left(\frac{(1+x)(1+y)}{Z[(1+x)^2 + (1+y)^2 + Z^2]^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2-71)
\end{aligned}$$

ここで $Z = d/a$ である。電界放射測定ではほとんどの場合 $d \approx 0$ とおいて差しつかえない。
 W を用いて電流のゆらぎを表わすと

$$\delta \ln j = C_1' \left[\sum_i \delta(x_i) - \overline{\sum_i \delta(x_i)} \right] + C_2' \left[\sum_i W(x_i) - \overline{\sum_i W(x_i)} \right] \quad (2-72)$$

とあらわせる。 $\delta(x)$ は x が probe 領域内であれば 1, 外部の場合 0 とする。

電界放射電流のゆらぎの相関は

$$f(\tau) \equiv \overline{\delta \ln j(0) \cdot \delta \ln j(\tau)} \quad (2-73)$$

で定義される。 $f(\tau)$ を異なる粒子間相関がないとして計算すると

$$f(\tau) = \overline{\sum_i [C_1' \delta_i(0) + C_2' W_i(0)] [C_1' \delta_i(\tau) + C_2' W_i(\tau) + C_2' W_i(\tau)]} \quad (2-74)$$

と表わされる。ここで

$$\sum_i (C_1' \delta_i + C_2' W_i) = N \int_{A_{\text{TOT}}} \frac{d\mathbf{x}}{A_{\text{TOT}}} [C_1' \delta(\mathbf{x}) + C_2' W(\mathbf{x})] \quad (2-75)$$

である。

表面上での吸着分子の運動が酔歩モデルで記述されるとすれば、時刻 $t=0$ に位置 \mathbf{x} に存在した粒子を、時刻 τ に位置 \mathbf{x}' に見出す確率は Einstein の関係式により

$$p(\mathbf{x} | \mathbf{x}', \tau) d\mathbf{x} = \frac{d\mathbf{x}'}{4\pi D\tau} \exp\left(-\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2}{4D\tau}\right)$$

によって与えられる。これを相関関数の計算に導入すると

$$\begin{aligned}
f(\tau) &= N \int_{A_{\text{TOT}}} \frac{d\mathbf{x}}{A_{\text{TOT}}} [C_1' \delta(\mathbf{x}) + C_2' W(\mathbf{x})] p(\mathbf{x} | \mathbf{x}', \tau) d\mathbf{x}' \times [C_2' \delta(\mathbf{x}') + C_2' W(\mathbf{x}')] \\
&= \bar{n} \left[\left(\frac{C_1'}{A} \right)^2 g_1(\tau) + \left(\frac{2\pi p C_2'}{A} \right)^2 g_2(\tau) + \left(\frac{2\pi p C_2'}{A} \right) g_3(\tau) \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{4\pi p C_1' C_2'}{A} \right) g_3(\tau) \right] \quad (2-77)
\end{aligned}$$

となる。ここで g_1, g_2, g_3 は

$$\begin{aligned}
g_1(\tau) &= \int_A d\mathbf{x} d\mathbf{x}' p(\mathbf{x} | \mathbf{x}', \tau) \\
g_2(\tau) &= \frac{1}{A} \int W(\mathbf{x}) W(\mathbf{x}') p(\mathbf{x} | \mathbf{x}', \tau) d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\
g_3(\tau) &= \frac{1}{A} \int_{A_{\text{TOT}}} W(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}) p(\mathbf{x} | \mathbf{x}', \tau) d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \quad (2-78)
\end{aligned}$$

であり, $C_1 = AC'_1$, $W' = \frac{W}{2\pi p A}$ である。

$W' \rightarrow \delta(x)$ と仮定すると $f(x)$ は近似的に

$$f(\tau) = n \left(\frac{C_1 + 2\pi p C_2}{A} \right) g_1(\tau) \quad (2-79)$$

となる。 A を一辺 $2a$ の正方領域とすると

$$g(\tau) = \left\{ \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}} \right) + \sqrt{\frac{\tau}{\pi \tau_0}} \left[\exp \left(-\frac{\tau_0}{\tau} \right) - 1 \right] \right\}^2 \quad (2-80)$$

となる $g(\tau)$ を Fig II-4 に示す。

また Fig II-5 に g_2 のグラフを, Fig II-6 に g_3 のグラフを示す。

実測された電界放射電流雑音の相関関数を $g(\tau)$ と比較することにより τ_0 を求めることができる。

複数状態モデルでの自己相関関数を次に考える。

状態 A, B の 2 つの site 間を吸着分子が遷移する場合の電界放射電流雑音の自己相関関数を求める。

状態 A : 双極子モーメント p_A かつ平均滞在時間 τ_A

状態 B : 双極子モーメント p_B かつ平均滞在時間 τ_B

吸着分子が状態 A にある確率を f_A , 状態 B にある確率を f_B とすると, 領域内の仕事関数変化 $\Delta\phi$ は, 次のように近似できる。

$$\Delta\phi = \left(\frac{2\pi}{A} \right) \sum_{i=1}^N W'(x_i) (f_A p_A + f_B p_B) \quad (2-81)$$

仕事関数のゆらぎの自己相関関数は次のようにかける。

$$\begin{aligned} & \overline{\Delta\phi(0) \cdot \Delta\phi(\tau)} \\ &= \left(\frac{2\pi}{A} \right)^2 \overline{\sum_{ij} W'(x_i, 0) W'(x_j, \tau) [f_{iA}(0)p_A + f_{iB}(0)p_B] [f_{jA}(\tau)p_A + f_{jB}(\tau)p_B]} \end{aligned} \quad (2-82)$$

異なる粒子間相関を 0 とし, 合成拡散係数を

$$\bar{D} = D_A f_A + D_B f_B \quad (2-83)$$

とすると, 仕事関数のゆらぎは

$$\begin{aligned} \overline{\delta\phi(0)\delta\phi(\tau)} &= \left[\left(\frac{2\pi}{A} \right)^2 \bar{C} \int \frac{w'(x)w(x')}{4\pi\bar{D}\tau} \exp \left(-\frac{|x-x'|^2}{4\bar{D}\tau} \right) dx dx' \right. \\ & \quad \times \left. \overline{[f_A(0)p_A + f_B(0)p_B]} \overline{[f_A(\tau)p_A + f_B(\tau)p_B]} \right] \end{aligned} \quad (2-84)$$

となる。

ここで

$$\bar{f}_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}$$

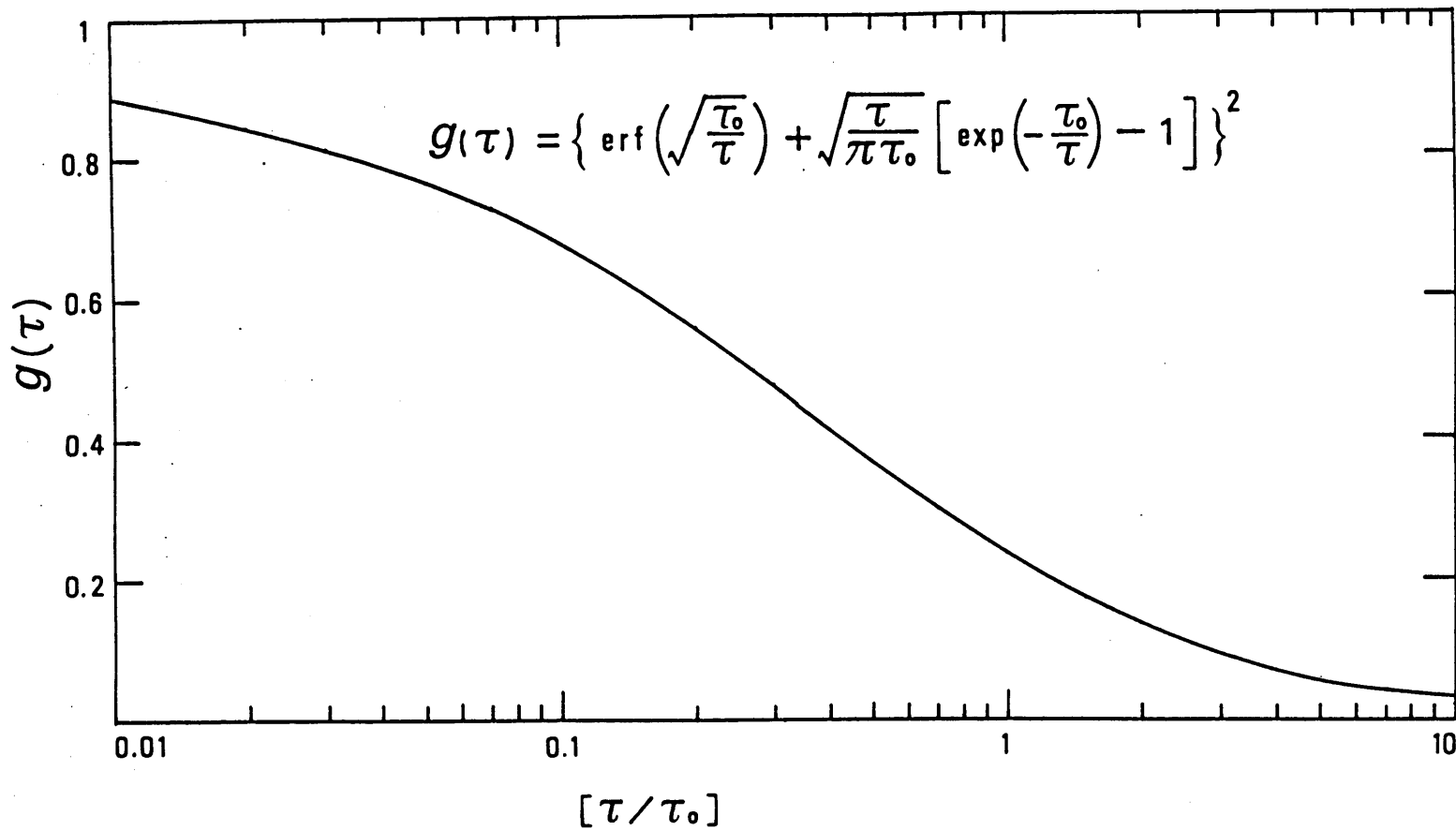


Fig. II - 4

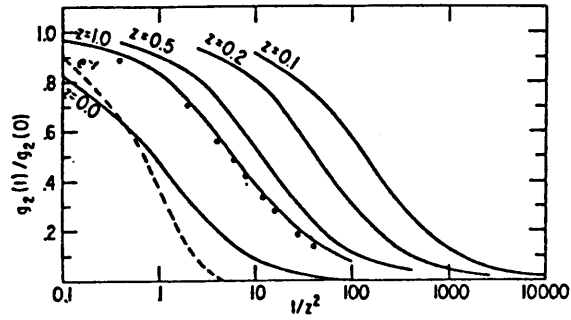


Fig. II-5 (ref. 3)

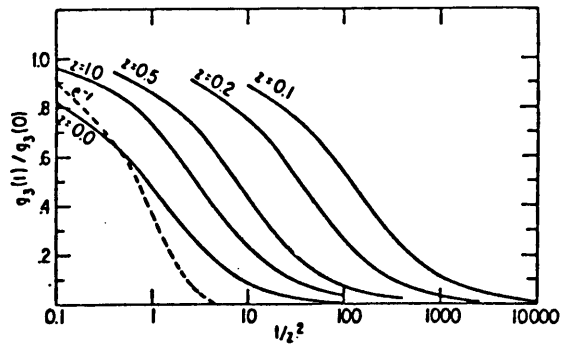


Fig. II-6 (ref. 3)

$$\bar{f}_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}$$

とすると

$$\begin{aligned}\bar{f}_{AA} &= \overline{f_A(0)f_A(\tau)} = \bar{f}_A S_{AA}(\tau) \\ \bar{f}_{AB} &= \overline{f_A(0)f_B(\tau)} = \bar{f}_A S_{AB}(\tau)\end{aligned}\quad (2-85)$$

ここで $S_{AA}(\tau)$ は τ 時間に偶数回の反転をする確率, $S_{AB}(\tau)$ は同じく奇数回の反転をする確率である。
 \bar{f}_{AA} と τ_A , τ_B の間には次の関係があることが知られている。

$$\bar{f}_{AA} = (\bar{f}_A)^2 + \bar{f}_A \bar{f}_B e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} \quad (2-86)$$

ここで $\tau_1^{-1} = \tau_A^{-1} + \tau_B^{-1}$ であり

同じく

$$\bar{f}_{BB} = (\bar{f}_B)^2 + \bar{f}_A \bar{f}_B e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} \quad (2-87)$$

$$\bar{f}_{AB} = \bar{f}_{BA} = \bar{f}_A \bar{f}_B [1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_1}}] \quad (2-88)$$

である。これらの結果を用いて 2 site モデルにおける相関関数は

$$\begin{aligned}f(\tau) &= \bar{n} \left(\frac{2\pi C_2}{A} \right)^2 g_2(\tau) \\ &\times \left[(\bar{f}_A p_A + \bar{f}_B p_B)^2 + \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) \bar{f}_A \bar{f}_B \times (p_A - p_B)^2 \right]\end{aligned}\quad (2-89)$$

であらわせる。

$\tau_1 \ll \tau_0$ においては

CASE 1, $\tau \sim \tau_0$ では反転による電流変化はずっと早く平均化される。

CASE 2 $\tau \sim \tau_0$ では

$\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right)$ の項が測定可能である。

また $\tau_1 \gg \tau \sim \tau_0$ においては site 間の遷移は測定時間内にはほとんどおきない。

Gomer のこの電界放射電流雑音の相関解析は、吸着分子の動的性質の実験的研究の立場から考えると次の特長がある。

- (i) 非周期関数の一般調和解析においてはスペクトル密度関数より相関関数の方がより直接的に測定することができる。
- (ii) 相関関数の関数形より雑音の原因である吸着分子の動的過程の相異（表面拡散や、site 間遷移）を検出することができる。
- (iii) 温度特性を測定することにより、活性化エネルギーの導出が容易である。
- (iv) 自己相関関数の $\tau = 0$ の値より二乗平均雑音電流を同時に計測することが原理的には可能である。
これを実行するためには被測定信号に周期成分や直流成分が存在しないことが保証されている必要がある。

§ 2・6 Gomer の方法と Kleint の方法の比較

電界放射電流雑音の解析に相関解析の方法を適用している点では Gomer の方法と Kleint の方法に本質的な差異はない。Kleint のモデルを probe hole 法による測定の場合について、Gomer のモデルとの比較を行なう。Figure II-7 に示したのが、陰極表面での probe hole に対応する領域と吸着分子のモデルである。この領域内における個々の吸着分子の平均寿命を、相関時間 τ_0 と考える。Gomer のモデルにおいては τ_0 は、吸着分子が領域内に留まっている平均時間であり、 τ_0 は酔歩モデルにより

$$\bar{x}^2 = (2a)^2 = 4D\tau_0 \quad (2-90)$$

により定義される。これに対し Kleint のモデルの場合には、領域内での吸着分子の平均寿命 τ_0 は mobile 状態に吸着分子が励起されている平均時間と結びついている。表面が電界蒸発法により調成したような $W(110)$ 平滑表面の場合には、Kleint の仮定したような複数状態モデルは考えにくい。表面に構造不完全性の期待される高指数表面や、flash 法によって清浄化をはかった表面の場合には、吸着エネルギーの異なる site の存在が期待しうる。相関関数の関数形の問題を保留して代表的な相関時間 τ_0 について、吸着分子が領域内から脱出する平均時間と mobile 状態の平均寿命とが競合しうるような場合を考える。この場合相関時間 τ_0 は次のように表わすのが適当であろう。

$$\tau_0^{-1} = \tau_D^{-1} + \tau_S^{-1} \quad (2-91)$$

ここで τ_0 は領域内から脱出する平均時間で (2-90) 式により与えられるものであり、 τ_S は Kleint のモデルによって与えられる mobile 状態の平均寿命である。高指数表面やステップ面における表面拡散の研究の場合には τ_D と τ_S の双方の定量的比較が、得られた相関時間 τ_0 を考察し表面拡散係数を導出する上に必要である。相関関数の関数形の比較も、実験により得られた τ_0 が何如なる物理量を反映しているかの判断に有用である。Gomer のモデルの場合には相関関数は (2-80) 式により表わされるのに対し、Kleint のモデルの場合には $\exp(-t/\tau_0)$ に比例する。測定された相関関数の関数形の変化と τ_0 の温度特性や被覆率依存性を考察することは電界放射電流雑音を理解し表面拡散をはじめとする吸着分子の動的過程に対する知見を得る上で、不可欠な手続きである。

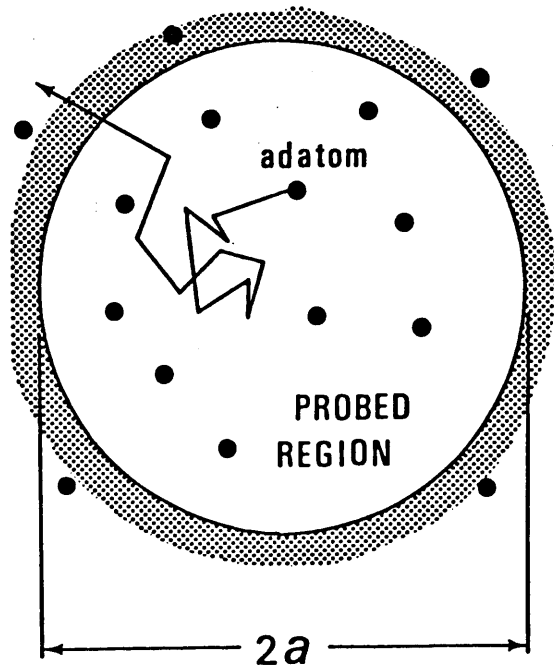


Fig. II-7

第二章 参考文献

- (1) Ch.Kleint : Surface Sci. 25(1971)394.
Ch.Kleint : Ann. Phys. 10(1963)295.
- (2) G. W. Timm and A. van der Ziel : Physica 32(1966)1333.
- (3) R. Gomer : Surface Sci. 38(1973)373.
- (4) B. Bell, R. Gomer and H. Reiss : Surface Sci. 55(1976)494.
- (5) E. W. Mueller : Z. Naturforschung 59(1950)473.
- (6) R. Gomer and D. A. Speer : J. Chem. Phys. 21(1953)73.
- (7) Ch. Kleint and H. J. Gasse : Z. Naturforschung 15a(1960)87.
- (8) H. J. Gasse : Ann. Phys. 16(1965)370.
- (9) Ch. Kleint : Ann. Phys. 10(1963)309.
- (10) Ch. Kleint : Surface Sci. 25(1971)411.
- (11) R. Meclowski, Ch. Kleint and R. Blaszczyzyn : Surface Sci. 52(1975)365.
- (12) K. F. Wojciechowski : Acta Phys. Polon. 27(1965)893. through ref. 1.
- (13) L. Bess : Phys. Rev. 91(1953)1569.
- (14) L. Bess : Phys. Rev. 103(1956)72.
- (15) 磯部孝編 : 相関関数およびスペクトル (東京大学出版会, 1968) P. 321.
- (16) W. Schottky : Phys. Rev. 28(1926)74.
- (17) J. B. Johnson : Phys. Rev. 26(1925)71.
- (18) A. L. Morehead : M. S. Thesis, Univ. of Minesota (1960) through ref. 2.
- (19) A. van der Ziel : 雑音 (近代科学社, 1957) P. 93.
- (20) K. M. van Vliet and E. R. Chenette : Physica 31(1965)985.
- (21) R. D. Present : Kinetic Theory of Gases (McGraw-Hill, New York, 1958) P. 157.
- (22) N. Davidson : Statistical Mechanics (McGraw-Hill, New York, 1962) P. 267.
- (23) J. G. Dash : Films on Solid Surfaces (Academic Press, New York, 1975)
- (24) J. Suzanne and M. Bienfait : Two dimensional adsorbed phases (Marseille, 1977) P. 93.
- (25) J. R. Chen and R. Gomer : Surface Sci. 94(1980)456.
- (26) R. Gomer : Field Emission and Field Ionization (Harvard Univ. Press, Cambridge, 1961)
P. 47.

第三章 実験装置および方法

§ 3・1 実験装置の構成

今回の研究で使用される実験装置に必要な機能は次のように要約される。

「表面に一定量の Xe 分子が吸着した電界放射陰極からの電界放射電流のゆらぎを、Xe 分子の被覆率と陰極温度とをパラメータとして測定する。」

完成した実験装置は大きく分けると

- (1) 電界電子放射装置
- (2) 試料冷却・温度制御系
- (3) 超高真空系
- (4) 雑音解析とエレクトロニクス系

の4つの部分に分類され、全体として上記の機能が満足される。次節以降、(1)~(4)の各部分ごとに実験装置の製作と動作について述べる。

§ 3・2 電界電子放射装置

製作された電界電子放射装置の模式図を Fig. III-1 に示す。電界電子放射陰極（以下 FE tip と略称する）と正電圧印加用リング電極は、絶縁体であると同時に低温における熱の良導体である単結晶アルミナ棒を介して、液体ヘリウム容器底面に固定される。他方 Fig. III-1 の右側の蛍光面から阻止電位型エネルギー分析器、チャンネル型二次電子増倍管までの部分は、電流導入用フランジに固定されている。FE tip アセンブリと蛍光面との間の空間は、線径 30 μ 、100 メッシュの金クラッドタングステン網製の静電シールドで囲まれている。この静電シールドは液体窒素冷却 shroud 下端にアルミナ碍子を介して固定されている。FE tip と蛍光面の間隔はほぼ 70 mm である。Fig. III-2 に液体ヘリウム容器と液体窒素冷却 shroud に組み立てられた FE tip アセンブリと静電シールド用網を示す。

電流導入端子付フランジに固定された蛍光面と阻止電位エネルギー分析器の部分を Fig. III-3 に示す。

3・2・1 蛍光面

蛍光面基板は 0.5 t Ta 円板を用いた。円板中心に直径 2 mm ϕ の円形開口を設けこれを電界放射陰極面上の特定領域からの電子放射のみを選択測定するための probe hole とした。FE tip の曲率半径は 1000 \AA 程度であるので probe hole は陰極表面の直径 50 ~ 100 \AA の領域に対応することになる。蛍光体は、耐久性の良好といわれる⁹ ZnO 系蛍光体をアセトンに混合して基板にエアブラシにより吹き付けた。

3・2・2 阻止電位型エネルギー分析器

蛍光板のプローブホールと、これにつづく 4 mm ϕ 、6 mm ϕ の三つの aperture で構成されるレンズ系によって probe された電界放射電子は同心球型静電エネルギー分析器の中心に収束される。入射 aperture レ

TIP ASSEMBLY AND RETARDING FIELD ENERGY ANALYSER

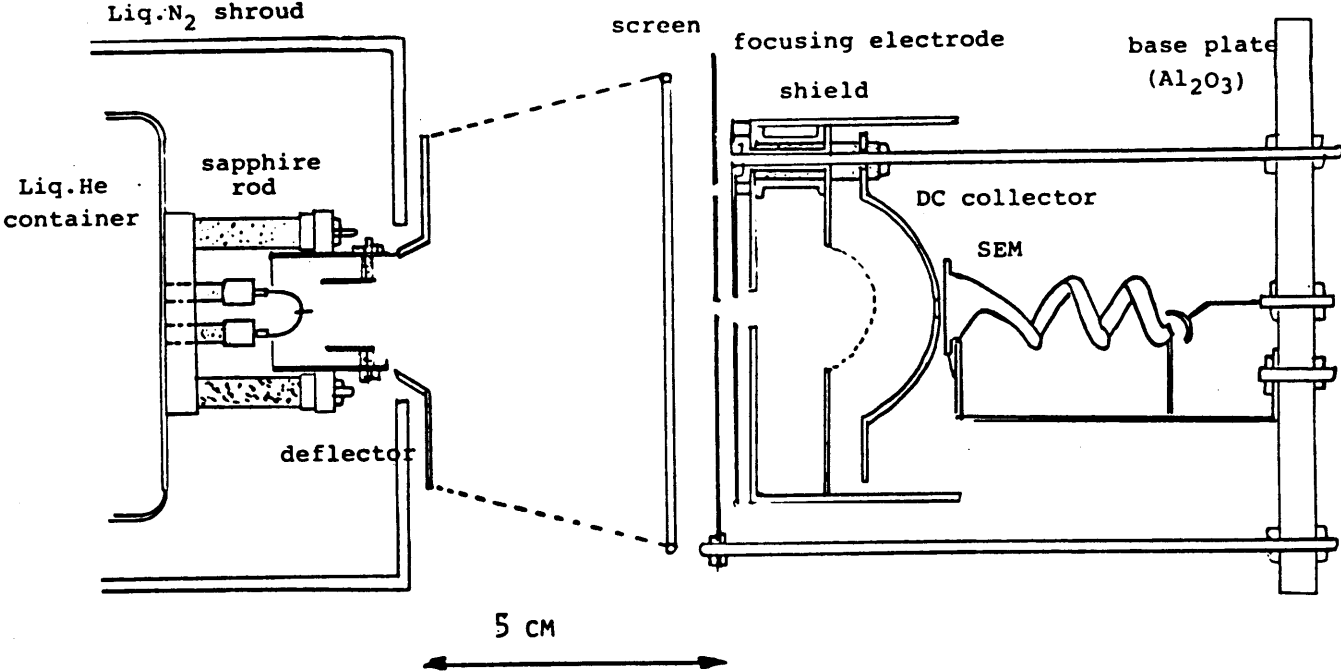


Fig. III - I

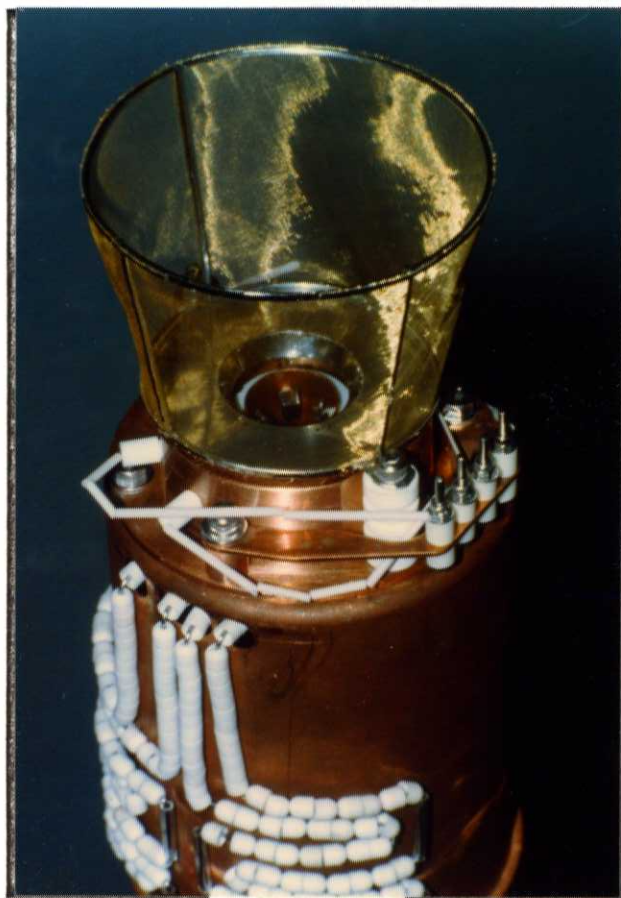


Fig. III—2

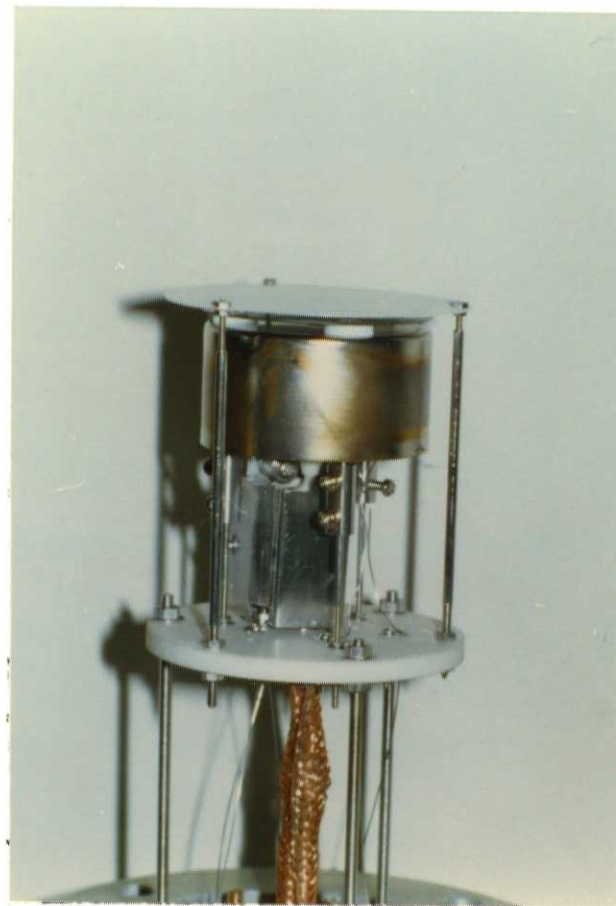


Fig. III—3

ンズ系の結像特性は歌川のデータ²⁾を使用した。同心球型エネルギー分析器の形状は Simpson³⁾のデータによっている。エネルギー分析器のコレクタ電極とシールド電極はμメタルにより製作しエネルギー分析器内部の消磁を期待した。入射電流が直流的に微小電流計により測定が可能である場合、入射電子はコレクタ電極により捕集し、微弱な場合にはコレクタ電位をシールド電位と等しくし入射電子をコレクタ中央に設けた開口より通過させ、二次電子増倍管により増倍したのち計測した。二次電子増倍管は村田製作所製「セラトロン」を用いた。

3・2・3 陽極と静電偏向器

Figure III—4 に引き出し電極を示す。電極は内径 19 mmφ、外径 22 mmφ のパイプ状のものを無酸素銅により製作した。probe hole により陰極表面の任意の位置の電子放射を測定できるようにするための静電偏向器を 2 対陽極内壁に組み込んだ。偏向板の材質は白金板を用いている。静電偏向器への電位の供給は真空槽の水平方向フランジに取付けたバネ式接触子 (Fig. III—5) を通じて行なった。

3・2・4 FE tip の製作

FE tip は 0.005 インチ径の多結晶タングステン線を電解研磨により鋭端化して使用した。素材のタングステンは Material Research Co. の Marz grade 線材を用いた。電解は直流 8 V を加え電解液は KOH 飽和溶液に 10 ~ 20 % NH₄OH を混入したものを使用した。研磨された tip として十分鋭いか否かの判定は光学的顕微鏡によって行なった。Figure III—6 に示した tip の場合曲率半径は 1000 Å 程度であった。良否の判定は 600 倍に拡大した像において tip 先端での干渉縞の暗部と tip 先端の区別がはっきりしなくなるかどうかで決定した。

3・2・5 FE tip の清浄化

FE tip の清浄化の方法は tip を支えているタングステン線に通電加熱して熱的に不純物を脱離させる方法と tip に対し負の強電界を加え、tip 表面をはがしていく方法とがある。電解蒸発法は FE tip を室温以下のまま実行できるため、加熱に伴う結晶内部や加熱用ループからの不純物発生がないことと、清浄化された後の表面が等電位面に沿って電解蒸発されるため、高次の結晶面まですべて出現する点で優れている。今回の実験では陽極にとりつけた静電偏向器周辺の絶縁耐圧が 5kv 以下しかなかったために、電解蒸発法を採用することはできず、熱的な flash 法によって清浄化を行なった。flash 法により清浄化を行なう場合注意しなければならないのは、昇温に伴うタングステン原子の自己表面拡散による tip 形状変化と、高温状態で熱平衡的に表面に存在する結晶の構造不完全性 (vacancy や step) が急冷により凍結されてしまうことである。後者の問題はマクロな尺度の単結晶面の仕事関数測定の場合にも観測されており⁴⁾、700°C で数分アニールすることにより解決しうると思われる。加熱に伴う tip の鈍化はフラッシュ法で清浄化を行なう以上は避けられず、必要最少限の加熱に止めるほかに対策はない。今回の実験で行った清浄化の手順は次のとおりである。

- (1) 1300K 以下で、1 時間以上加熱
- (2) 1500K 以上、0.5 sec 程度のフラッシュを 5 ~ 10 回行なう。
- (3) 電界電子放射像を観察し、清浄表面のパターンがあらわれたなら(4)に進みそうでない場合には、フラッシュ温度を若干高くして(2)を行なう。

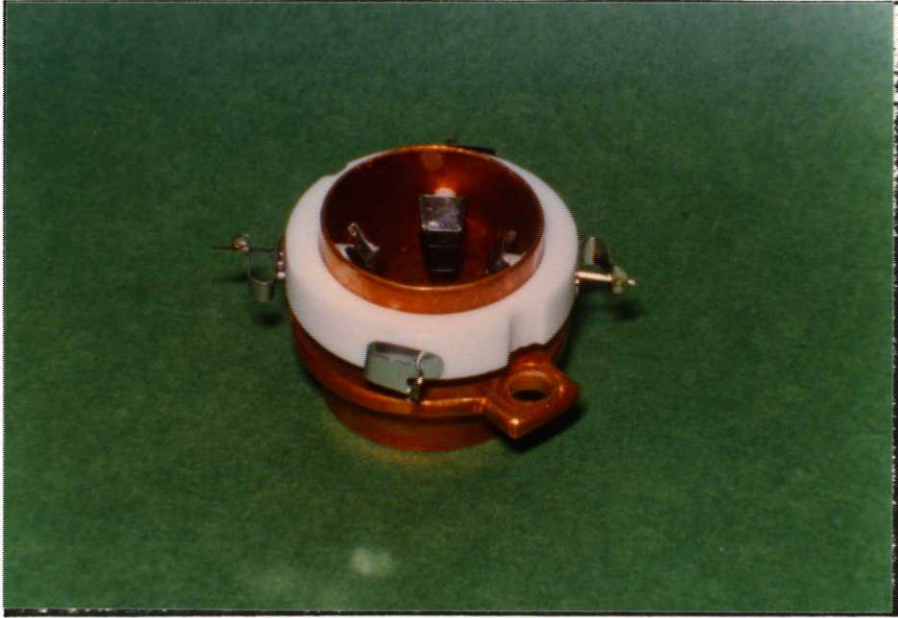


Fig. III-4

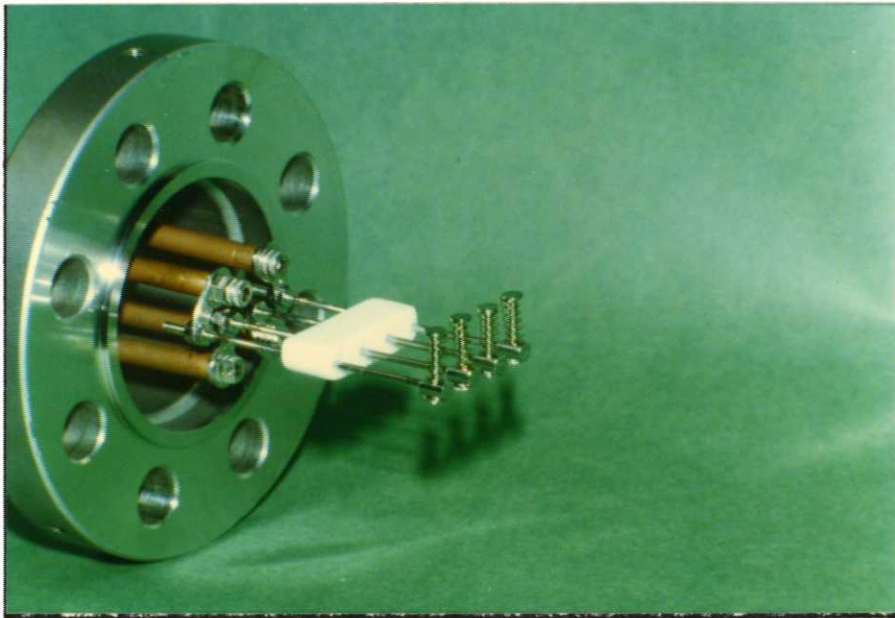


Fig. III-5

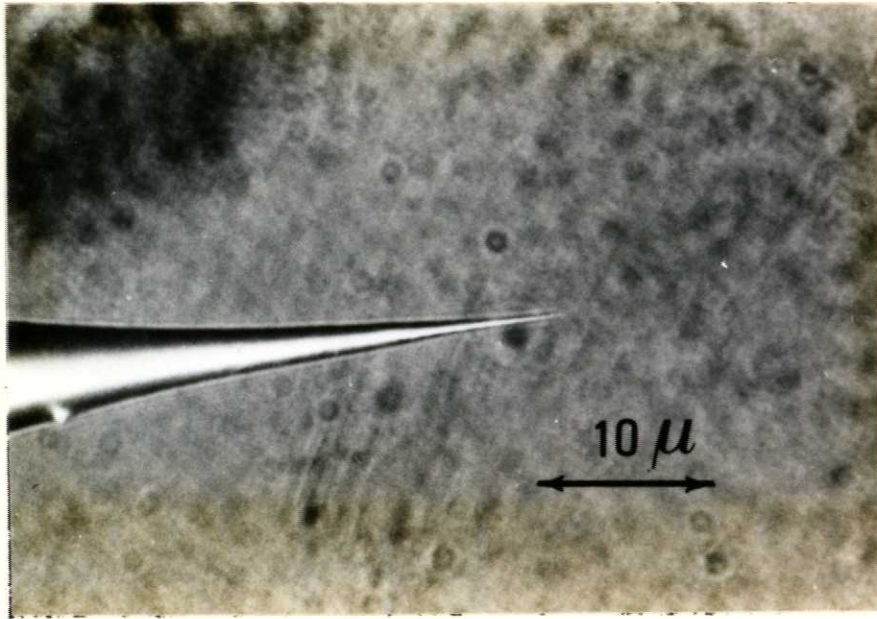


Fig. III-6

- (4) 1000 K 数分間のアニールを行ない、高温で発生した defect の除去をはかる。
- (5) 電界放射像を長時間観測し、清浄パターンが1時間程度持続することを確認する。清浄パターンが早く消滅する場合には次の原因が考えられ、それぞれ対策を講じる必要がある。
 - (I) 系の真空度が悪い。B-A 真空計の見かけの示度で、 5×10^{-11} Torr 以下は最低限必要である。
 - (II) 蛍光面からの汚染ガス放出、室温程度での熱脱離が少なくとも電界放射像を現出したとき、電子衝撃脱離を行なうことが多い。
 - (III) 支え loop の根元などからの表面拡散による汚染。これは loop を二重ループにすることにより解決する。

清浄化過程の前後での電界放射パターンの例を Fig. III-7, III-8 に示す。Fig. III-7 は手順(1)の終了時点でのパターンであり、代表的な酸素吸着パターンである。Fig. III-8 は、清浄パターンがあらわれはじめたところである。Fig. III-7, III-8 のいずれも予備実験として行なったガラス製 FEM TUBE で測定したもので蛍光像と同時に probe hole 電流を直接表示した「Current Density Profile」パターンを並べてあり、これは Fig. III-9 の方式⁵⁾により測定されたものである。本実験で用いたステンレス超高真空系内に組みこまれた FEM 装置で観察された、十分安定した状態でのタングステン清浄表面による電界放射像を Fig. III-10 に示す。

§ 3・3 試料冷却・温度制御系

3・3・1 実験の温度範囲

タングステン表面に吸着したキセノン分子の熱的現象の研究を行なうのに必要な温度領域は Engel と Gomer の報告⁶⁾に従えば次の範囲である。

表面拡散が顕著になる温度 $T_{diff} \sim 70$ K

異なる結晶面間で平衡がなりたつ温度 ~ 85 K

単分子層の脱離が顕著になる温度 $T_{des. mono} \sim 90$ K

多分子層の脱離が顕著になる温度 $T_{des. multi} \sim 50$ K

試料冷却と温度制御範囲は今回の実験では 30 K ~ 100 K の範囲を目標とした。FE tip の冷却方式は寒剤貯蔵形クライオスタットと連続フロー型クライオスタットがあるが、実験計画段階では後者の自作例が少なかったため貯蔵型を採用した。Figure III-11 に示したのが製作されたクライオスタットの図面である。液体ヘリウム容器の内容積は 800 cm^3 であり、液体ヘリウムを注入して検査した際の満たした状態から完全になくなるまでの時間は 3 時間程度であった。

3・3・2 FE tip 温度の測定

FE tip の温度は Xe 凝縮時には 30K 以下の低温であるが、表面清浄化に際しては 2000K 以上の高温になる。このような広い温度範囲での使用が可能な熱電対はないため FE tip 温度測定は FE tip のスポット熔接

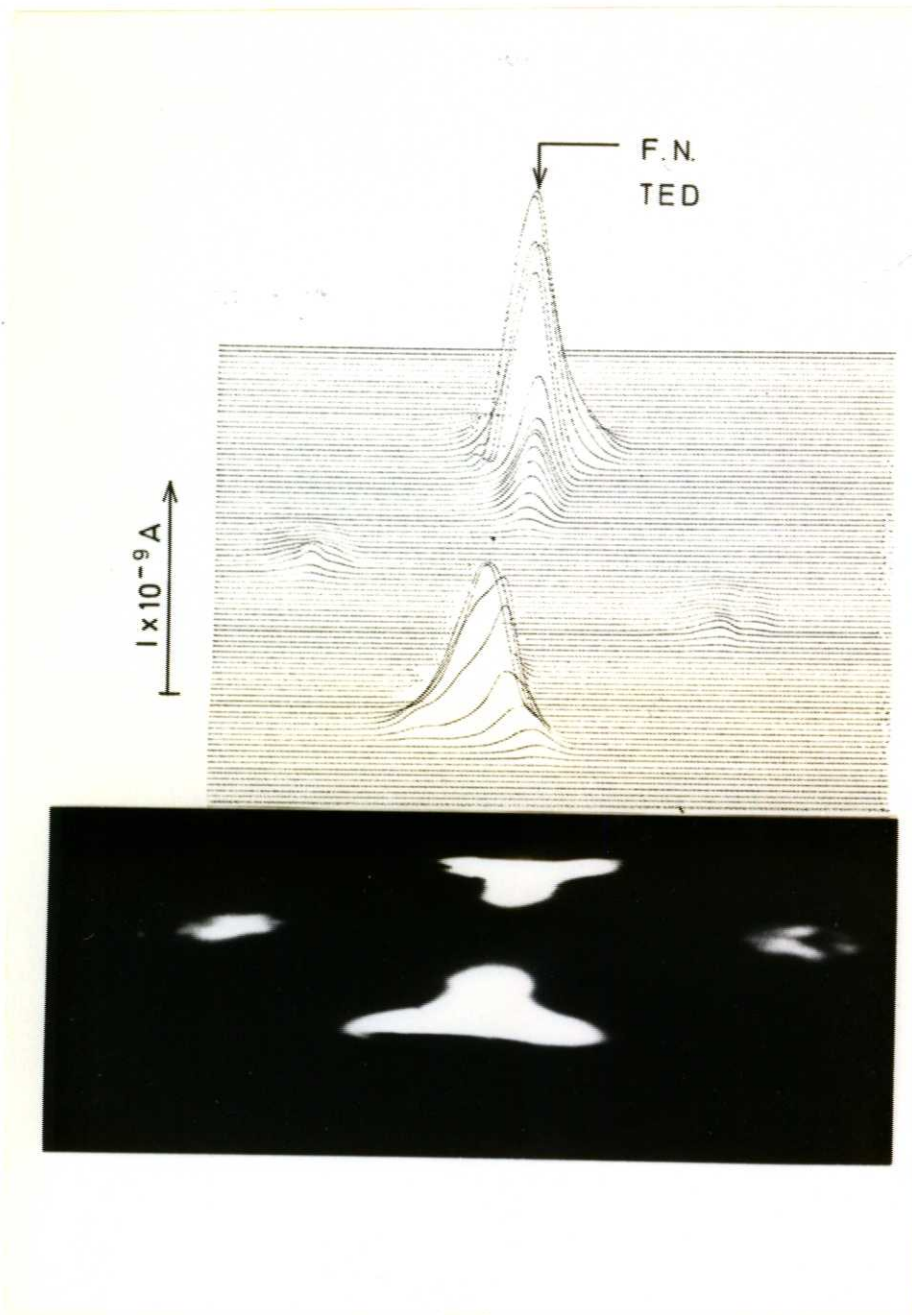


Fig. III-7, FE pattern on fluorescent screen and Current Density Profile Pattern

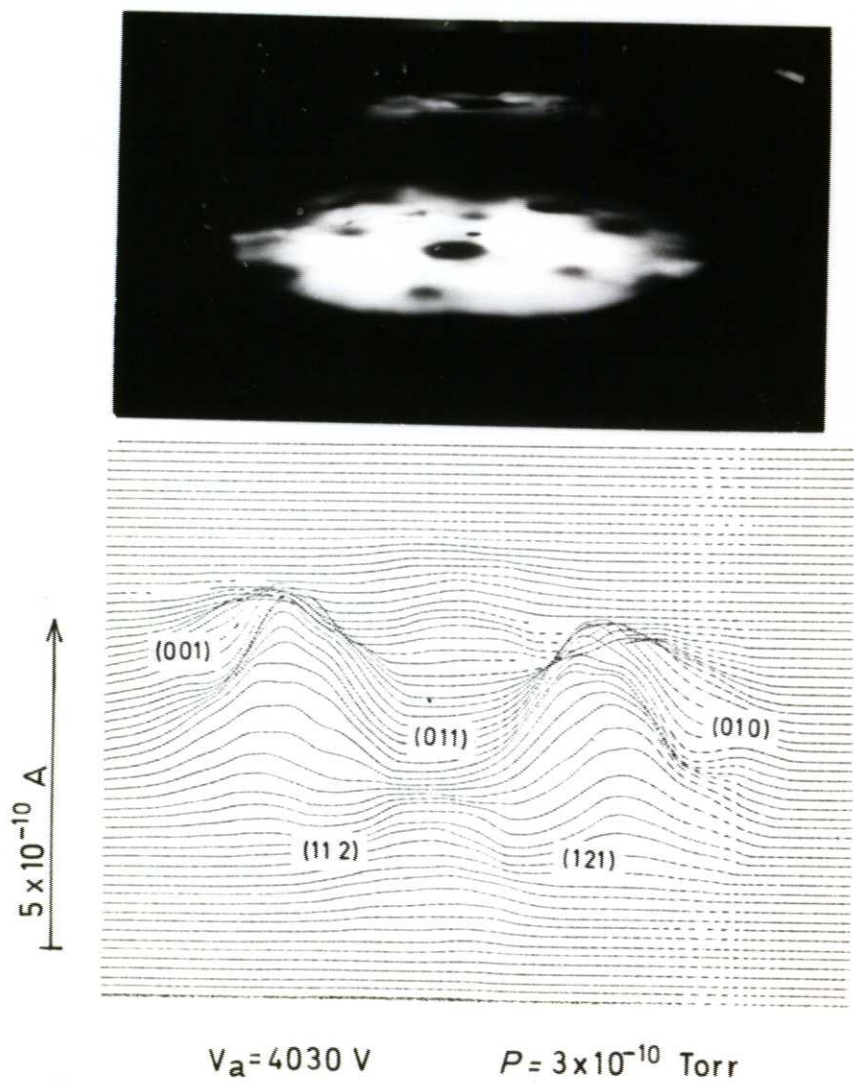
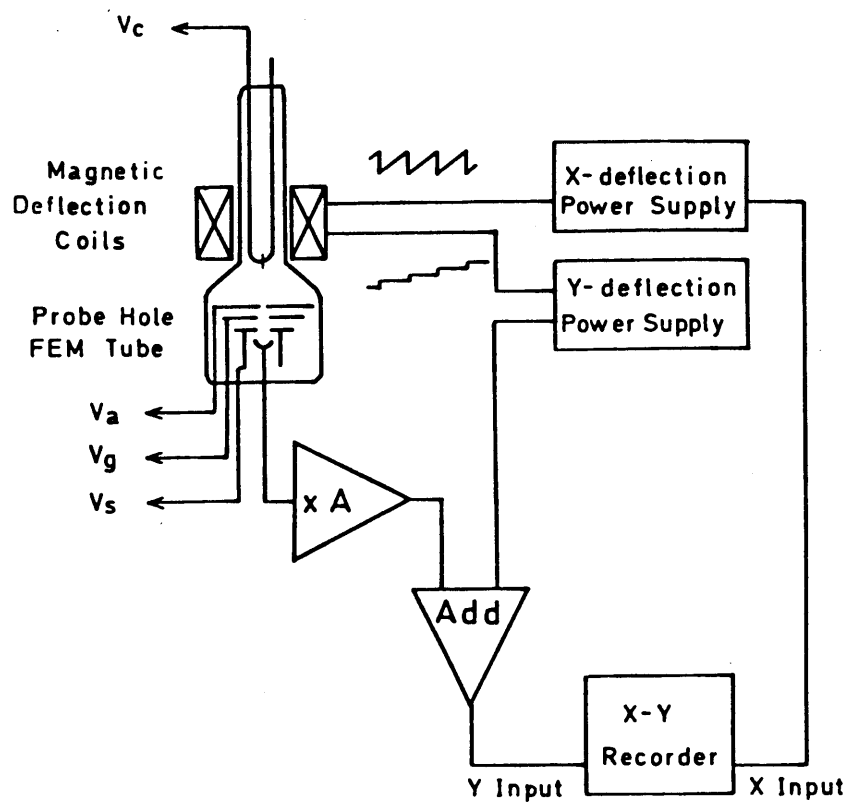


Fig. III-8



Block Diagram of FE Current Profile Measurement

Fig. III-9

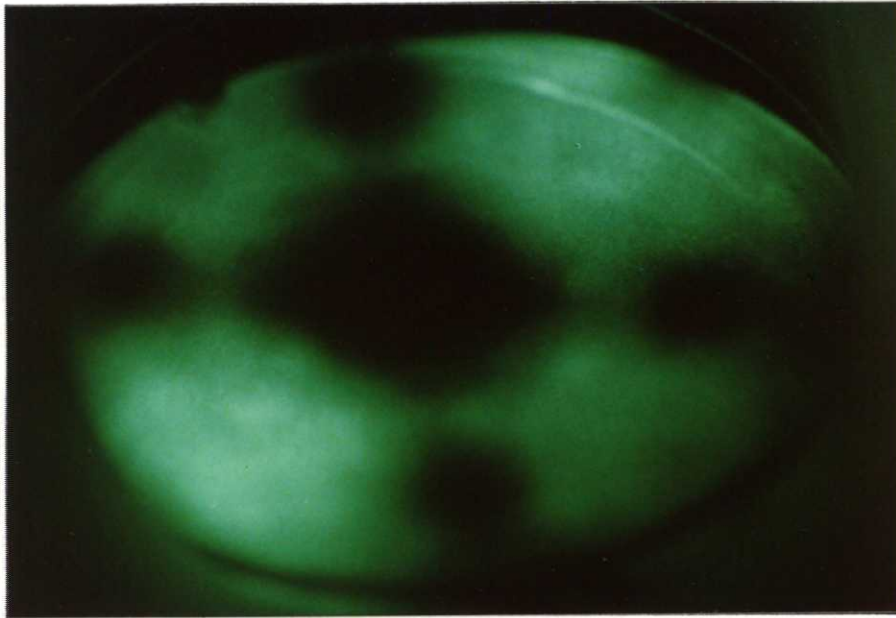


Fig. III—10 FE pattern of clean W tip.

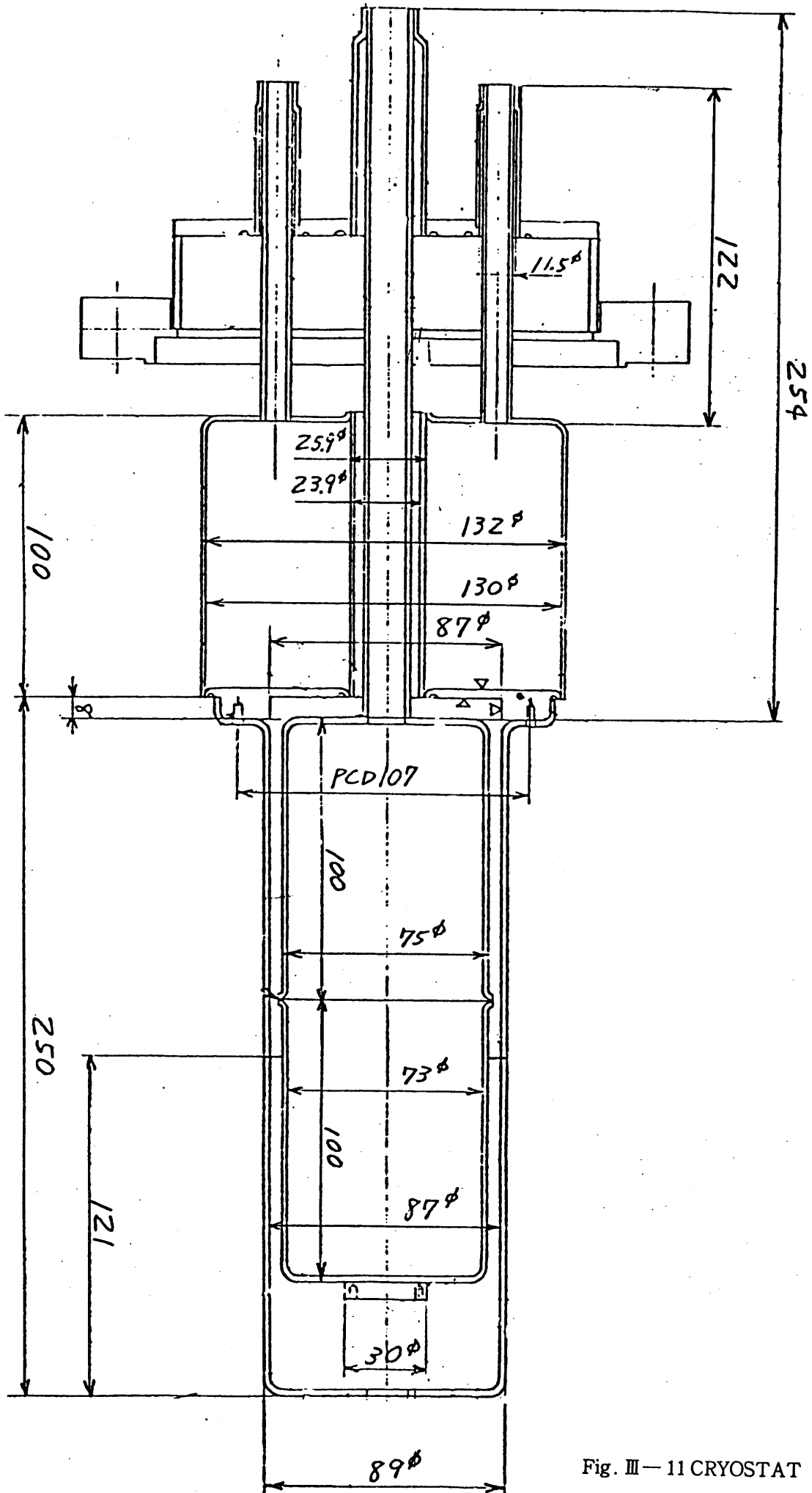


Fig. III—11 CRYOSTAT

されているタングステンループの抵抗温度係数より求めた。抵抗温度係数の測定はタングステン線温度を極低温用熱電対（金-鉄・クロメル熱電対）によって測定することにより行なわれた。試料となる0.2φタングステン線のアニール条件による影響を調べるため 1000°C～2000°C 迄の範囲でアニール条件を変えた試料について、抵抗温度係数を測定した。この結果 1500°C以上の温度でアニールしたタングステン線の場合、抵抗温度係数は安定することが判明し± 0.2 K の範囲で温度を決定できるようになった。Figure III-12 に、今回用いた 0.2φタングステン線の抵抗温度特性を示す。温度が 30 K 以下では試料ごとの抵抗値のバラツキが大きくなり実用的ではなくなるが、今回の実験の使用温度はこれより上であったため実験上の困難にならなかった。

3・3・3 FE tipの温度制御

温度制御は、50 K 以下の領域と 65 K 以上の領域では異なる方式を用いた。

(1) 50 K 以下

FE tip 保持ループの通電加熱により tip 温度を制御した。抵抗値測定は 4 端子法によって行なったが、配線が真空容器外に出るまでに線材がタングステン→コパール→タンタル→コパール→ステンレス→コパール→ステンレス→無酸素銅のように変化し、中間の各部の温度も雑多であるため熱起電力の影響が非常に大きかった。このため、通電加熱電流を反転させ、4 端子測定を行なった。ボタン 1 つで電流が反転でき、1 μV の精度で電位差測定ができる回路が必要であったため Fig. III-13 を製作した。液体ヘリウム容器を満たした状態で測定した加熱電流と平衡温度の関係を Fig. III-14 に示した。

(2) 65 K 以上の領域

キセノン分子の表面拡散の測定にあたって留意しなければならないのは、今回のように固有拡散係数を測定する場合には系が平衡状態にあり、表面上に正味の流束ができるだけ存在しないようにすることが大変重要であるということである。ループの通電加熱を行なうとループの液体ヘリウム容器側は 30 K 以下の低温のままであるため、保持ループの軸方向に大きな温度勾配が生じ、表面拡散流束が生じてしまう。現実の実験においても通電加熱中に電界放射電流雑音の測定を行なうと DATA が時間的に不安定で、ゆらぎが時間的に減衰してしまうことを観察した。この点を改良するため、Xe 分子の吸着中は FE tip の温度制御は、液体ヘリウム容器内に液体窒素を満たし、容器内をポンプで排気することによる圧力制御方式をとった。排気は通常の油回転ポンプで行ない、ポンプと容器の間に可変流量バルブを設け、このバルブの開閉により FE tip 温度を制御した。温度の安定性は 10 分間以下の短時間では十分に良好で、抵抗温度係数による温度測定精度より良かった。

3・3・4 FE 陰極アセンブリ

FE tip と寒剤容器とは良好な熱伝導性と十分な耐電圧性をもった材料で結合されている必要がある。このため低温において高い熱伝導度と良好な電気絶縁特性のある単結晶サファイア材を用いた陰極アセンブリを製作した。Figure III-15 に完成した写真を示す。サファイア材と無酸素銅ブロック間の熱伝達の向上をはかるため、サファイア端面は Mo をメタライズして銅に直接ロウ付けされている。

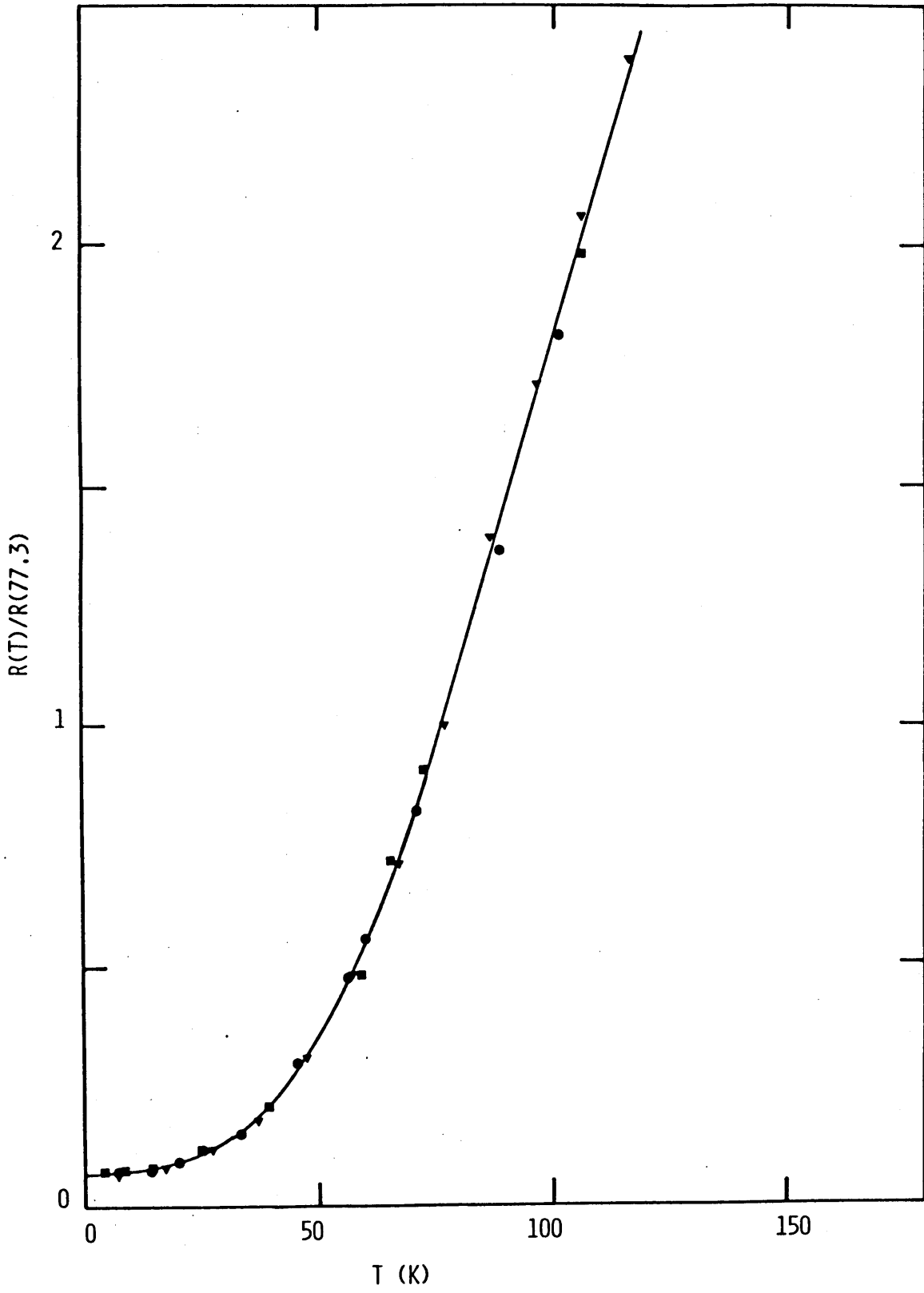


Fig. III-12

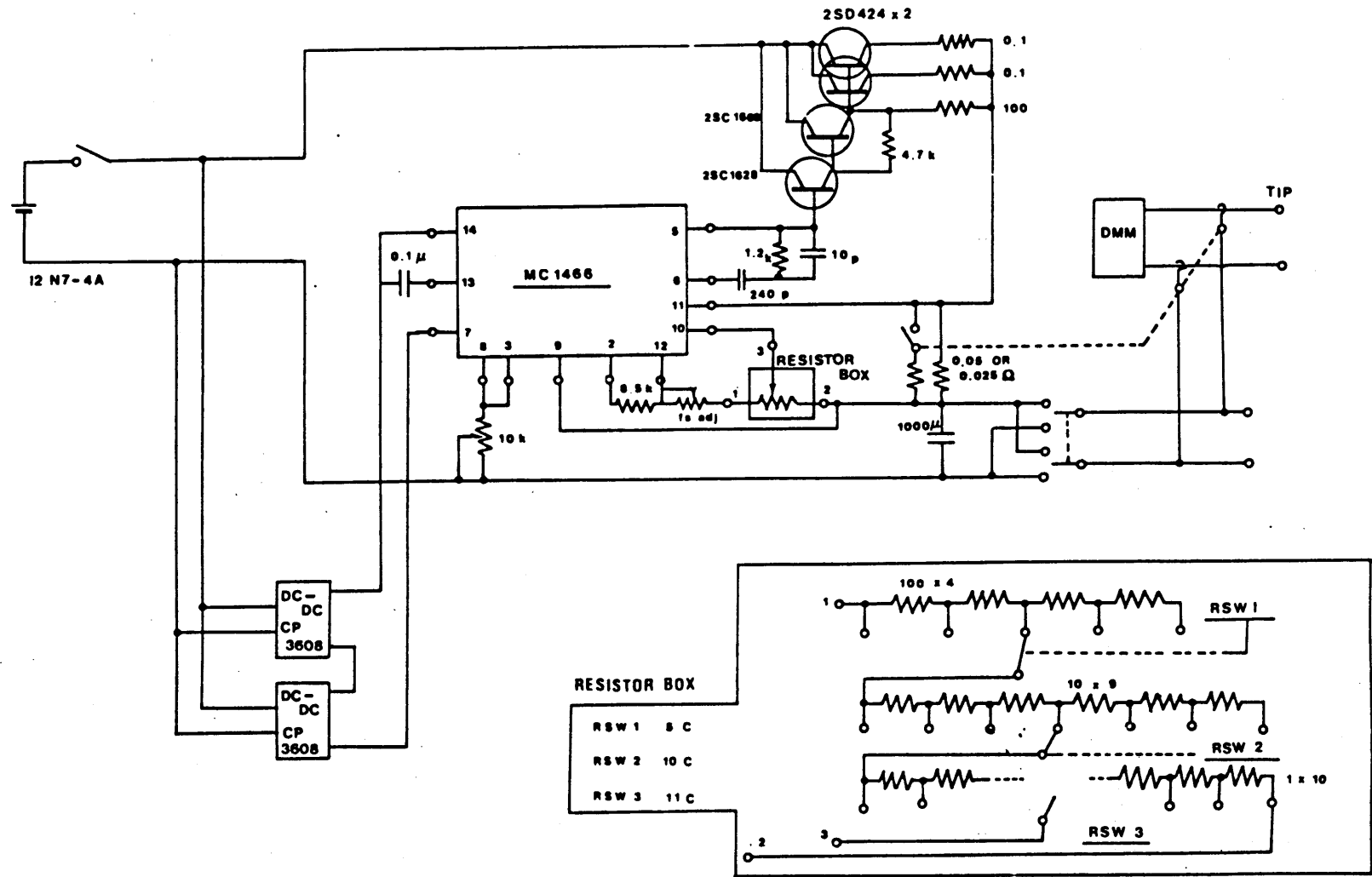


Fig. III - 13

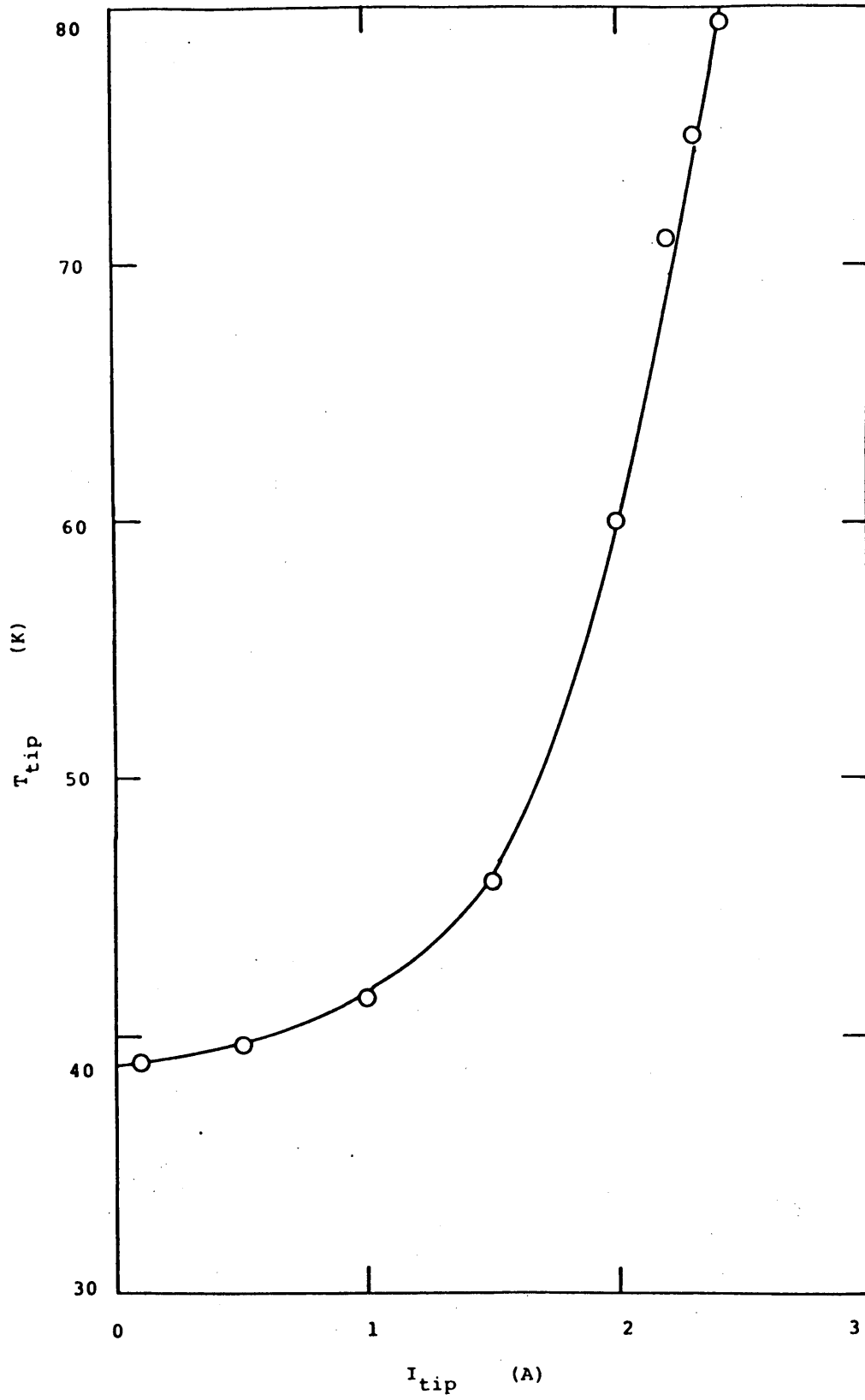


Fig. III-14

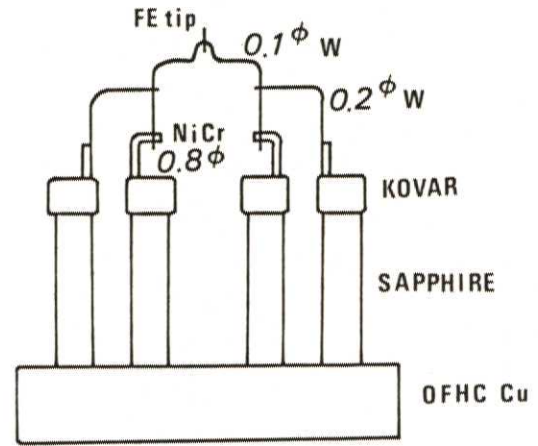
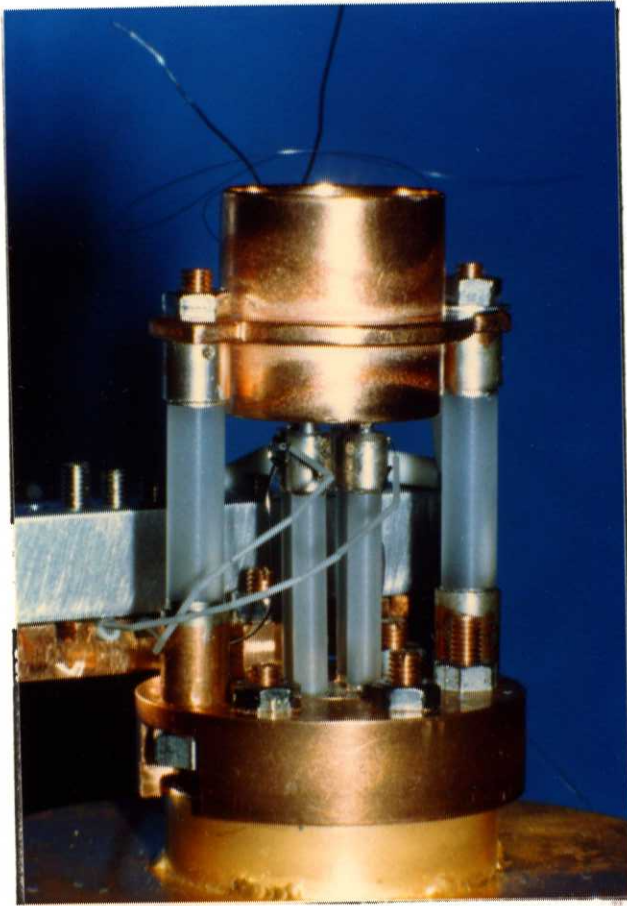


Fig. III - 15

3・3・5 配線の thermal anchor

液体ヘリウムを金属クライオスタット内で十分長時間保持するためには、配線を経由してくる熱量を小さくすることが必要である。超高真空装置内であるため、普通極低温技術において使用される材料のほとんどは不適当で、最終的には、FE tip アセンブリと同様の中継端子を製作した。Fig. III-16, III-17 にその図面を示す。

§ 3・4 真空系およびガス導入系

3・4・1 真空系

清浄金属表面の露出時間が十分長く保証されることが、今回の研究を行う上で最も重要な条件であり、真空度としては 5×10^{-11} Torr 以下が絶対的に必要でありこの値より真空度が劣化した場合には清浄タングステン面の長時間の安定が困難であることを体験した。

超高真空系本体の模式図を Fig. III-18 に示す。真空排気系は、補助排気系として、軸流分子ポンプ（排気速度 250 l/s, 大阪真空機械）を使用した。bake-out 時は Fig. III-18, の部分がすべて加熱される。真空系本体には 16 l/s のスパッタイオンポンプを 2 台並列動作させると共に、水素に対して大きな排気速度を得るために実効排気速度 800 l/s のタンタルゲッターポンプ⁷⁾を併用した。真空度測定は日本真空技術製 Nottingham gauge を使用した。キセノンに対するこの真空計の比感度係数は Nakayama と Hojo⁸⁾ の報告した 2.50 を用いた。真空排気は、次の手順で行なわれた。

- (1) 軸流分子ポンプによる排気 $\rightarrow 10^{-8}$ Torr
- (2) 軸流分子ポンプ上部の bake out 150°C, 3 時間
- (3) 本体 bake out 250°C, 8 時間
- (4) 本体冷却後、電離真空計グリッドを電子衝撃により清浄化 (100mA \times 500V \times 1h) 圧力は 1×10^{-9} Torr
- (5) イオンポンプの Xe 洗浄

$P_{Xe} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr (N_2 換算) 30 分間、この時、圧力は、 2×10^{-10} Torr 以下になる。

- (6) Ta getter 蒸発

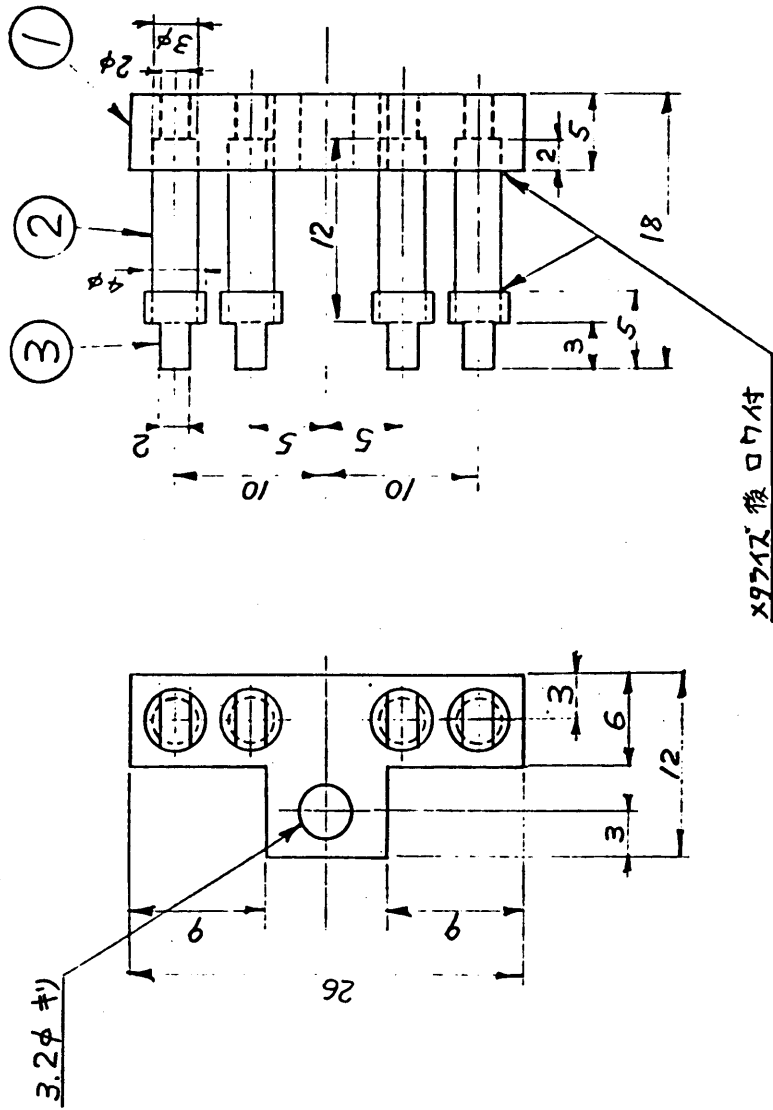
内径 100 mm ϕ のゲッター用シリンダ内壁にタンタルを電子衝撃により蒸着する。蒸着時にはゲッター用シリンダは液体窒素によって冷却され、蒸着後、窒温まで自然に放置して昇温させた。タンタル蒸発後、1 日程度排気することにより、 5×10^{-11} Torr に到達する。

- (7) 液体ヘリウム注入

液体ヘリウムクライオスタットを冷却することにより、クライオスタット外面のクライオポンピング作用があらわれ、真空度は 3×10^{-11} Torr 迄低下する。この値はほぼ、電離真空計 (Bayard-Alpert type) の軟 X 線限界である。

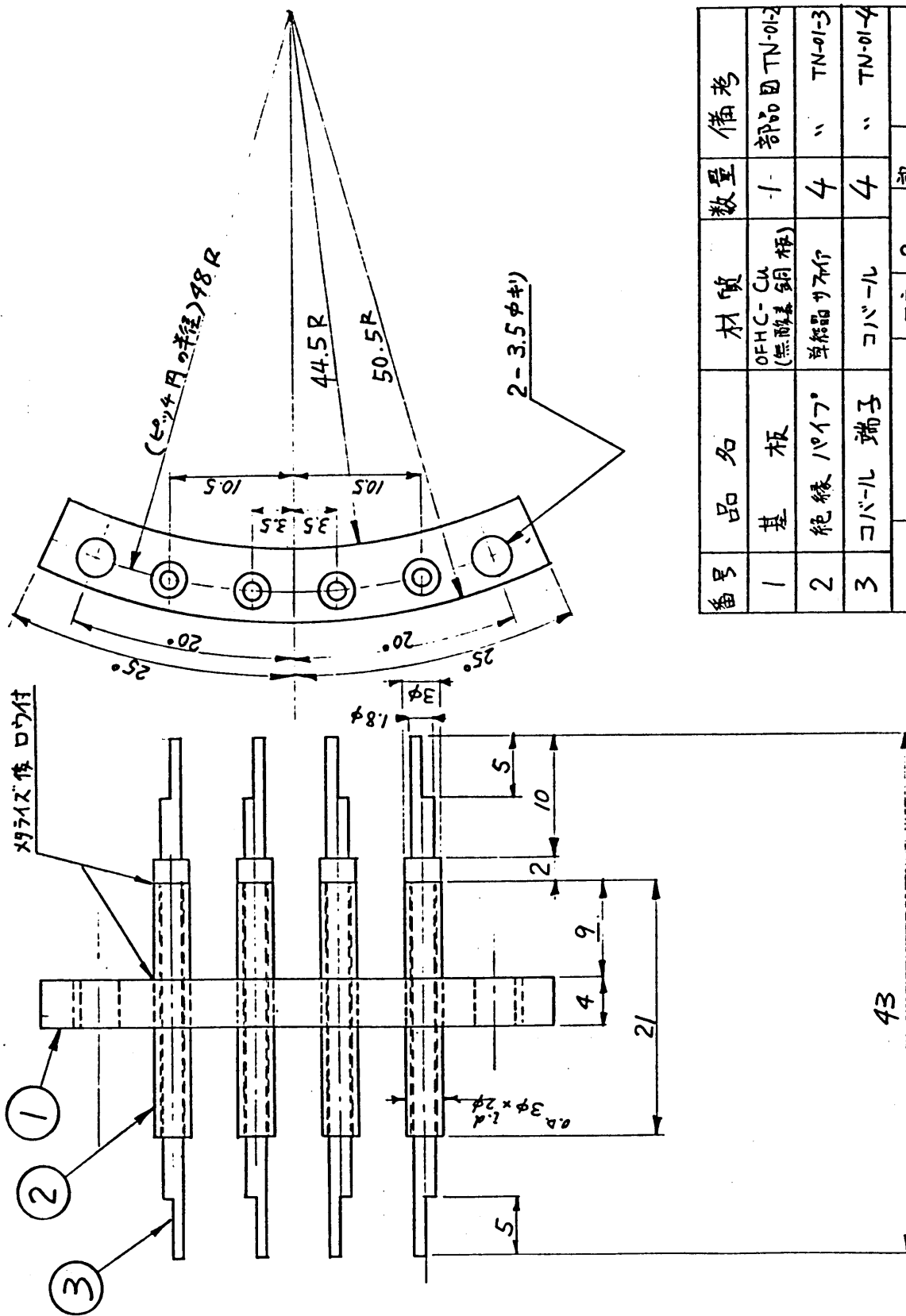
3・4・2 試料ガス導入系

試料用 Xe ガスは、1 l ガラス容器入の高純度ガスを用いた。吸着の実験中は真空槽とガス容器との間



番号	品名	材質	数量	備考
1	基板	OFHC-Cu	1	部品図 THE 01-2
2	支柱	単結晶サファイア	4	部品図 THE 01-3
3	端子キャップ	コバルト	4	部品図 THE 01-4
図番	THE 01-1	尺度	2/1	設計 野
品名	極低温中継端子組立図(甲)			

Fig. III-16



番号	品名	材質	数量	備考
1	基板	OFHC-Cu (無酸素銅板)	1	部品図 TN-01-2
2	絶縁パイプ	単結晶サヤ	4	TN-01-3
3	コバール端子	コバール	4	TN-01-4
図番	TN-01-1	尺度	2/1	設計 岡野
品名	極高温 高耐圧 中継端子 組立図 (乙)			

Fig. III-17

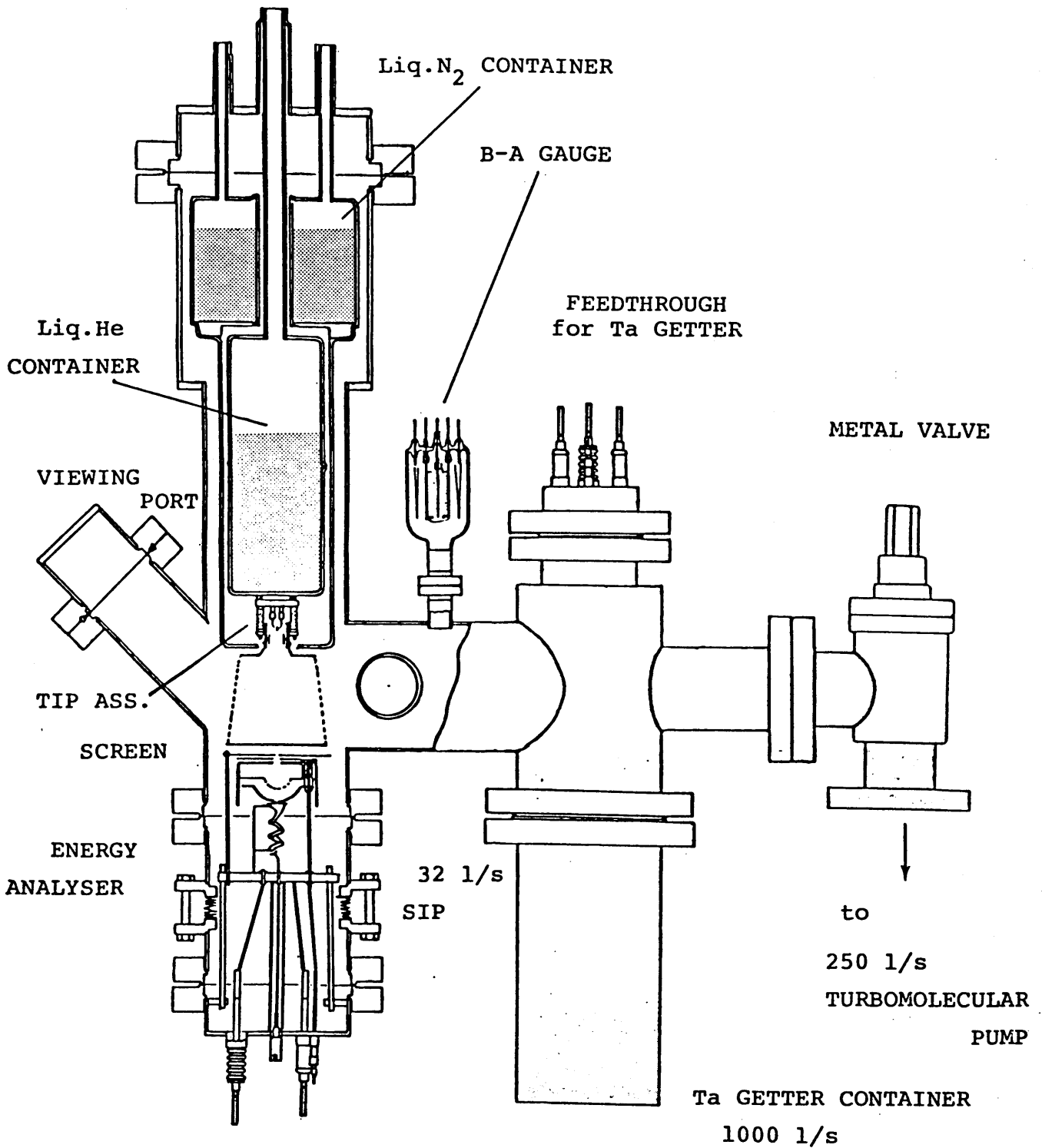


Fig. III - 18

の可変流量バルブ(Granville-Philips社)により真空槽内のXe分圧を制御した。Xeガスの純度は四重極質量分析計により分析を行ない導入気体中のXe以外の気体の分圧は、Xeを真空系内に 10^{-8} Torr相当導入時、残留気体分圧以下であった。但し、Xe導入時にスパッタイオンポンプが動作しているとXeイオンのスパッタ効果によりイオンポンプの壁からの水素放出が観察され、Xe分圧の10%程度に水素分圧が上昇した。このため実験中はスパッタイオンポンプは停止した。

§ 3・5 雑音解析とエレクトロニクス

測定構成図をFig. III-19に示す。これらを(1) 高圧電源部、(2) 直流信号解析部、(3) パルス計測部、の3つに分け個々に説明する。

3・5・1 高圧電源部

二次電子増倍管のコレクタを接地電位とする必要からFE tip側には負の高圧を、蛍光スクリーンには正の高圧を加える電位配置になった。FE tip側にはJ. Fluke社製415B電源を利用し、スクリーン側は同じくJ. Fluke社製410Bを使用した。アパーチャレンズ系のポテンシアルは415B電源の負電圧端子を基準として電位を加えた。2対の静電偏向器に加える電位は、スクリーン電位とFE tip電位をポテンシオメータで分割して与えた。このようにすると、電界電子放射電圧を変化させても、偏向の量は変化せず、Fowler-Nordheimの関数を使って局所的仕事関数を求める場合に好都合である。Figure III-19中 V_{tip} とあるのはtipの仕事関数分だけ補正を行うための電源である。

3・5・2 直流信号解析部分

雑音解析においては、研究対象から発生する雑音以外の二次的な雑音を排除することが極力望まれる。この実験における二次的な雑音を列挙すると次のものが考えられる。

(1)二次電子増倍管が発生源となるもの。

(I) 微弱電子流に起因するショット雑音

(II) 二次電子増倍雑音

(3)電源より流入する50Hzのハム、

(4)空間より伝わる50Hzのハム、

(5)機械振動に起因するマイクロフォニック雑音(原因は軸流分子ポンプや油回転ポンプ)

雑音対策が可能であるのは(3)、(4)、(5)の部分であり、交流ノイズフィルタ、真空装置架台の重量を増し振動しにくくする、油回転ポンプと真空系の間をフレキシブルチューブで接続し振動の伝播をまぬかれる等の事を実行した。測定時雑音に最も大きく寄与しているのは(I)、(II)の二次電子増倍雑音と思われる。

3・5・2・1 二乗平均雑音電流測定

Brook deal社製広帯域AC増巾器のバンドパス機能を帯域制限フィルターとして使用しこの出力をN

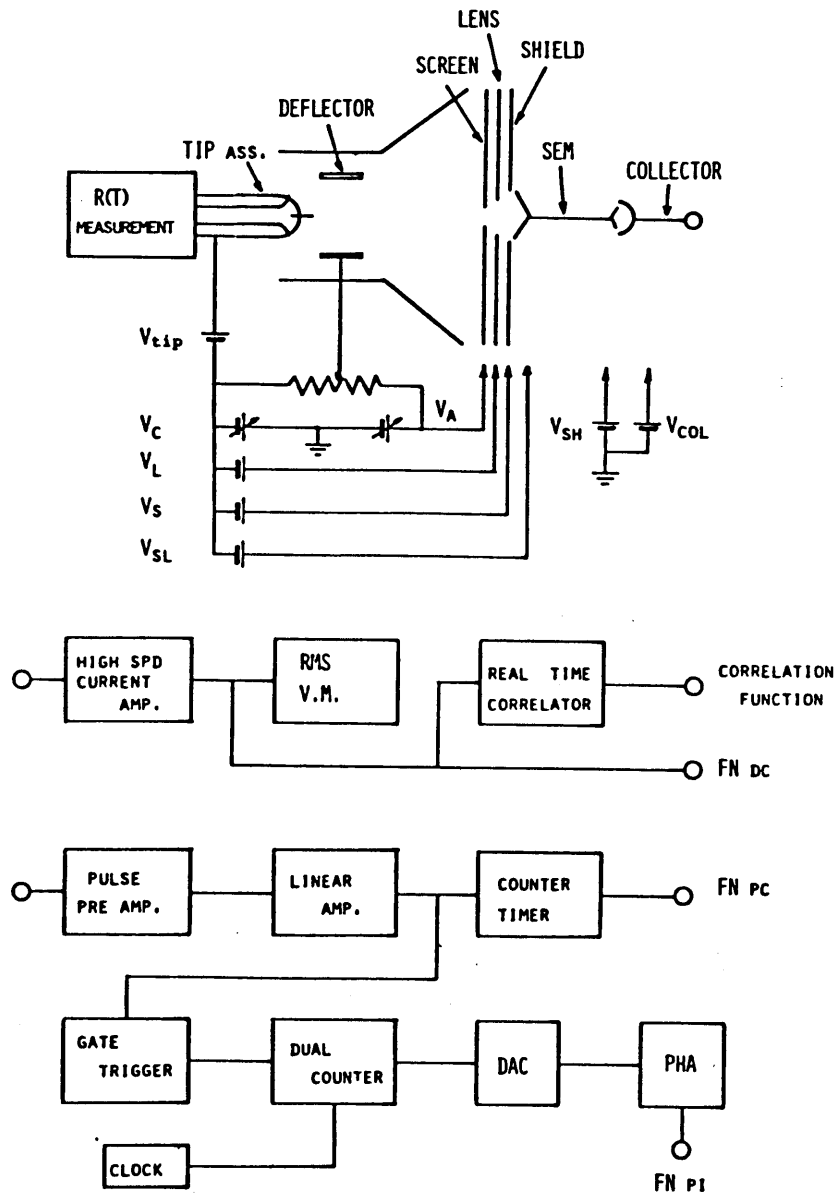


Fig. III - 19 Block Diagram of Electronic Measurement

F回路ブロック製熱電変換型の実効値電圧計により測定した。

3・5・2・2 相関関数の測定

高速電流増巾器 (Keithley 427) の出力をティアック製磁歪遅延線型デジタル相関計によって解析を行なった。この相関計のサンプル点数は 100 であり、サンプル時間の最小は 0.2 ms、最大は 200 s である。相関関数の値は時間的にそれほど安定しているわけではないのでデジタル平均化を行ないつつ測定した。測定された相関関数は XY 記録計により記録した。

3・5・2・3 FN 特性

直流的 Fowler-Nordheim 特性 (FN 特性) 測定

APPENDIX に後述されるように、特定の陰極面の局所的仕事関数を Fowler-Nordheim の関数から求めることができる。Fig. III-19 の V_A を変化させ、probe hole 電流の二次電子増倍後の出力を Keithley 427 電流増巾器で測定した。

3・5・3 パルス計測部

3・5・3・1 パルス計数法による FN 特性測定

タングステン (110) 面のような仕事関数の高い結晶面の仕事関数測定では測定されるプローブされた電界放射電流は $10^{-18} \sim 10^{-19}$ A 相当であり、このような場合は、二次電子増倍管出力をパルス用プリアンプ (NIG 207) を通してパルス整形し、リニアアンプで、増巾した後カウンタで計数した。二次電子増倍のゆらぎに起因する出力パルス波高のゆらぎにより計数おとしが極力少なくなるように、リニアアンプの利得は $\times 500 \sim \times 1000$ 程度にし、カウンタ入力部の波高弁別レベルを 50 mV (最小) にして測定を行なった。この条件の下でリニアアンプ出力パルスを多重波高分析器によって波高分析した結果波高分布の最大は 50 mV よりはるかに大振幅側にあることが確認できた。

3・5・3・2 電子放射時間間隔分布の測定

電界放射電流雑音の測定において、タングステン (110) 面や (211) 面は仕事関数が高くこの面から十分な電界放射電流を引き出すためには相当な高電圧を必要とする。このような強電界の存在は、吸着分子に分極効果をもたらし、吸着エネルギーや拡散の活性化エネルギーに影響を与える可能性がある。また低輝度面よりの電子放射を増大させることは周辺の高輝度面からの電子放射を非常に増大させることになり、最終的に FE tip 自体の破壊をまねくという意味で望ましくないのみならず、必要以上の電界放射電流は、今回のような吸着の実験において気相圧力が高い状態では気体分子をイオン化し、イオン化された試料気体分子が逆に FE tip 表面をイオン衝撃し、表面に損傷を与えてしまうため全く望ましくない。電界放射電流雑音をパルス計数法によって測定する可能性をしらべるため有限領域内からの電子放射の時間間隔を、パルス波高に変換する T-A 変換器を自作した。Fig. III-20 にこの回路を示す。T-A 変換器の出力パル

スは多重波高分析器の入力とされ、波高分布すなわち電子放射の時間間隔分布を得ることができる。

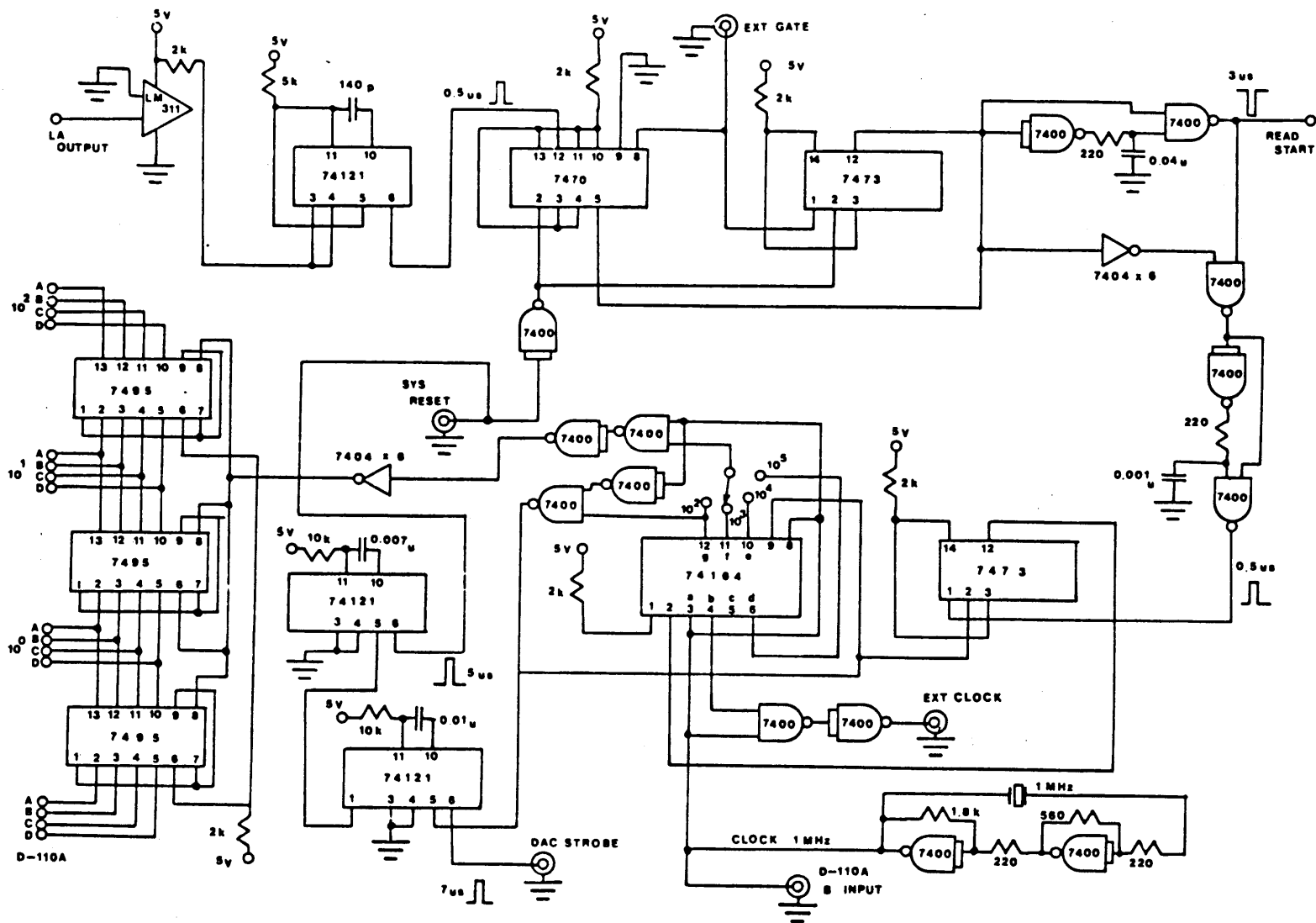


Fig. III-20

第三章 参考文献

- (1) K. M. Bowkett and D. A. Smith : Field Ion Microscopy (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 61.
- (2) 歌川賢治 : 東京大学大学院修士論文 (1974)
- (3) J. A. Simpson : Rev. Sci. Instrum. 3 (1961) 1283.
- (4) R. Butz and H. Wagner : Surface Sci. 63 (1977) 448.
- (5) T. Okano, K. Utagawa and G. Tominaga : Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2035.
- (6) T. Engel and R. Gomer : J. Chem. Phys. 52 (1970) 5572.
- (7) T. Okano, K. Iimura and G. Tominaga : Proc. 7th IVC and 3rd ICSS, Vienna, 1977, Vol. 1, p. 81.
- (8) K. Nakayama and H. Hojo : Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, pt. 1 (1974) 113.

第四章 実験結果

§ 4・1 電界電子放射顕微鏡 (FEM) によるXe 吸着の観察

第三章で述べた手順で清浄タングステン表面を調製し、電界電子顕微鏡 (FEM) によって観察される清浄表面パターンが安定していることを確認した後、Xe吸着に伴うFEM像変化を観察した。

液体窒素をクライオスタットの液体窒素容器と液体ヘリウム容器の双方に注入する。FE tipの冷却を抵抗測定で確認し、一度定常状態になったことを確認後、2000K × 0.5 sec程度のフラッシュを数回行った後、Xeの導入圧力は、 5×10^{-9} Torr (Xe) から 5×10^{-10} Torr (Xe) の範囲であるが、流入量の制御を特に行っていないため実験中の真空系内の圧力は変動する。Figure IV-1 に示したのがXe導入後のXe像の変化である。(a)はXe導入前の清浄表面パターンであり、(b), (c), (d)と吸着が進行している。測定中、電界放射電圧を順次低下させているため、写真からは輝度変化がわからないが実際には、電界電子放射は単調に増加している。Xe吸着の結晶面依存性も吸着過程に伴う輝度変化の結晶面ごとの相異から良くわかる。

Xe吸着は最初(100)面と(110)面の中間領域から始まり、(100)を囲む形で吸着が進んでいく。(111)面への吸着は(100)周辺の輝度変化が飽和に近づいたところようやくはじまり急速に輝度を高める。(111)面におけるXe分子の脱離の活性化エネルギーが小さいことは、(d)の段階で吸着が飽和した状態でFE tip温度を80K以上に軽く昇温すると(111)の三角形の輝点が直ちに消滅することからもわかる。

Xe吸着に伴うFEMパターンの輝度変化をより定量的に調べるために予備実験としてガラス製真空系で行なった吸着前後のCurrent Density Profile mapの変化を示したのがFig. IV-2である。Current Density Profile mapの測定法は、第三章で述べたとうりである。蛍光パターンと比較するとFEMパターンの輝度の場所的変化が良くわかる。清浄パターンが比較的なめらかな様相であるのに対しXe吸着パターンは、ずっと凹凸に富んだ形状である。これは(100)周辺のような高次の結晶面が、入り組んでいる部分では吸着siteの不均一性が高いためではないかと考えられる。

§ 4・2 W(110)面におけるXe 吸着に伴う仕事関数変化の測定

タングステン(110)清浄表面の仕事関数を電界放射電流に関するFowler-Nordheimの関係より求め、次いでXeを吸着させた場合について同様の方法により吸着量と仕事関数変化の関係を求める。この測定はXeの被覆率が0から1の範囲で仕事関数変化に対応することを確認することを目的としている。

4・2・1 W(110)清浄表面の仕事関数の測定

4・2・1・1 FE tipの平均曲率半径の測定

FE tipの平均曲率半径は全電界放射電流に対するFowler-Nordheimの関係により次のように求められる。

$$\bar{r} = - \frac{S_{FN}}{1.49 \times 10^8 \phi^{\frac{3}{2}}} \quad (4-1)$$



(a) clean W tip



(b)



(c)



(d) Xe saturated

FEM pattern change by Xe adsorption

Fig. IV-1

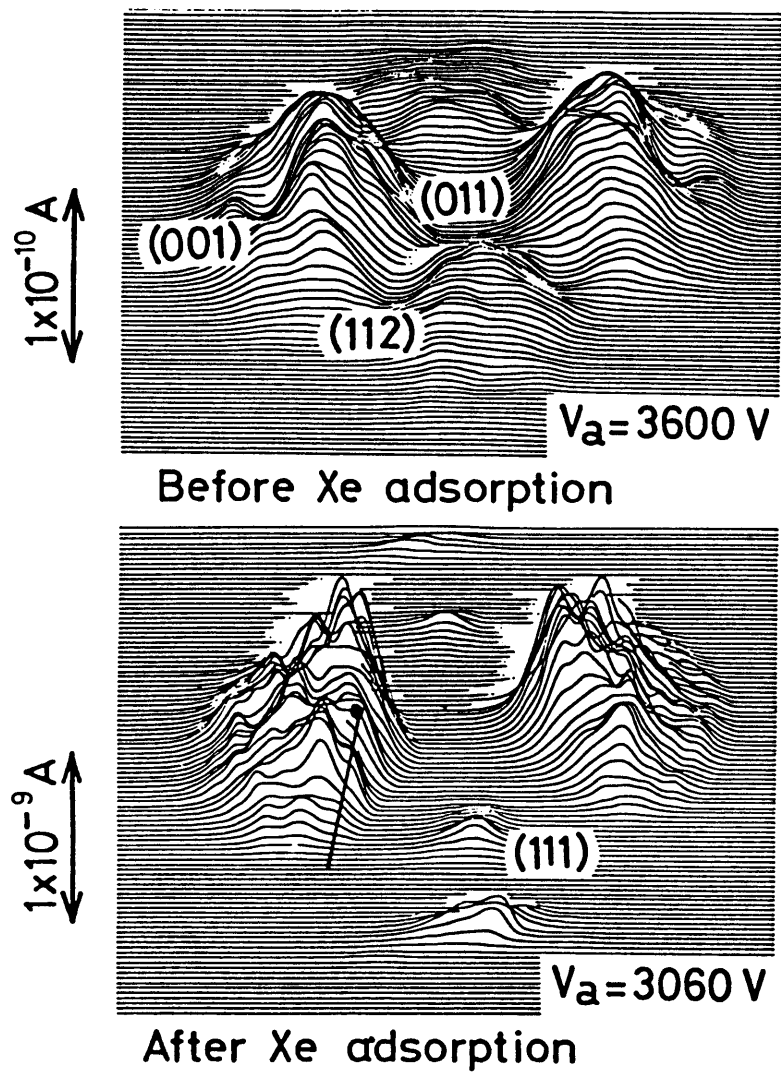


Fig. IV-2

ここで、平均曲率半径を \bar{r} 、平均仕事関数を $\bar{\phi}$ 、 S_{FN} はFowler-Nordheimの傾きである。 \bar{r} はcm単位、 $\bar{\phi}$ はeV単位である。 $\bar{\phi}$ としてはMuellerによる値、4.51 eVを採用した。Figure IV-3に示したのが、全電界放射電流に対し測定されたFowler-Nordheimのプロットである。 $S_{FN} = -1.78 \times 10^4$ であり(4-1)式に従って \bar{r} を求めると

$$\bar{r} = 1250 \text{ \AA}$$

であった。

4・2・1・2 (110) 清浄面中央部の仕事関数測定

W(110)面の中央からの電界放射電流をprobe holeにより測定し、このprobe電流に対しFowler-Nordheimの関係を適用することにより、W(110)中央部の局所的工作関数を求める。Figure IV-4に測定されたFowler-Nordheimの関係を示す。平均曲率半径として1250 Åを代入することにより、W(110)清浄面の仕事関数として

$$\phi_{110} = 5.28 \text{ eV}$$

を得た。

4・2・2 Xe吸着に伴うW(110)面の仕事関数変化

W(110)面におけるXe吸着量と仕事関数変化の関係を求めた。電界放射陰極表面は異なる結晶面の集合であるため、表面拡散が可能な温度領域においては、吸着の活性化エネルギーの大きな結晶面に選択的に吸着が進み真空系に導入した試料気体の積分圧力と吸着量の対応が、一対一の対応でなくなってしまう。このため吸着量と仕事関数変化の関係を求める場合には十分低温において吸着させ表面拡散による吸着後の分子の移動が無視しうるようにすることが必要である。今回の測定においては、FE tipは液体ヘリウムを寒剤として冷却した。tip支持ループの抵抗測定により吸着実験時のtip温度は30K以下であることが保証された。この温度領域ではXe分子は表面上で移動しないことが確認されている。真空系へのXeの導入は主真空系と試料気体容器との間の可変流量バルブの操作によって行なった。導入されたXe圧力はNottingham型真空計により測定された。Xeの吸着過程における真空系内のXe圧力は導入の初期は不安定で時間的に増加する傾向を示したが、それ以後はほぼ 5×10^{-9} Torr付近で平衡に達した。

仕事関数変化は電界放射電流のFowler-Nordheimの関係により求めるのであるが測定にあたっては電界放射電流をできるだけ微弱にするようにした。これは電界放射電流が不必要に大きな場合、蛍光面からの気体の電子衝撃脱離が生じたり、イオン化されたXe分子が電界によって加速され陰極表面をスパッタする可能性があるためである。測定時の電界放射電流は 10^{-15} A \sim 10^{-18} Aの範囲であり、パルス計数法による測定を行なっている。

Figure IV-5に示したのが積分導入Xe圧力と仕事関数変化の関係である。仕事関数変化は積分導入Xe圧力が 1.2×10^{-6} Torr secにおいて最大に達し、最大仕事関数変化は-2.1 eVであった。

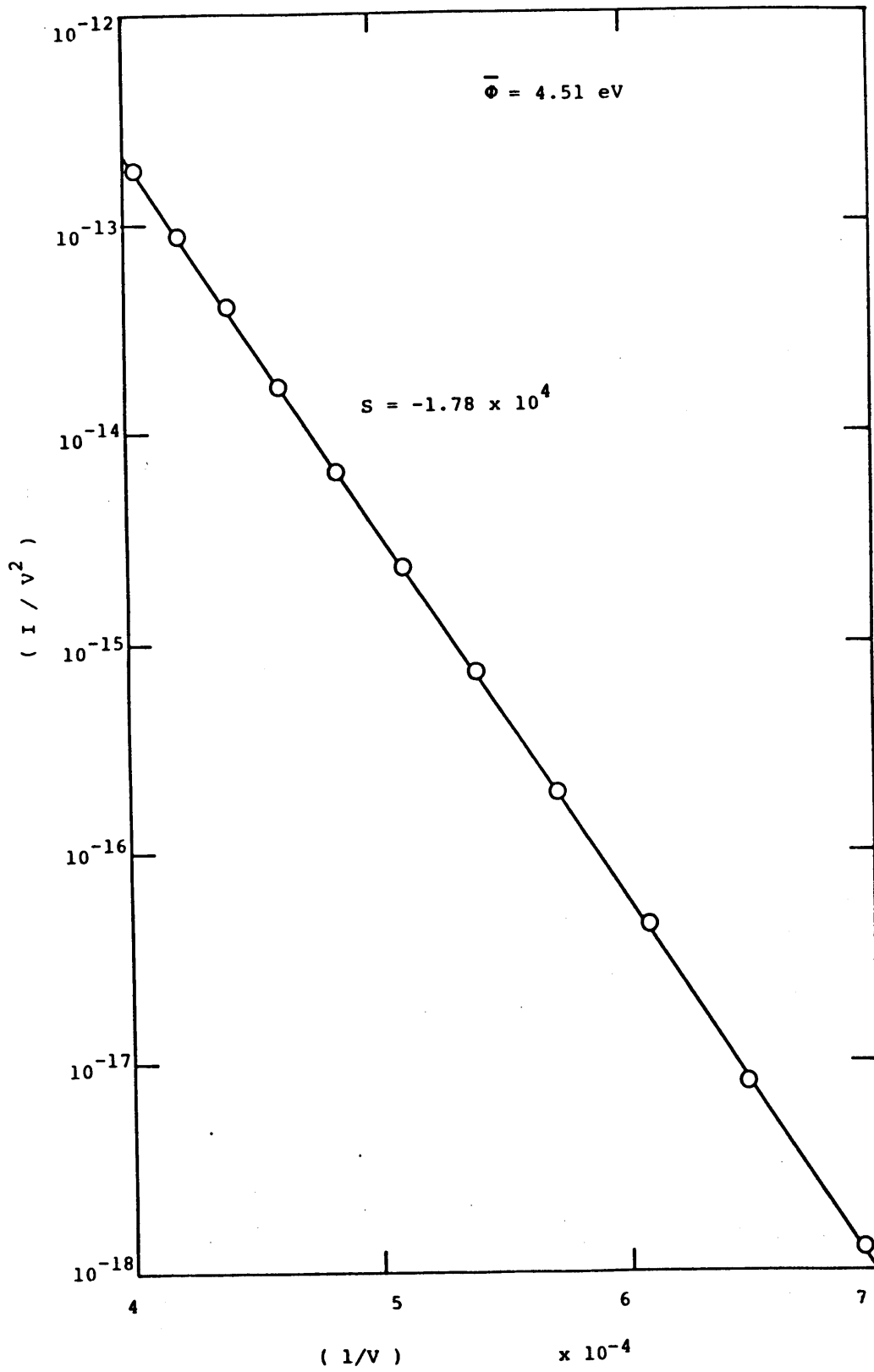


Fig. IV - 3

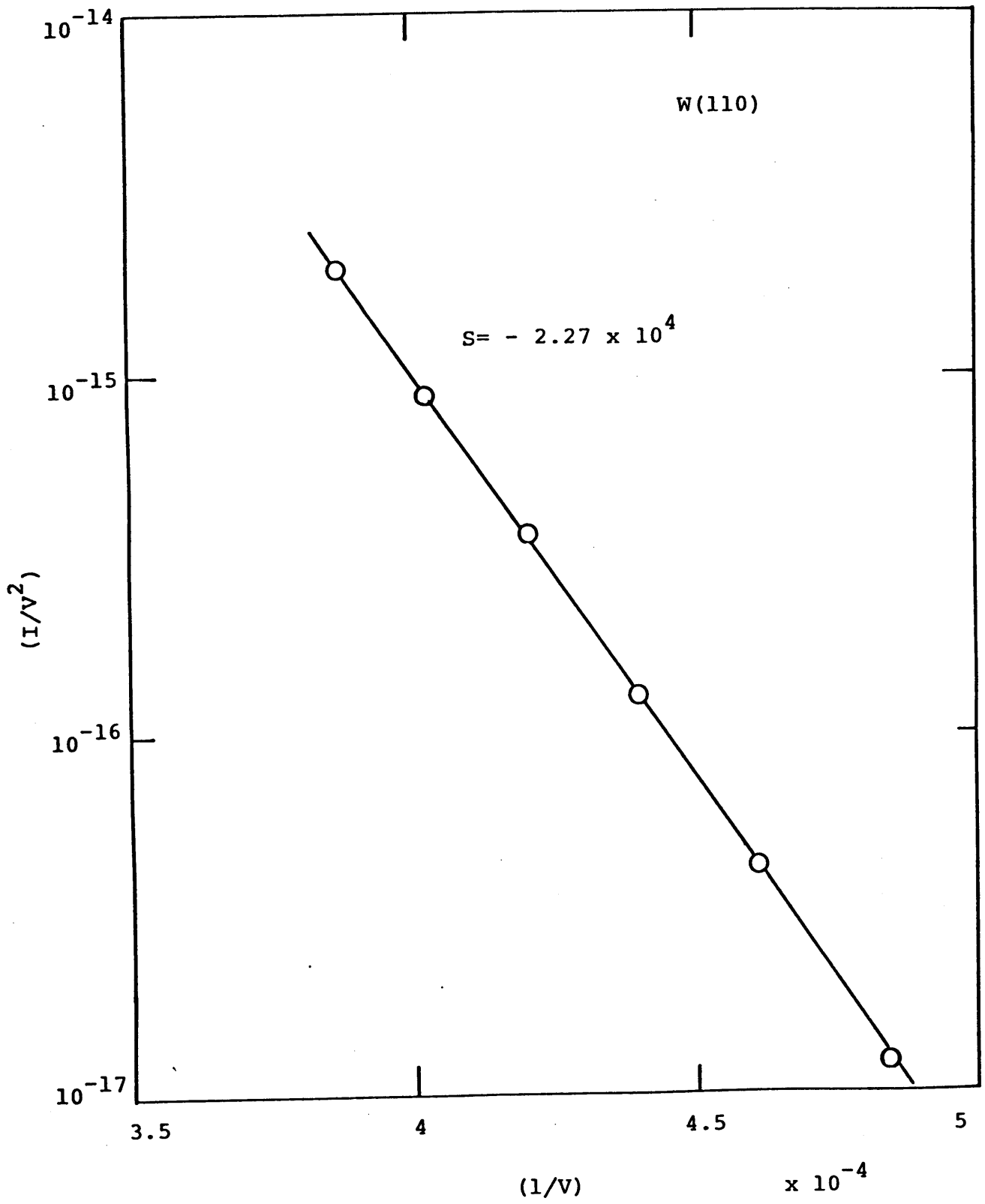


Fig. IV-4

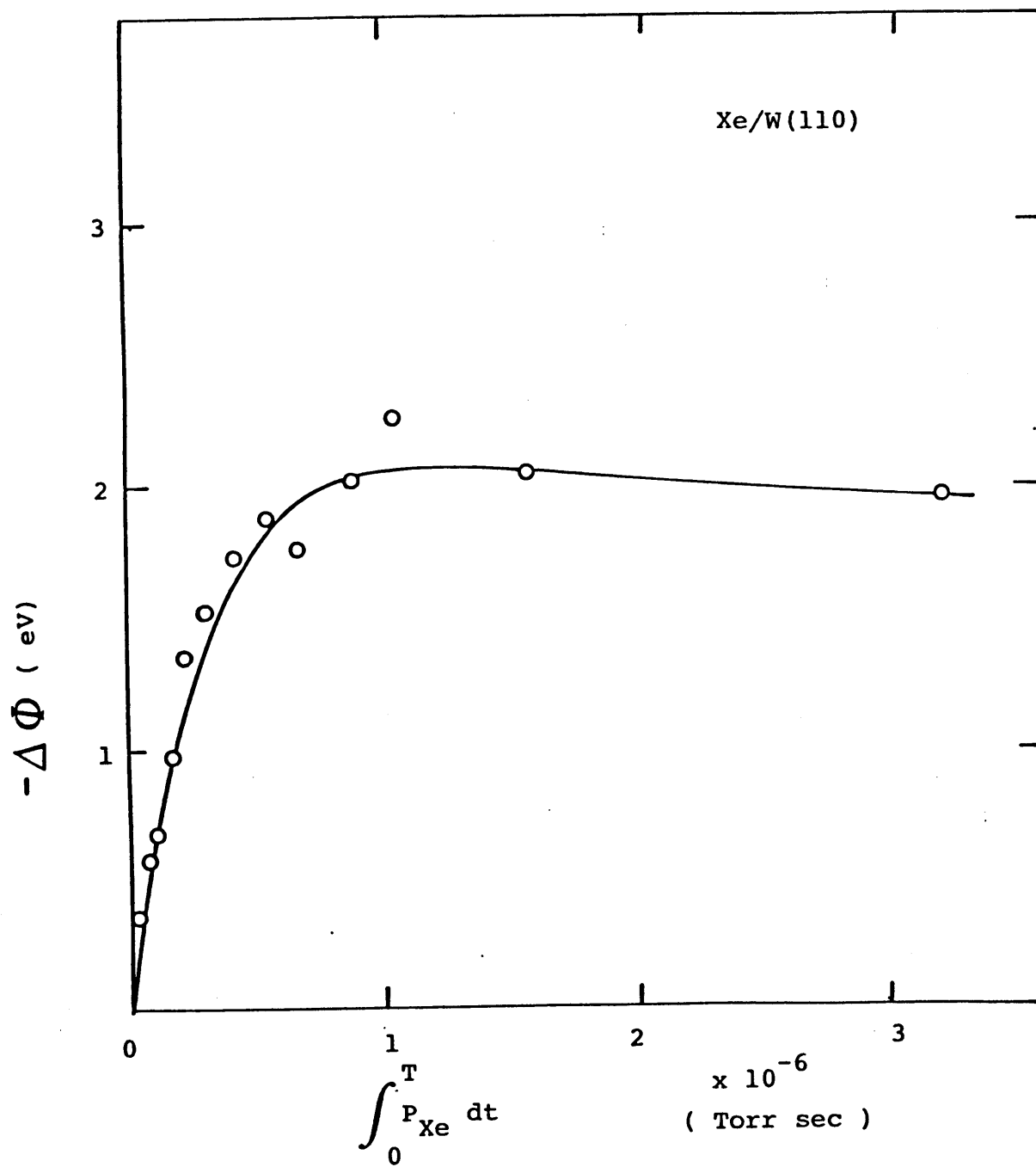


Fig. IV-5

§ 4・3 電界放射電流雑音解析の構成

タングステン (110) 周辺高輝度面に吸着したXe分子の動的性質と電界放射電流雑音の関連を研究することが本論文の主題である。タングステン (110) 周辺高輝度面を試料表面としてとりあげる意味は次のように考えられる。一つはこのような高指数結晶面における吸着エネルギーの異なる site の存在である。昇温脱離法による測定の結果低被覆率における見かけの吸着エネルギーの上昇がいくつか報告されている。電界放射電流雑音の原因を考える場合, Kleint に代表される複数状態モデルの寄与がもしあるとすれば, このような高指数面であろうと思われる。その二は電界放射陰極を電子源として利用している応用的との関連である。真空系の真空度の悪化に伴う電界放射電流雑音の増大は電界放射電子源の利用にとって最大の障害となっている。電界放射陰極より放射される電流のほとんどすべては高輝度面からの寄与であるから, 今回の実験のような高輝度面における電界放射電流雑音と吸着分子の動的性質との関連の研究は, 実用的な電界放射電子源の雑音の低減にも寄与するものと思われる。

実験の構成はFig. IV-6に示すとおりである。陰極表面に吸着したXe分子の状態を定義するためには, Xe分子の被覆率と下地表面温度の2つのパラメータが最低限必要である。この実験においては被覆率は結晶面の仕事関数の変化より求める。このため雑音解析を行なう結晶面において吸着Xe量と仕事関数変化との関係を事前に測定する必要がある。下地表面温度は第三章ですでに述べたように, FE tip 保持ループの抵抗温度特性より求める。次節以降, Fig IV-6に沿って実験の手順と結果を述べる。

§ 4・4 W(110) 周辺高輝度面におけるXe吸着に伴う仕事関数変化

§ 4-2と同様にしてW(110) 周辺高輝度面における仕事関数変化を測定した。ここで「仕事関数」と言っているのは厳密な定義に基づくものではなく, F-N plot から(4-1)式に従って得られた値をさしている。この値は, Xe分子の被覆率に対して校正され, § 4-5において, Xe分子の被覆率を求めるために用いられる。

4・4・1 W(110) 周辺高輝度面の位置

電界放射電流雑音測定を試料領域としてW(110) 周辺高輝度領域を選んだのは, 液体窒素温度近傍でこの領域が最もXe吸着時の輝度のゆらぎが大きかったからである。清浄表面の場合とXe吸着時のこの領域の位置はFig. IV-7に示すとおりである。丁度プローブホールが, この領域にセットされている。以後の実験はすべてこの領域について行なわれた。

4・4・2 Xe吸着による仕事関数変化の測定

$T_{tip} < 30K$ の条件の下でXeを導入しFN plotの傾きを順次測定した結果をFig. IV-8に示す。 S_{FN} の極小値が被覆率1と仮定して, (4-1)式に従って $4\phi - \theta$ の校正図を作成したのが, Fig. IV-9である。Fig. IV-9は, Fig. IV-8において S_{FN} に関してなめらかに引いた実線より求めたものである。

実験の構成

タングステン (110) 周辺高輝度面における
物理吸着キセノンの動的過程と電界放射電流雑音

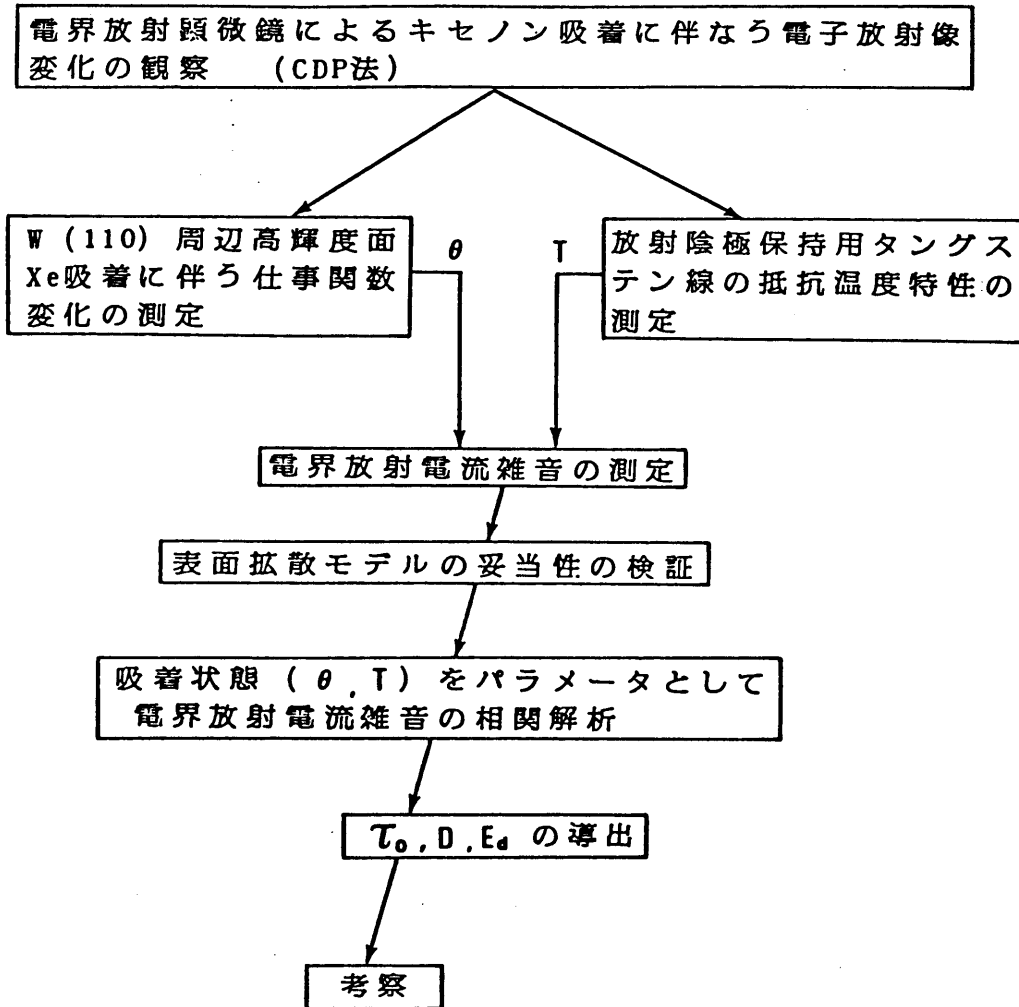
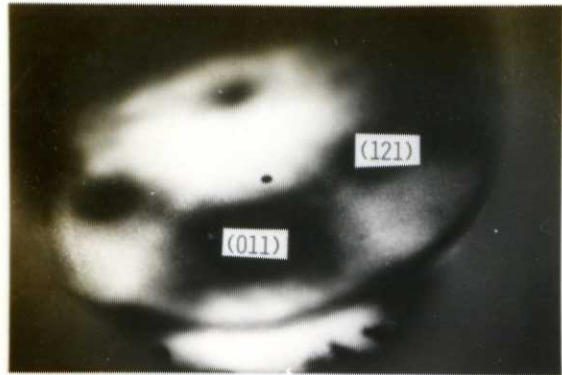
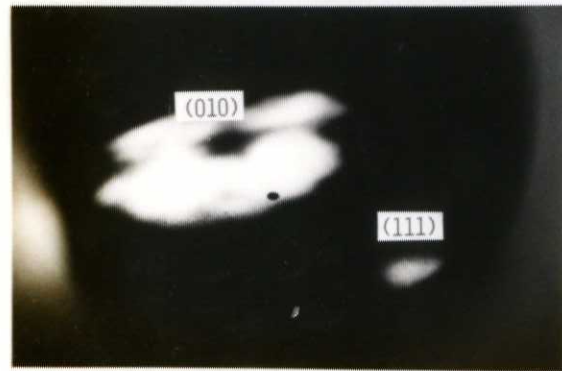


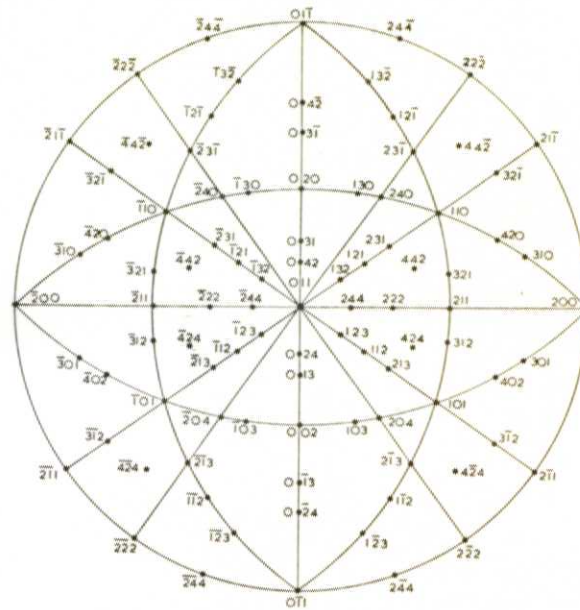
Fig IV-6



CLEAN W TIP



Xe adsorbed W TIP



Stereographic projection of the cubic lattice on the (011) plane

Fig. IV-7

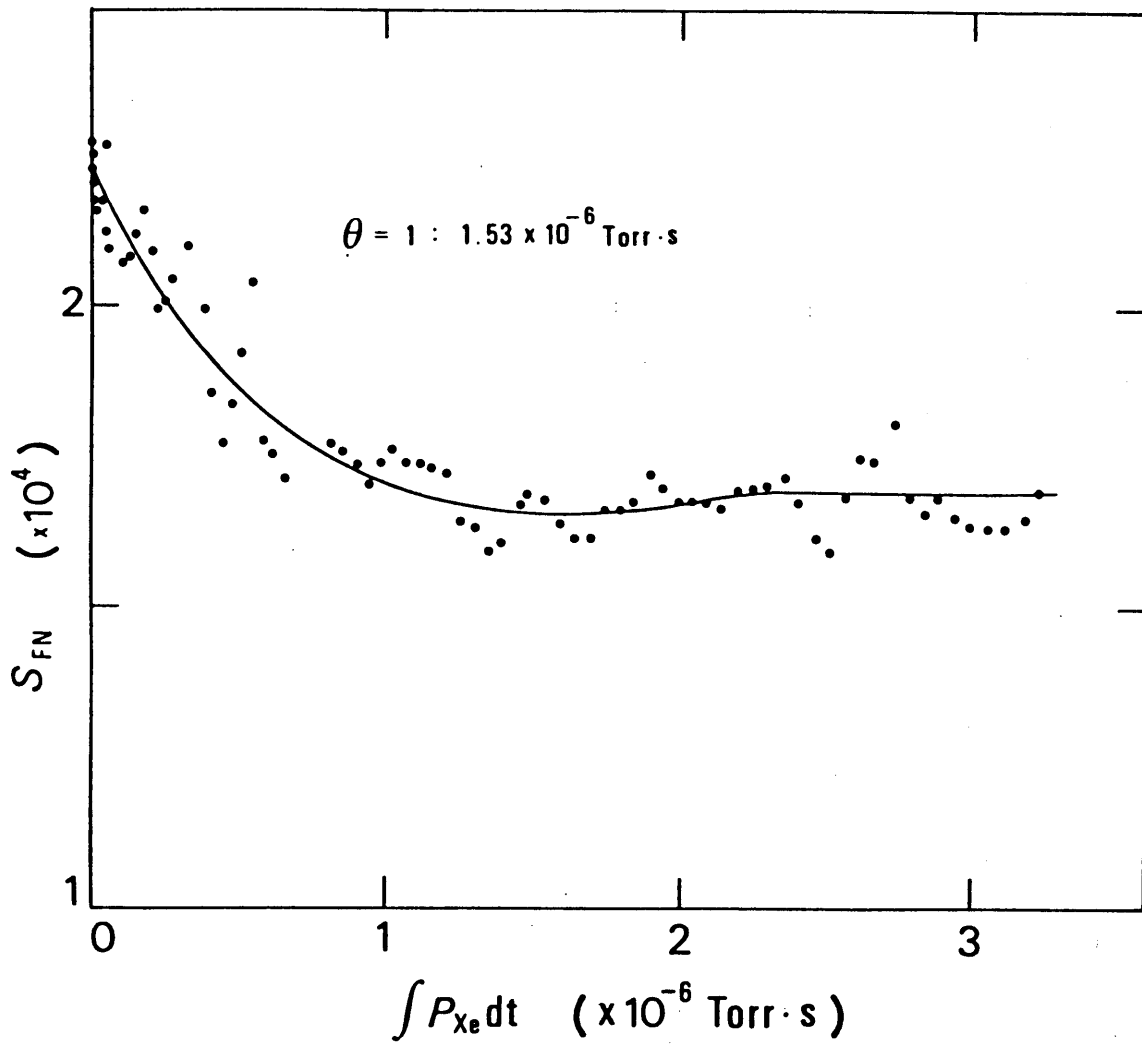


Fig. IV-8

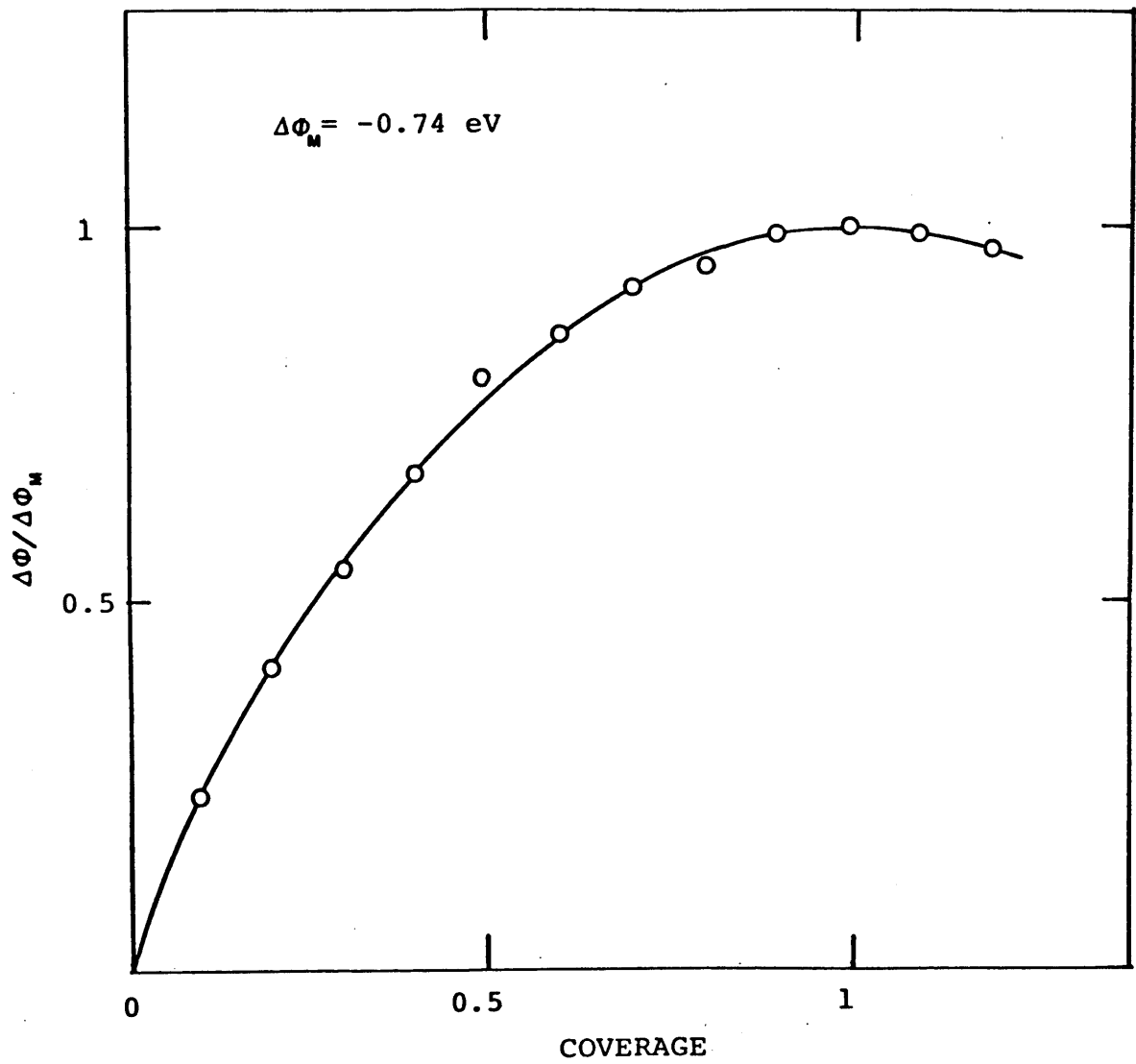


Fig. IV-9

§ 4・5 W(110) 周辺高輝度面における電界放射電流雑音の相関測定

4・5・1 相関測定の予備実験

同じW(110) 周辺高輝度面であるが少し異なる領域からの電界放射電流雑音解析を予備実験として行なった。Figure IV-10, IV-11はその結果である。各々のデータの測定温度とXe被覆率は図中に記入したとおりである。○印で示したのが測定された自己相関関数である。この測定された自己相関の関数形を第二章で述べたGomerの相関理論との比較を行なった。Gomerの(2-79)式をFig IV-10, IV-11の中に実線で示した。 τ_0 の値は測定結果との一致を最良にするようにとってある。見られるように、Gomerの $G(\tau)$ と測定結果はこの範囲では良い一致を示していると思われる。少なくともKleintの複状態モデルより期待される $\exp(-t/\tau_1)$ 型の相関よりはGomerの表面拡散モデルに近い関数形である。よって以後は、Gomerの表面拡散モデルが、W(110) 周辺の高輝度面からの電界放射電流雑音の解析に有用であると仮定して実験を進めた。

4・5・2 W(110) 周辺高輝度面における吸着Xe分子の動的過程と電界放射電流雑音解析

4・5・1で述べた領域の電界放射電流雑音の相関解析をFE tip温度と吸着Xe分子の被覆率の2つをパラメータにして行なった。測定は、寒剤容器内の液体窒素を一定圧力に減圧しFE tip温度が所定の値に安定したところでXe分子を可変流量バルブ経由でFE tipに吸着させ、その状態で、電界放射電流雑音の相関解析を行なった。次に再びXeを導入し被覆率を上げて、相関関数を測定する。このようにして、1つの温度について異なる被覆率での相関データを1組測定した後、別の温度で同じ測定を繰り返す。今回の実験では T_{tip} は80K, 81.5K, 84K, 87Kの4つの温度で、被覆率を変えて実験した。測定された自己相関関数をGomerの相関の式と比較し、best fitするように相関パラメータ τ_0 を決定した。Figure IV-12にその結果をまとめる。 τ_0 と表面拡散係数 D の間には

$$\tau_0 = \frac{a^2}{D} \quad (4-2)$$

の関係がある。ここで a はProbe holeの対応するFE tip表面領域の半径である。 a は、電界電子放射顕微鏡としての拡大率を M とすれば

$$a = \frac{r_{probe}}{M} = \frac{1.5r^*r_{probe}}{l} \quad (4-3)$$

で求まる。(APPENDIX参照) r^* はTipの曲率半径、 l はFE tipからprobe holeまでの距離、 r_{probe} はprobe hole半径である。

T_{tip} の異なるごとに実験サイクルが異なるため r^* の値は異なる。各温度の実験時に測定した r^* をTable IV-1に示す。

この表の a の値を用いることによりFig. IV-12の τ_0 を D になおし、同様にグラフにするとFig. IV-13を得る。Fig. IV-13は拡散係数 D の被覆率依存性を温度をパラメータとして示したものである。一定被覆率における D の温度依存性から活性化エネルギー E_d を求め、その結果をFig. IV-14に示した。Fig. IV-13,

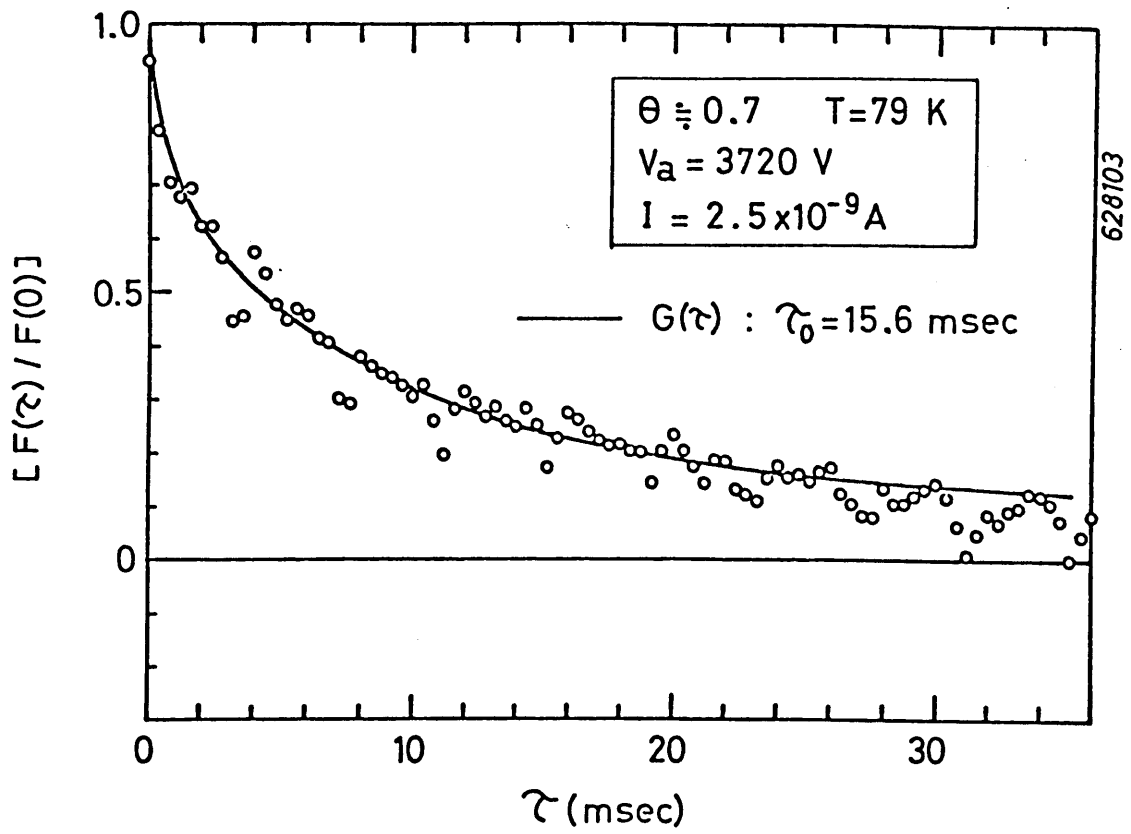


Fig. IV-10

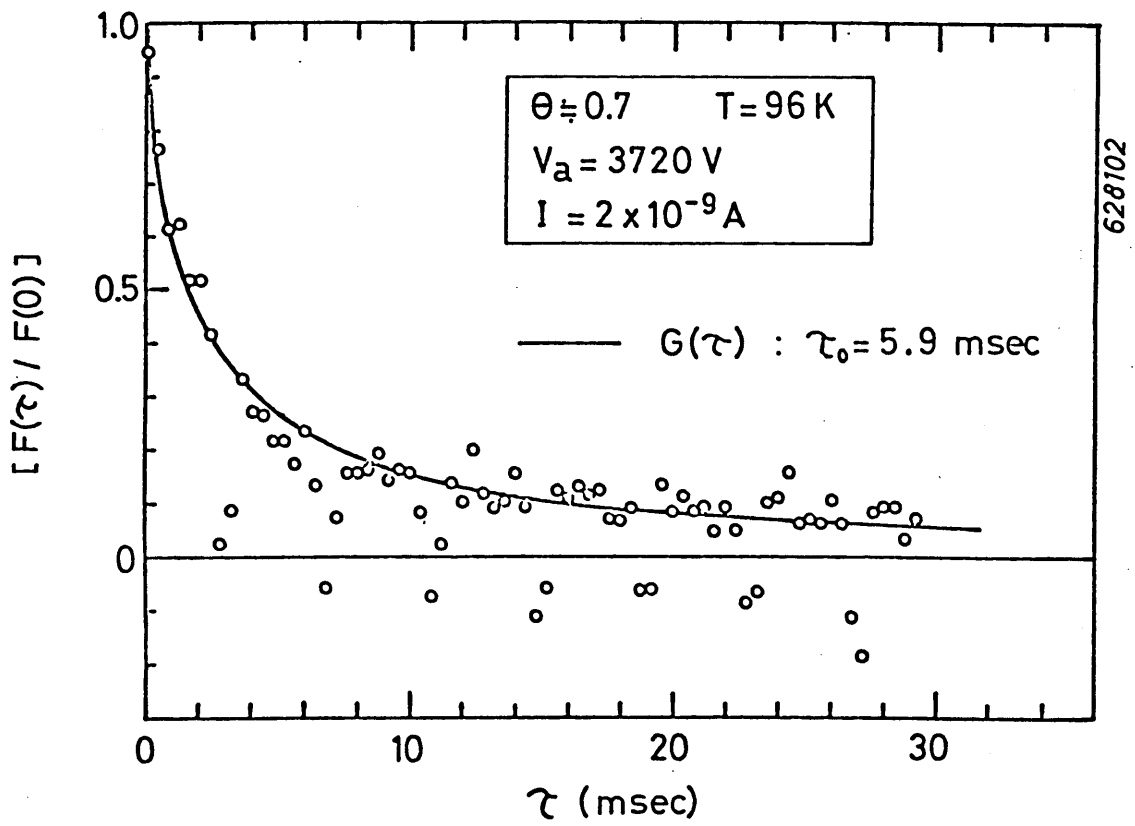


Fig. IV-11

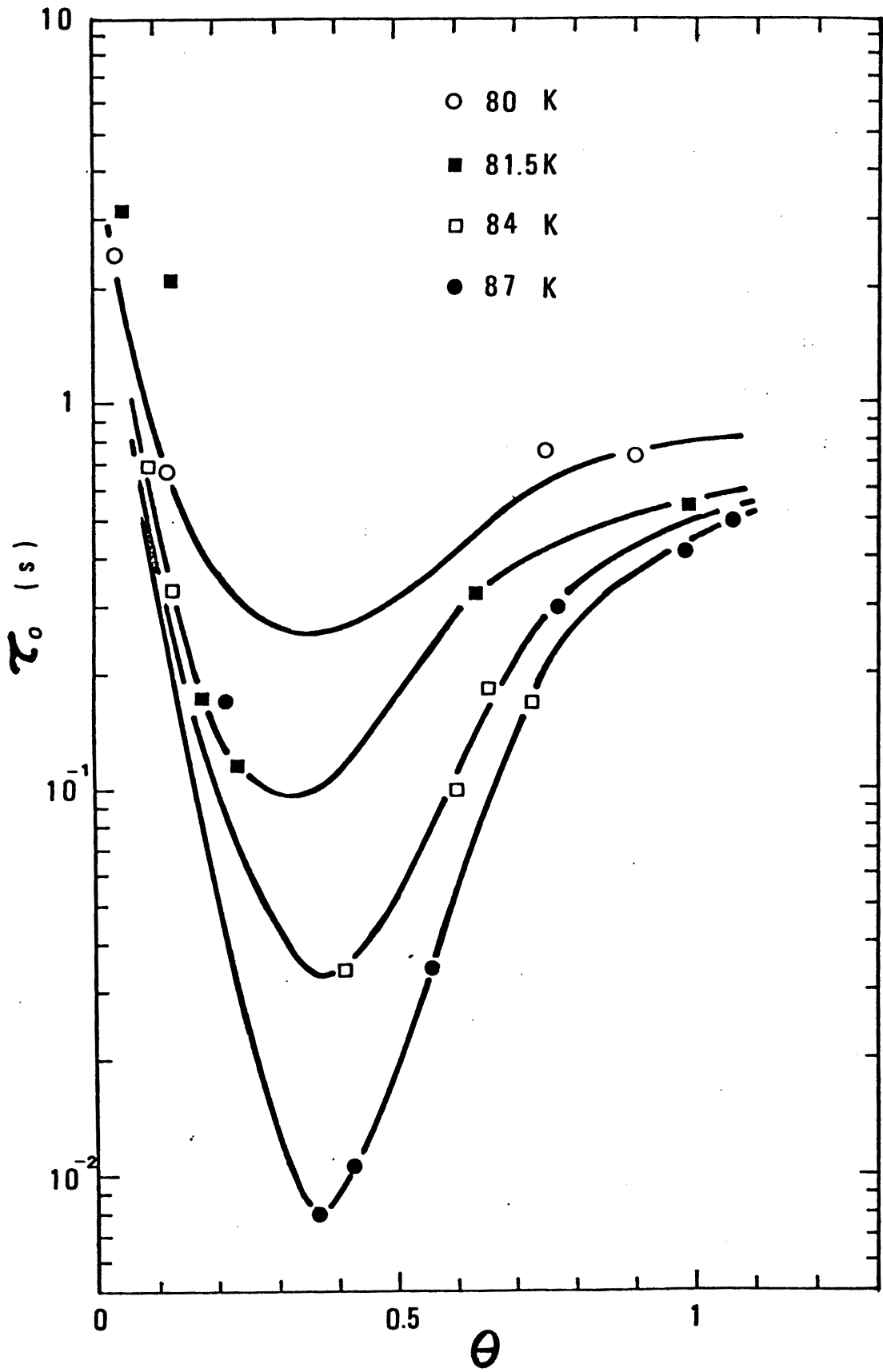


Fig. IV-12

Table. IV—1

T_{TIP}	R^*	A
80 K	1770 Å	37 Å
81.5	1800	38
84	1840	39
87	1870	39

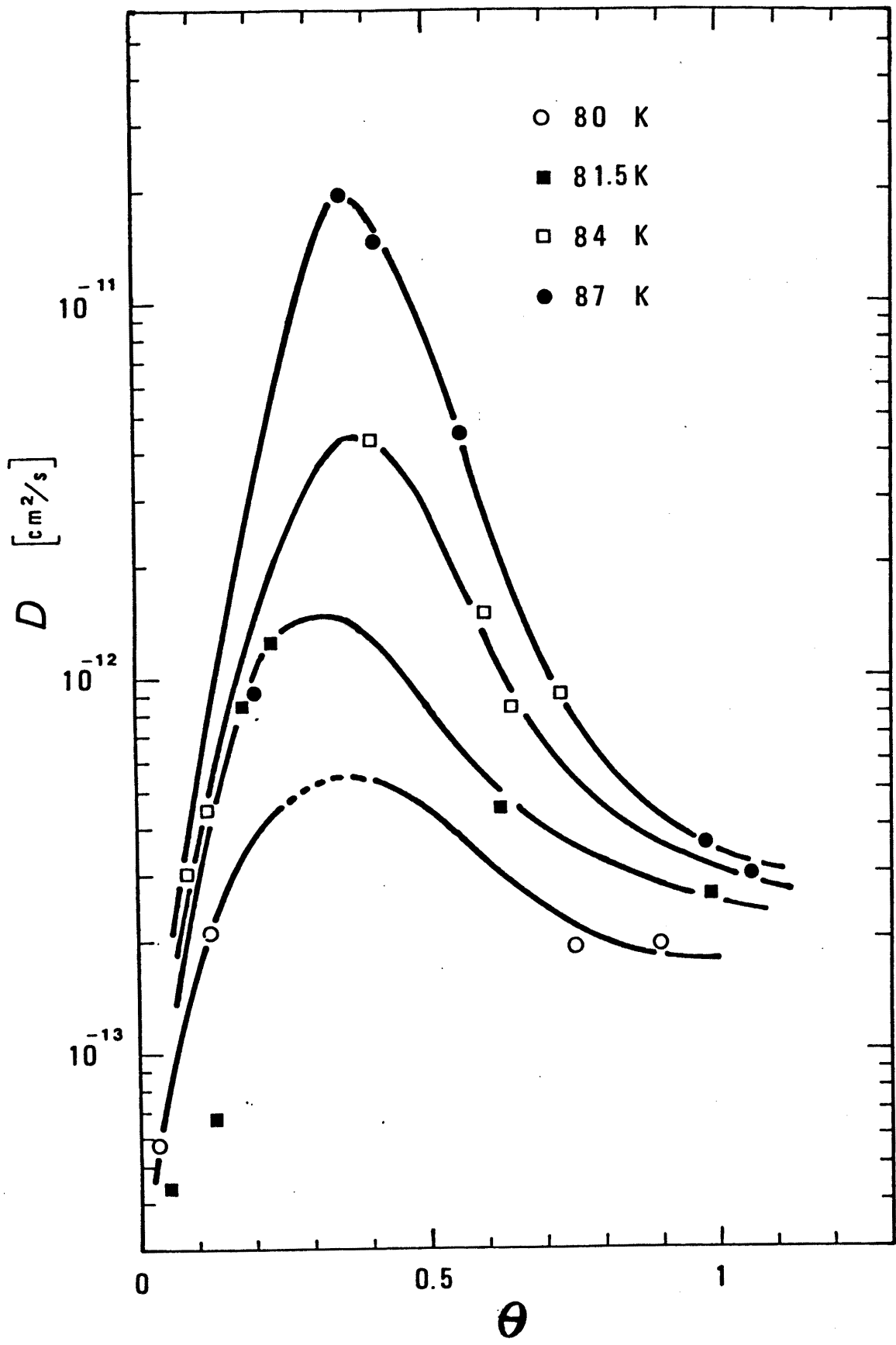


Fig. IV-13

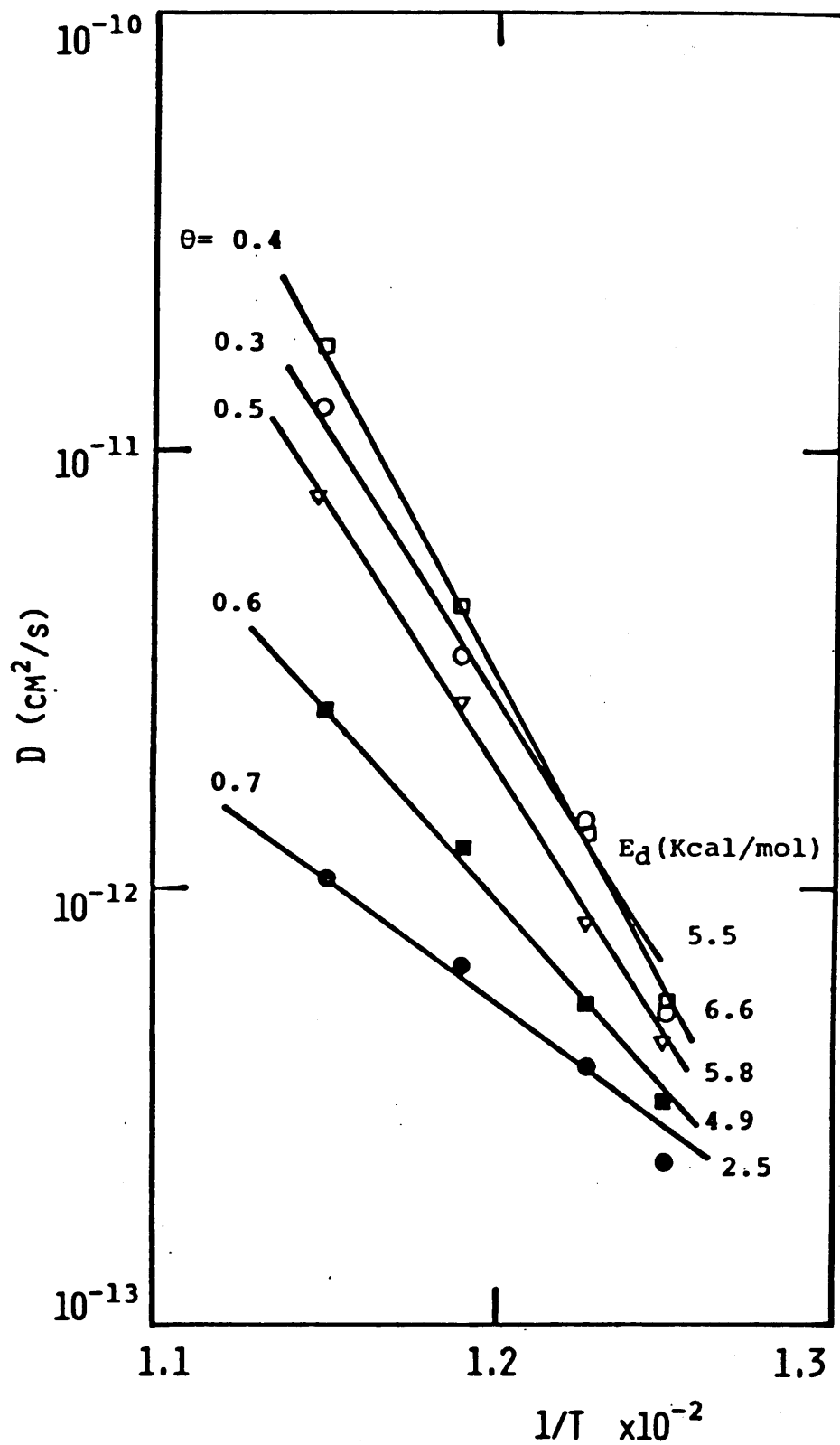


Fig. IV-14

IV-14に関しては次章で考察する。

§ 4・6 W(110) 面における電子放射時間間隔分布の測定 (清浄面の場合)

W(110) 低輝度面において電子放射時間間隔分布の測定を行なった。測定方法は第三章 3・5・3・2 で述べたとおりである。Fig. IV-15 にその結果を示す。これより時間間隔分布は $e^{-\lambda t}$ の直線上にきれいになり、有意と見られるような偏差はない。これより清浄 W(110) 面からの電子放射はほとんど Poisson 過程と見てよいことがわかる。これは雑音成分がショット雑音のみであるということに等しい。フリッカー雑音成分の寄与の可能性については考察で述べる。

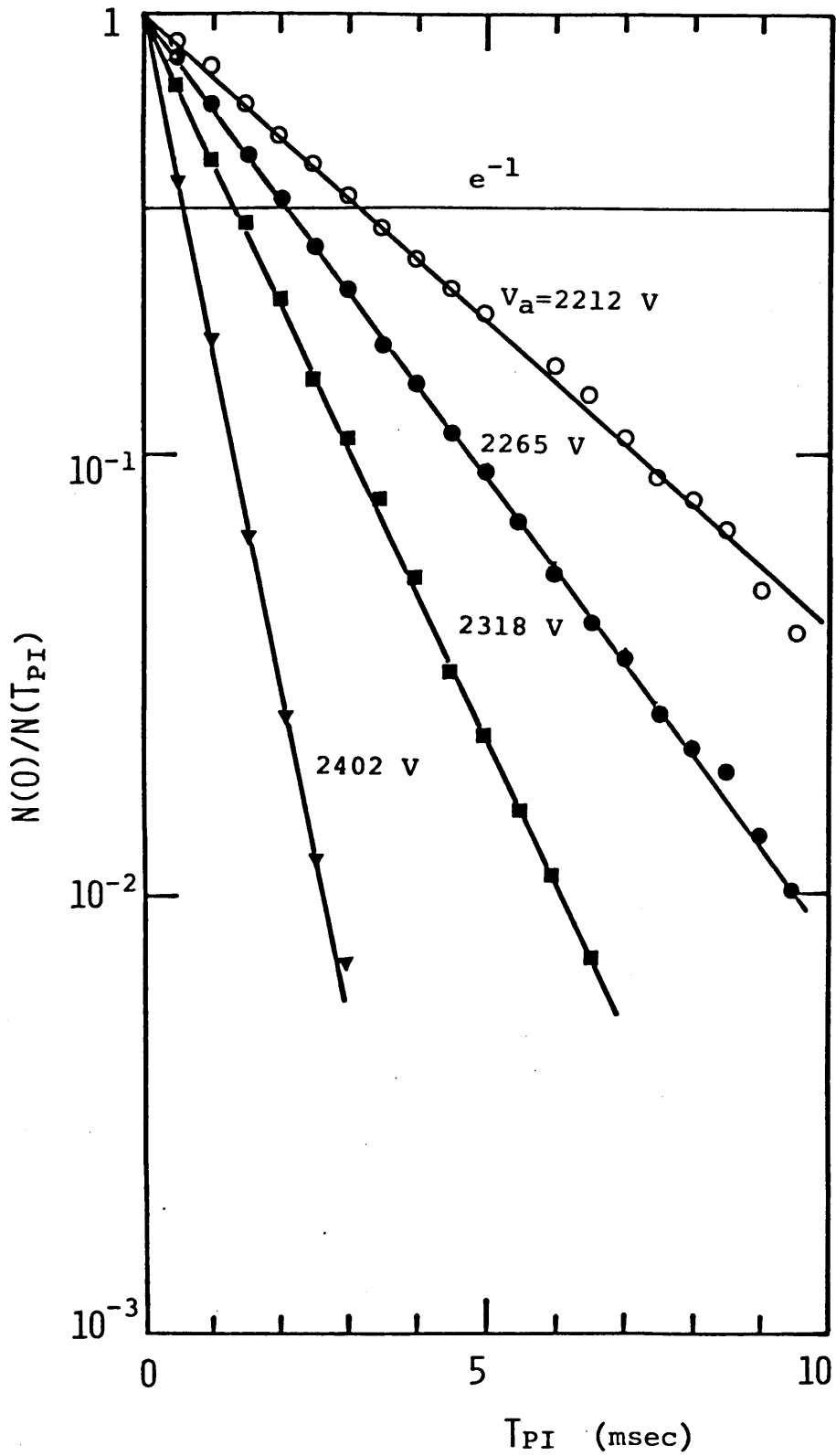


Figure IV-15

第五章 考察

§ 5・1 表面拡散の活性化エネルギー

タングステン単結晶面における Xe の表面拡散の活性化エネルギーに関する従来の報告と今回の結果を Table V-1 に示す。

これらの DATA を比較して見ると今回のデータは、FEM による境界拡散法による DATA に近い値であることがわかる。これは境界拡散法の場合境界の拡散速度をきめているのが今回の実験で用いた W(110) 周辺のような原子尺度での不規則性の多い、拡散エネルギーの高い面であるからだと思われる。W(110) に対する Chen の結果よりも Ehrlich や Gomer の高輝度面での FES 法の結果に近いことが結論される。

§ 5・2 表面拡散の活性化エネルギーの被覆率依存性

拡散の活性化エネルギーの被覆率依存性は、(110) 面に対する Chen のデータと不規則性の多い表面についての今回のデータは大きく異なる。この差異は原子的平滑表面に近い (110) 面と不規則性の多い今回の試料面との本質的差異とも考えられる。マクロな尺度の結晶面における最近の報告⁴⁾においても W(320) 等のステップ面における吸着分子の滞在の長さが考察されている。もし低被覆率での活性化エネルギーの上昇をエネルギー的に深い吸着 site (kink や ledge site) の寄与と考えるならば、Gomer の表面拡散モデル⁵⁾と Ch. Kleint の multi state モデルとの折衷により § 2・6 で考察した複合モデルによるプローブ領域内の拡散分子の平均寿命に対する表式の検証が今後期待される。

§ 5・3 W(110) 清浄面の仕事関数

Fowler-Nordheim の式より求めた W(110) の仕事関数は 5.28 eV であり、電界蒸発によって調成した FE tip によって測定される値 (5.7~6 eV)⁷⁾ に比較するとかなり低い値である。この差異はフラッシュ法を利用した場合、高温において熱平衡的に存在する格子欠陥が低温で quench されるためと思われる。もし原子的平滑表面を調成しようとする場合には、電界蒸発法によるか、一定時間のアニール処理が必要であろう。

§ 5・4 電子放射時間間隔分布

W(110) 清浄表面からの電子放射時間間隔分布は、純粹の Poisson 過程で電子放射がおきていることを確認した。

電界放射電流雑音として shot 雑音以外に flicker 成分が存在した場合、電子放射時間間隔分布に及ぼす影響を単純なモデルについて考察する。

電子放射が時間的な変動を伴わない定常 Poisson 確率過程によって支配されている場合には、電子放射の放射時間間隔分布はよく知られている Poisson 分布によってあらわされる。

$$P_0(t) = e^{-\kappa t} \quad (5-1)$$

Table V-1

CRISTAL PLANE	COVERAGE	METHOD	E_D (KCAL/MOL.)	REF.
(111)	HIGH	FES	2.0	G.EHRLICH AND
(210)-(110)	HIGH	FES	3.8	F.G.HUDDA
- - -	HIGH	FES	3.0	R.GOMER
(110)	0.3	FEF	1.1	J.R.CHEN AND
(110)	0.9	FEF	1.1	R.GOMER
(110) VICINAL	0.7	FEF	2.5	PRESENT DATA
(110) VICINAL	< 0.5	FEF	5~6	PRESENT DATA

FES. : FIELD EMISSION SHADOW METHOD.

FEF : FIELD EMISSION FLUACTUATION METHOD.

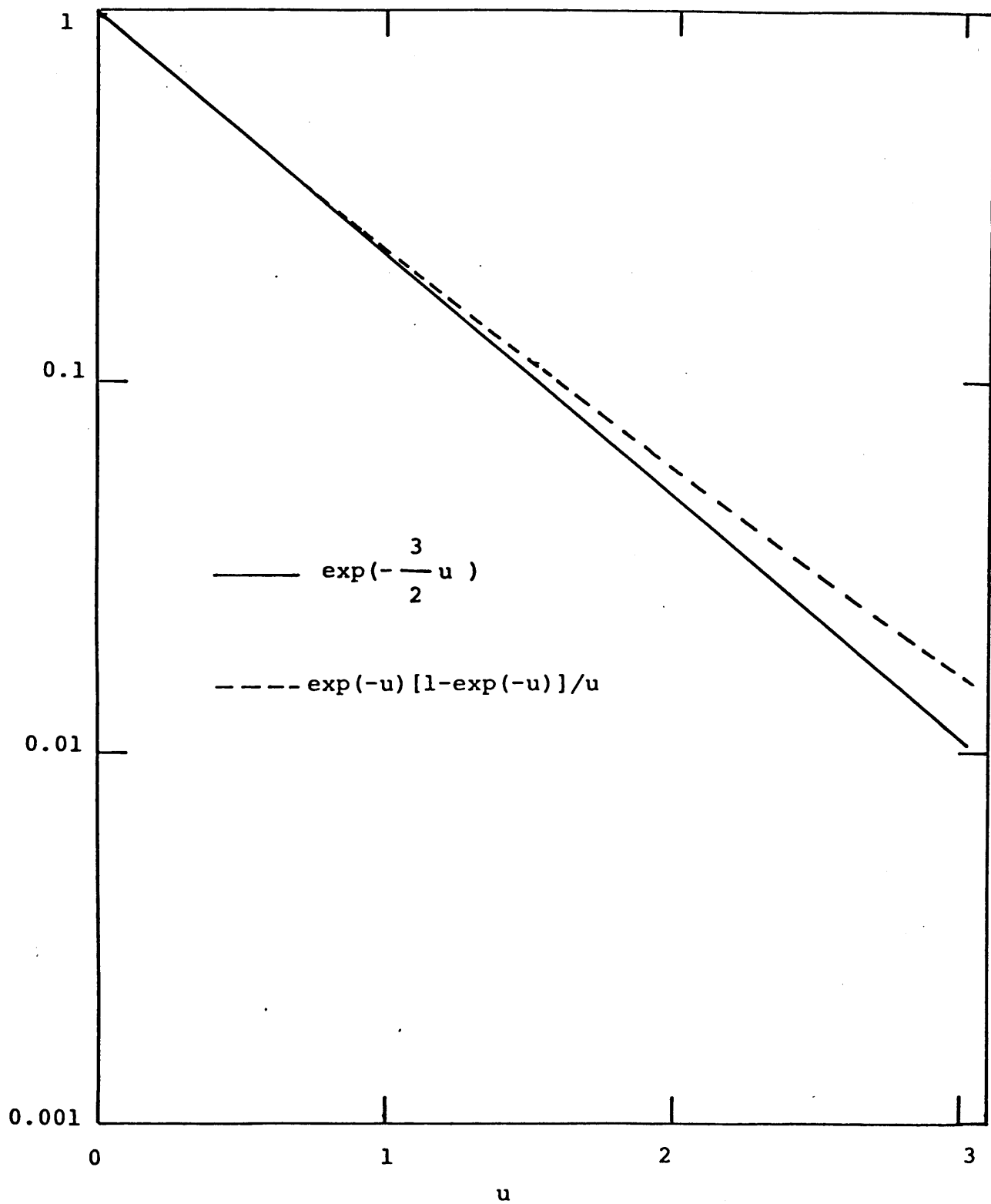


Fig. V-1

これが電界放射電流雑音が純粹のshot雑音である場合の放射時間間隔分布である。電界放射電流が吸着分子の影響によって時間的にゆらぐ場合を次に与える。この場合定常確率過程の確率定数 κ が時間的に変動するものとする。 κ は時間的に κ_L と κ_H の間を変動し、その中間のどの値をとる確率も等しいものとするれば、 κ がある値をとる確率は次のように与えられる。

$$P(\kappa) = \begin{cases} \frac{1}{\kappa_H - \kappa_L} & \kappa_L \leq \kappa \leq \kappa_H \\ 0 & \text{その他の場合} \end{cases} \quad (5-2)$$

簡単のために、吸着分子の影響によるゆらぎの相関時間が平均電子放射時間間隔よりずっと長い場合と、ずっと短い場合の2つについて考える。

(1) 十分長い場合

κ の時間的なゆらぎの相関時間が電子放射の平均時間間隔 ($1 = 1/\bar{\kappa}$) よりずっと長い場合には、測定される電子放射時間間隔分布は、短い時間ごと (その間は κ は一定とみなせる。) に測定される分布の和として考えられるから求める放射時間間隔分布は次の積分で表わせる。

$$P_{FS}(t) = \int_0^{\infty} \tilde{P}_o(t) P(\kappa) d\kappa = \int_0^{\infty} e^{-\kappa t} \frac{1}{\kappa_H - \kappa_L} d\kappa = -\frac{e^{-\kappa_H t} - e^{-\kappa_L t}}{\kappa_H - \kappa_L} \cdot \frac{1}{t} \quad (5-3)$$

$\kappa_H = 2\kappa_L$, $\kappa_L t = u$ とおけば、

$$P_{FS}(u) = \frac{e^{-u}(1 - e^{-u})}{u} \quad (5-4)$$

となる。

(2) 十分短かい場合

κ のゆらぎが平均電子放射時間間隔よりずっと急速である場合には、 κ は実効的にその平均値で代表されるはずである。 κ が(1)の場合と同様の変動をすれば、 κ は

$$\kappa = \frac{\kappa_H + \kappa_L}{2} \quad (5-5)$$

で代表される。測定される放射時間間隔分布は、 $\kappa_H = 2\kappa_L$, $\kappa_L t = u$ において

となる。 Figure V-1 に (5-4)式と (5-6)式を図示する。今回の電子放射時間間隔分布の測定は清浄W(110)面からの電子放射のみを行なったため、測定結果は単純 Poisson過程の結果と一致したが、吸着分子の存在下で同様の実験を行なえば、電子放射のゆらぎを放射時間間隔の $\exp(-u)$ 特性からのはずれとして検知しうる可能性を Fig. V-1 は示している。パルス計数法によるこのような測定は吸着分子と表面の系に及ぼす影響も少ないため、例えばW(110)面のような低輝度面におけるゆらぎ測定手段として今後大いに利用されるものと考えられる。

第五章 参考文献

- (1) G. Ehrlich and F. G. Hudda : J. Chem. Phys. 30(1959) 493.
- (2) R. Gomer : Discussion on Faraday Soc. 28(1959) 23.
- (3) J. R. Chen and R. Gomer : Surface Sci. 94(1980) 456.
- (4) P. Singh-Boparai, M. Bowker and D. A. King : Surface Sci. 53(1975) 55.
- (5) R. Gomer : Surface Sci. 38(1973) 373.
- (6) Ch. Kleint : Surface Sci. 25(1971) 411.
- (7) E. W. Mueller : J. Appl. Phys. 26(1955) 732.
- (8) R. Butz and H. Wagner : Surface Sci. 63(1977) 448.

結 論

タングステン (110) 周辺高輝度面にキセノン分子が吸着した際の電界電子放射雑音の相関解析を行なった。測定された自己相関関数は被覆率 0.7 の場合 Gomer の表面拡散過程による電界放射電流雑音の相関理論と良い一致を見た。FE tip 温度を 80 K ~ 87 K の範囲で変化させ、各々相関の被覆率依存性を測定すると Gomer の理論より求めた表面拡散係数は被覆率が 0.3 ~ 0.5 で極大となった。

温度依存性より求めた表面拡散の活性化エネルギーは、被覆率 0.7 付近で 2.5 Kcal/mol を得た。より低い被覆率においてはみかけの表面拡散の活性化エネルギーは 5 ~ 6 Kcal/mol に増加した。Chen らの W(110) における同様の測定においては活性化エネルギーは $\theta \approx 0.3$ 近傍と 0.7 近傍でほぼ同一の 1.1 Kcal/mol という値を報告していることから、今回の低被覆率における活性化エネルギーの増下は W(110) 周辺面における深い吸着エネルギー site の存在を示唆するが、結論を出すに至らなかった。W(110) 清浄表面からの電子放射時間分布の測定結果は、電子放射がほぼ純粹の Poisson 過程であることを確認した。

謝 辞

本研究の進行中の不断の激励に対し
富永五郎教授と
辻 泰教授に
FEM研究の基礎の開拓に対し
歌川賢治氏に
デジタル相関計使用の便宜に対し
森下 巖教授に
それぞれ厚く御礼申し上げます。

APPENDIX 電界電子放射顕微鏡の基礎

本文において引用する、電界電子放射顕微鏡 (FEM) の基本的関係式を本節において要約しておく。

(1) Fowler-Nordheim の式

Sommerfeld の自由電子気体モデルにおいて表面のポテンシャル障壁を Image force ポテンシャルで近似することにより、Fowler と Nordheim は次の式で表わされる電界強度と放射電流密度の関係式を導びいた。

$$J = \frac{e^2 F^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m\phi^3}}{3\hbar e F} v(y) \frac{(\pi RT/d)}{\sin(\pi RT/d)} \right] \quad (\text{A/cm}^2)$$

$$d = \frac{\hbar e F}{2\sqrt{2m\phi t(y)}}, \quad y = \frac{\sqrt{e^3 F}}{\phi}$$

ここで、 J は電流密度、 ϕ は仕事関数 (eV)、 F は表面における電界強度 (V/cm)、 $t(y)$ 、 $v(y)$ は、 y に関してゆるやかな変化をする関数であり、数表化されている。

十分低温 ($kT < d$) においては上記の式は次のように単純化される。

$$J = \frac{154 \times 10^{-6} F^2}{\phi t^2(y)} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2} v(y) / F \right]$$

(2) Fowler-Nordheim plot

電界放射電流 I と印加電圧 V の間に F-N の関係式が満足されるとすると $\log(I/V^2)$ と $1/V$ は直線関係となる。これを Fowler-Nordheim plot (F-N plot) と呼び、電界放射陰極の相対仕事関数の算出にしばしば利用される。F-N plot の傾きを S_{FN} とすると

$$S_{FN} = -2.97 \times 10^8 \frac{\phi^{3/2}}{\beta} S(y),$$

$$S(y) = v(y) - \frac{y}{2} \frac{dv(y)}{dy}$$

の如く表わされる。ここで $S(y)$ はほぼ 0.95 ~ 0.9 の一定に近い量である。また β は

$$\beta = \frac{F}{V}$$

で定義され、電界圧縮比と呼ばれる。

(3) β の表式

印加電圧と表面電界強度の正しい対応を定めることは多くの FEM の実験において非常に重要である。Tip 先端の平均曲率半径を r とすると、表面電界強度は

$$F = \beta V = \frac{V}{kr}$$

ここで k は Tip 頂点近傍においては、ほぼ $k \sim 5$ であるが、数名の研究者によって r と F の関係も実測されており、たとえば、Charbonnier は次の式を実測値に基づいて与えている。

$$R = 0.59 e^{1/3} (x/r)^{0.13}$$

ここで x は Tip-アノード間距離, ϵ は Tip 円錐の半角である。Tip 表面の FE 像が観察しうる範囲において k がほぼ一定であることは Dyke と Dolan により確認されている。Figure A-1 にその結果を示す。

(4) 拡大率 M

$$M = \frac{x}{br}$$

x は Tip-アノード間距離, r は Tip 半径, b は定数でほぼ 1.5 である。

(5) 分解能

FEM の分解能を決定する要因は、電界放射電子の初速度の統計的分布と不確定原理である。これらは各々次のように書ける。

$$\text{初速度分布より} \quad \delta_{ST} = 2.62 \times 10^{-4} b \sqrt{r/k\alpha\phi^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{cm})$$

$$\text{不確定性原理より} \quad \sqrt{\delta_{DP}\delta_0} = 2 \times 10^{-4} (rb)^{\frac{1}{2}} V_0^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{cm})$$

δ_0 は Tip 上での物体の大きさ, V_0 は印加電圧, α は鏡像補正因子で

$$\alpha = \sqrt{1-y}$$

で表わされる。これら 2 つの限界値をベクトル加算することにより Mueller は次の式を得ている

$$\delta = 2.62 \times 10^{-4} br^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1.16}{bV_0^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{k\alpha\phi^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} (\text{cm})$$

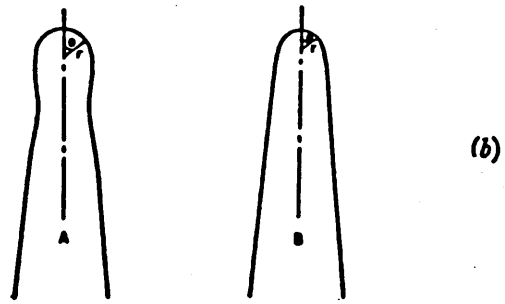
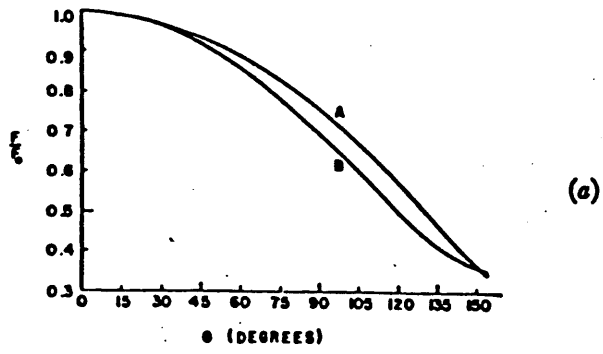
$r = 1000 \text{ \AA}$ の Tip の場合、通常の条件下では $\delta \sim 30 \text{ \AA}$ 程度である。

(6) 電界放射電子のエネルギー分布

電界放射電子の全エネルギー分布 (TED) は、陰極金属のバンド構造や、吸着分子のエネルギー準位、トンネル過程における非弾性効果によって大きな影響を受けることが知られており、上記の効果の実験的研究も多数にのぼる。ここではそれらの基礎となる自由電子気体における TED の式を引用する。

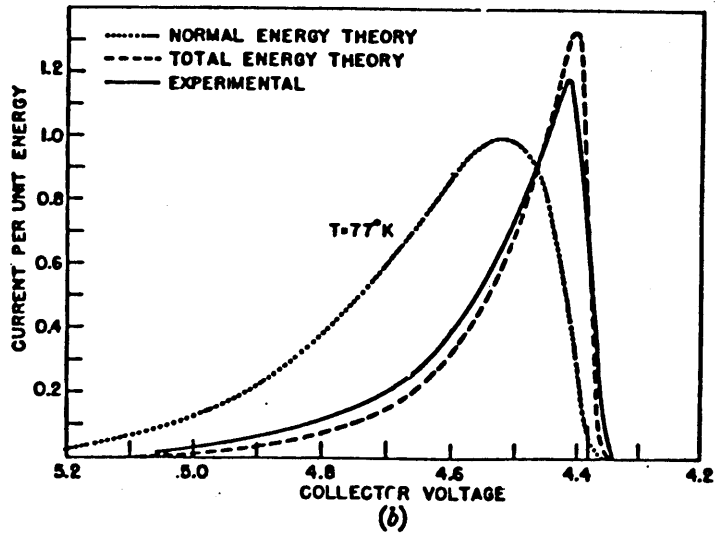
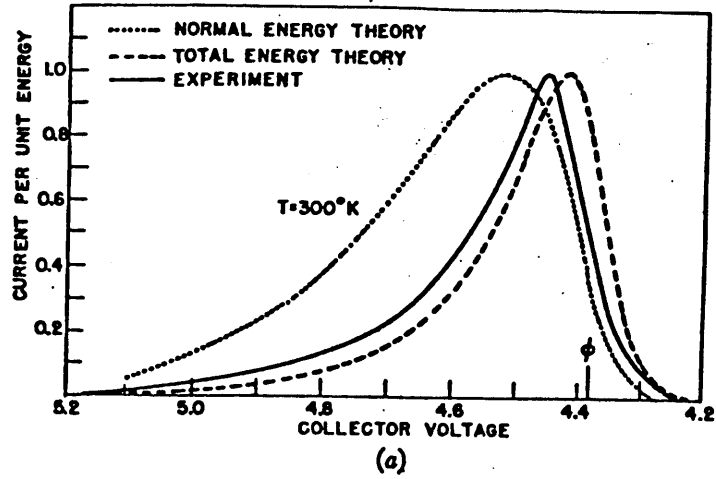
$$I(E)dE = \frac{32\pi m\mu^{\frac{1}{2}} F \exp(-6.8 \times 10^7 \alpha\phi^{\frac{1}{2}}/F)}{3h^3 \cdot 6.8 \times 10^7 \alpha(\phi + \mu)} \times \frac{\exp[(1.02 \times 10^8 \alpha\phi^{\frac{1}{2}}/F)(E - \mu)]}{1 + \exp[(E - \mu)/kT]}$$

ここで、 μ は Fermi エネルギーである。Figure A-2 に Young と Mueller による測定結果を示す。



(a) Field distribution at an emitter, as a function of angle from the apex for two emitters, shown in (b), after Dyke and Dolan.

Fig. A—1



Comparison of experimental and theoretical total energy distributions in field emission, taken from Young and Müller (a) $T = 300^\circ\text{K}$; (b) $T = 77^\circ\text{K}$.

Fig. A — 2