

XPS および LEED による ZrO/W(100) 表面形成過程の検討[†]

佐藤英樹・田原茂之・河田 覚・中根英章・安達 洋

室蘭工業大学電気電子工学科 ㊟ 050 室蘭市水元町 27-1

(1996年2月21日受付, 1996年4月10日掲載決定)

ZrO/W (100) Surface Formation Process Investigated by Means of XPS and LEED

Hideki SATOH, Shigeyuki TAHARA, Satoru KAWATA, Hideaki NAKANE and Hiroshi ADACHI

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Muroran Institute of Technology
27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050

(Received February 21, 1996; Accepted April 10, 1996)

The chemical composition and structure of ZrO/W (100) surface were examined by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED) in order to understand the lowering mechanism of work function on the surface. Deposition of several monolayers of zirconium onto a clean W (100) surface and following heating in oxygen ambience caused a decrease in work function and oxidation of zirconium, which was accompanied by change of the LEED pattern. After the heating in oxygen, the crystal was flash-heated under a UHV condition at an elevated temperature. This treatment caused a chemical change from ZrO₂ to Zr-O complex. The concentration of Zr-O complex increased as the flashing temperature was raised, and at the same time, the LEED pattern changed from $p(2 \times 1)$ to $c(4 \times 2)$ pattern. The formation of Zr-O complex and the emergence of the $c(4 \times 2)$ pattern accompanied the lowering of work function to 2.7 eV. Stability of the Zr-O layer at a high temperature of 1800 K was also confirmed by XPS analysis at the temperature.

1. 緒 言

ZrO/W(100) 表面は, W(100) 単結晶表面にジルコニウムを数原子層程度吸着させ, これを適当な条件で酸素処理することにより得られる表面である。この表面の仕事関数は約 2.6 eV ときわめて低く, 熱電界放射型電子源として電子顕微鏡などに応用されている¹⁾。

タングステン表面におけるジルコニウム原子の挙動については, 過去にいくつかの研究例がある。過去の電界放射顕微鏡 (FEM) や電界イオン顕微鏡 (FIM) を用いた研究によれば, ジルコニウムは W(100) 表面に選択的に吸着するとされた^{2~4)}。比較的最近では, P. Davis がオージェ電子分光法 (AES) や低速電子線回折 (LEED) を用いて W(100) 表面におけるジルコニウムの挙動につ

いて調べた⁵⁾。これらの研究から, W(100) 表面にジルコニウムと酸素が共存することにより, 表面の仕事関数に異常な低下が起こることが示唆されている。Danielson and Swanson は, 酸素の影響による仕事関数の低下について詳細な研究を行った⁶⁾。彼らは, W(100) 表面にジルコニウムを数原子層程度蒸着し, これを酸素雰囲気中で酸化させ, さらに超高真空中で加熱することにより表面のジルコニウムは Zr-O 複合体に変化し, これが表面に電気二重層を形成することにより表面の仕事関数が低下すると考えた。しかしながら, 彼らの用いた AES ではジルコニウムの酸化状態に関する情報を得ることが難しく, この Zr-O 複合体の存在を確認するには至らなかった。また, ZrO/W(100) 表面において特徴的な表面構造をとることが示唆されていたにもかかわらず, その詳細については調べられていなかった。さらに, ZrO/W(100) の表面状態が, 室温と熱電界放射陰極の動作温度のよう

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日) にて発表

な高温状態とは異なっている可能性があることが最近 Shimizu らのグループによる研究で指摘されている⁷⁾。

現在、筆者らの研究室において、X線光電子分光法 (XPS) を用いた ZrO/W(100) 表面の研究が行われている。その結果によれば、ZrO/W(100) 表面においてジルコニウムは、金属ジルコニウムと二酸化ジルコニウムの中間的な荷電状態をとることが確認された。また、この表面においてジルコニウムは特徴的な超格子構造を取ることが確認された⁸⁾。

本論文では、ZrO/W(100) 表面の形成過程におけるジルコニウムの挙動に注目し、XPS と LEED を用いて表面状態の変化を調査した結果について報告する。そして、表面化学組成と表面構造変化の相関関係について比較し、仕事関数低下の機構を検討する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究では XPS-LEED 複合分析装置 (Perkin-Elmer Model 1257) を用いた。この装置は、X線源 (Mg-K α 線, 1253.6 eV), 半球型エネルギー分析器, LEED 光学系, およびジルコニウム蒸着源を備えており、超高真空中でジルコニウムの蒸着, XPS 分析, LEED 観察を行うことができる。真空槽内の圧力の測定は BA 型電離真空計により行った。真空槽内はイオンポンプとチタンサブリメーションポンプにより排気され、 1×10^{-10} Torr (1.3×10^{-8} Pa) 程度の真空が得られる。また、試料の酸素雰囲気中加熱を行うために、バリアブルリークバルブにより高純度酸素を導入できるようになっている。

エネルギー分析器の較正は、Ag および Cu のピーク位置を測定して行った。この較正後に清浄な W(100) 表面を分析すると、W-4f_{7/2} のピーク位置が 31.4 eV となった。また、十分に清浄化したバルクのジルコニウム表面を XPS で分析したところ、そのピーク位置は 178.8 eV (Zr-3d_{5/2}) および 181.2 eV (Zr-3d_{3/2}) であった。

本研究で用いたジルコニウム蒸着源は、純度 99.5%, 直径 0.127 mm のワイヤーをタングステンのフィラメントに巻き付け、十分に脱ガスしたものをを用いた⁹⁾。蒸着時は通電加熱によりフィラメント温度を 2300 K に設定して行った。蒸着源は XPS の分析位置において蒸着を行えるように配置した。

ジルコニウムの蒸着量の決定は、実験前に予め求めておいた較正曲線を用いて決定した。XPS の Zr-3d ピークの強度変化を蒸着時間に対して整理した較正曲線を作ると、ある時間を境に傾きが変化するのが観察される。Zr-3d の光電子の脱出深さ¹⁰⁾を考慮すると、この傾きの変化がみられた時点で約 6 原子層のジルコニウムが堆積

したものと推定できる。本実験ではこの傾きの変化する時間を 6 原子層の蒸着量に相当するものとし、これを目安としてジルコニウムの蒸着量を決定した。

試料に用いたタングステン単結晶は厚さ 0.4 mm, 直径 7 mm の円盤状で、マニピュレータ先端に取り付けた後、超高真空中においてあらかじめ十分な加熱処理を行い、炭素や酸素などの不純物が XPS で検出されなくなったものを試料とした。試料の加熱は電子衝撃加熱により行い、約 2300 K までの加熱が可能である。試料の温度は光高温計による輝度温度を、タングステンの放射率 (≈ 0.44) およびガラス製ビューポートの透過率 (≈ 0.9) を用いて換算して決定した。

仕事関数の測定は、試料表面に電子ビームを入射させたときに放出される二次電子のエネルギー分布の立ち上がりの変位を読みとる方法を用いた¹¹⁾。試料に適当な負のバイアス電圧を印加し、これに LEED 光学系の電子銃を用いて電子ビームを入射させ、放出された二次電子を LEED 光学系に取り込んだ。このとき LEED 光学系の電極に適当な阻止電位を加え、電極を通過してきた二次電子を捕集してロックインアンプに入力し、阻止電位に関して 2 階微分すると、変曲点の位置にピークが現れる。このピーク位置の変位量がエネルギー分布の変位量に相当するので、この変位量を読み取って仕事関数の変化量とした。

2.2 ZrO/W(100) 表面形成処理

ZrO/W(100) 表面を形成するための処理については、Danielson と Swanson により詳細に調べられている⁶⁾。それによれば、W(100) 表面へジルコニウムを数原子層程度蒸着し、これを酸素雰囲気中で加熱し、さらに超高真空中においてフラッシングを行うことにより形成される。本研究ではこの結果に基づき、次のような手順で処理を行い、ZrO/W(100) 表面の形成過程を調査した。

まず、W(100) 単結晶試料上に約 3 原子層のジルコニウムを蒸着し、これを 1×10^{-5} Pa の酸素雰囲気中で 1500 K, 2 分間の加熱を行った。XPS 分析, LEED 観察および仕事関数測定は加熱を中断して行った。

この酸素雰囲気中加熱終了後、酸素の導入を止め、 1×10^{-7} Pa より良い超高真空中でフラッシングを行った。フラッシング温度は 1600 ~ 2100 K の範囲で 100 K ずつ昇温させ、それぞれの温度で 10 秒間のフラッシングを終了後、XPS 分析, LEED 観察および仕事関数測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 酸素中加熱による変化

ジルコニウムを約 3 原子層程度蒸着した W(100) 単結晶

表面をXPSで分析すると、その表面からは炭素や酸素などの不純物が検出された。このときのZr-3dスペクトルに注目すると、そのピーク位置は179.8 eV ($3d_{5/2}$) および182.4 eV ($3d_{3/2}$) で、清浄な金属ジルコニウムとは若干異なっていた。また、スペクトルの形状も明らかに清浄なジルコニウムのもとは異なっていた。これは不純物として含まれていた酸素の影響によるものと考えられる。これを酸素雰囲気中で加熱すると、XPSのZr-3dスペクトルにピークシフトが観察された。この様子をFig. 1に示す。酸素中加熱時間が経過するに連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様子が観察された。酸素中加熱開始から40秒後でピーク位置は完全に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が183.4 eV ($3d_{5/2}$) および185.8 eV ($3d_{3/2}$) であった。このピーク位置はジルコニウムが酸化して二酸化ジルコニウムに変化したことを示しており、表面に存在していたジルコニウムは完全に二酸化ジルコニウムへ変化したと考えられる。なお、O-1s スペクトルについては、ピーク位置が約0.4 eV 低結合エネルギー側にシフトした。W-4f スペクトルについては、ピーク位置の変化は起こらなかった。

酸素中加熱による表面濃度変化を、XPSスペクトルのピーク面積変化から求めた結果をFig. 2に示す。酸素中加熱時間が経過するに連れて、ジルコニウム濃度が減少し、タングステン濃度が増加して行く傾向が確認された。加熱開始から40秒でジルコニウム濃度は最小となり、それ以降は酸素中加熱終了までほぼ一定値であった。DanielsonとSwansonは、酸素中加熱によりジルコニウムが減少するのは、酸素中加熱によりジルコニウムがW(100) のバルク内へ体積拡散していることが原因であ

ると考えた⁹⁾。一方、酸素濃度に注目すると、ジルコニウムやタングステンのような大きな濃度変化は確認されなかった。また、ジルコニウム蒸着後に検出された炭素は、酸素中加熱後には検出されなかった。

Fig. 1に示した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二酸化ジルコニウムに分けて濃度変化を求めた結果をFig. 3に示す。金属ジルコニウムは酸素中加熱時間が経過するにつれて減少してゆき、加熱開始から40秒後で表面に存在するジルコニウムは完全に二酸化ジルコニウムへと変化したことが明らかになった。

酸素中加熱時における表面をLEEDで観察したところ、表面構造が変化して行く様子が観察された。これをFig. 4に示す。清浄なW(100) 表面をLEEDで観察すると、単純な $p(1 \times 1)$ 構造が観察される。このパターンはジル

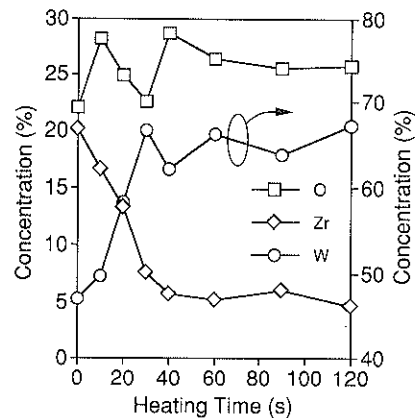


Fig. 2 Change of concentration on each element during heating in oxygen ambience.

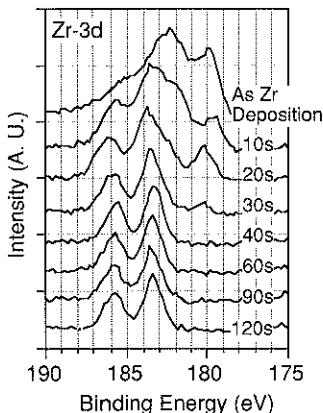


Fig. 1 Change of Zr-3d spectra caused by heating in oxygen ambience.

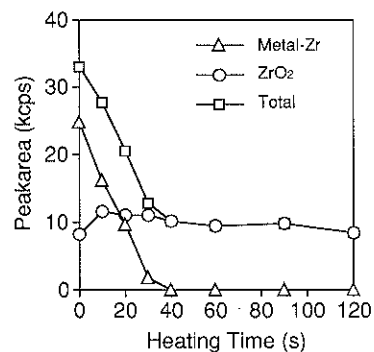


Fig. 3 Change of intensity on metal-Zr and ZrO_2 during heating in oxygen ambience.

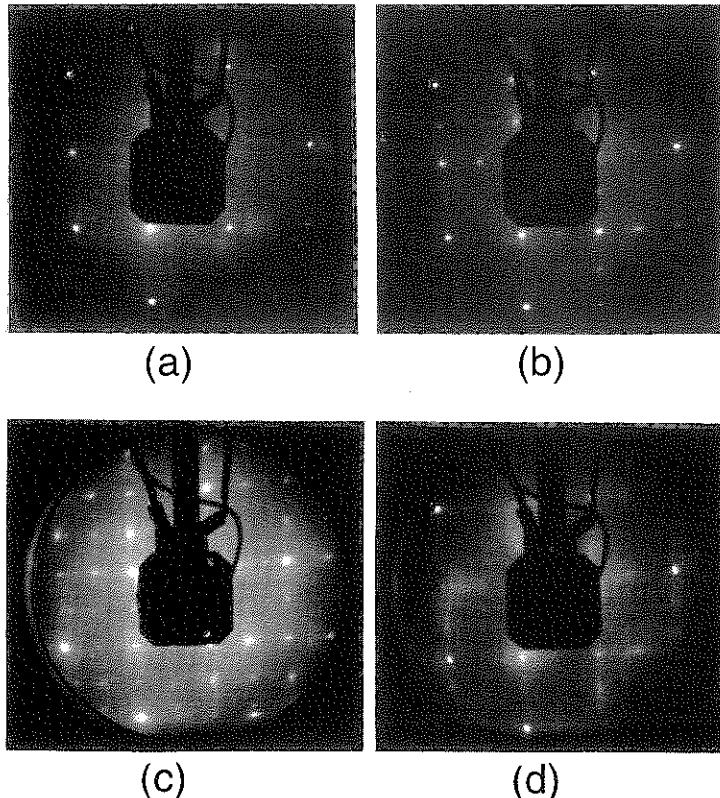


Fig. 4 Change of LEED pattern caused by heating in oxygen ambience: (a) As Zr deposition, beam energy is 123 eV; (b) heating in oxygen for 10 s, beam energy is 123 eV; (c) heating in oxygen for 40 s, beam energy is 126 eV; (d) heating in oxygen for 60 s, beam energy is 126 eV.

コニウム蒸着後においても観察された (Fig. 4 (a))。これは、W(100) 表面に吸着したジルコニウムが下地の W(100) 表面の構造と同じ配列を取っていることを示している¹²⁾。この状態から酸素中加熱を行うと、開始から 10 秒後で Fig. 4 (b) のような $p(2 \times 1) + p(1 \times 2)$ 構造が観察された。この構造は加熱から 40 秒が経過すると $p(2 \times 2)$ パターンに変化した (Fig. 4 (c))。さらに加熱を続けると、Fig. 4 (d) のような不明瞭なパターンへと変化した。このパターンでは、下地のスポットの配列方向にストリークが確認できる。これらの変化から、実空間においては基板の W(100) 構造に対して長周期の構造へ変化し、最終的に不規則な配列へと推移してゆくと考えられる。

これら XPS と LEED の変化は、仕事関数における変化と一致していることが確認された。Fig. 5 に酸素中加熱による仕事関数変化の様子を示す。酸素中加熱開始から 20 秒付近において、酸化状態の変化に起因すると考えられる、仕事関数の急激な減少がみられる。酸素中加熱から 40 秒が経過した時点で仕事関数は約 5.3 eV の最大値に

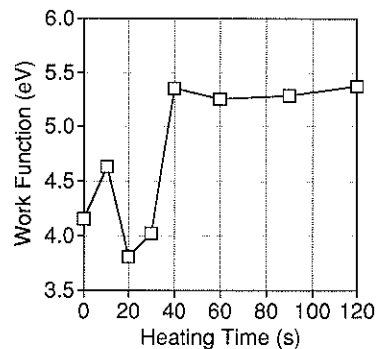


Fig. 5 Change of work function caused by heating in oxygen.

達し、以後は酸素中加熱終了までほぼ一定であった。この仕事関数変化とジルコニウムの濃度変化を比較すると、ジルコニウム濃度が減少し、また表面のジルコニウムが二酸化ジルコニウムに変化していくにつれて仕事関数が増加している。このことから、表面における二酸化ジルコニウムの生成が仕事関数の増加に関与していると

考えられる。

3.2 超高真空中フラッシング

酸素中加熱終了後、酸素導入を終了し、超高真空状態が回復してからフラッシング処理を行ったところ、フラッシング温度が上昇するにつれて、Zr-3d スペクトルのピーク位置が変化することが確認された。この様子を Fig. 6 に示す。フラッシング温度が上昇するにつれてピーク位置が低結合エネルギー側へシフトし、2100 K でフラッシング後、ピーク位置は完全に低結合エネルギー側に移動した。このときのピーク位置は 180.2 eV ($3d_{3/2}$) および 182.8 eV ($3d_{5/2}$) で、明らかに金属ジルコニウムのピーク位置とは異なっている。ジルコニウムと酸素との間のみで結合が起こっていると仮定すると、このようなピーク位置は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の形成を示していると考えられる。ジルコニウム表面の酸化については過去にいくつかの研究例がある^{13~16}。それらによれば、ジルコニウムは酸素雰囲気中に曝されると、表面に二酸化ジルコニウム以外の様々な酸化状態を持った酸化物を形成する。これらの酸化物は、XPS のスペクトルには異なったピーク位置で現れる。これらの結果を考慮すると、表面にはフラッシングにより、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持つ酸化物が形成されたと考えられる。そして、これが従来考えられていた Zr-O 複合体に相当するものであると推測される。このように、フラッシング温度の上昇に伴い、二酸化ジルコニウムが Zr-O 複合体へ変化して行くことが確認された。O-1s スペクトルについては、高結合エネルギー側へ 0.4 eV シフトすることが確認された。W-4f スペクトルについては、酸素雰囲気中加熱時同様、変化は確認されなかった。

XPS スペクトルのピーク面積から求めた、表面におけ

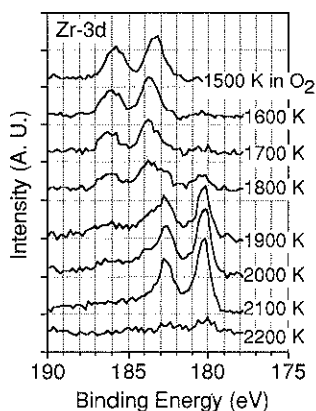


Fig. 6 Change of Zr-3d spectra caused by flashing in UHV.

る相対濃度変化を Fig. 7 に示す。フラッシング温度が上昇するにつれてジルコニウム濃度が徐々に上昇しており、2100 K でのフラッシング後、ジルコニウム濃度は最大となった。一方、酸素濃度は徐々に減少している。また、タンダステン濃度はほぼ一定であった。このように、酸素雰囲気中加熱により一度減少した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て行くことが確認された。これは、従来考えられていたようにジルコニウムの析出が起こった結果であると考えられる。

Fig. 6 に示した Zr-3d スペクトルに対し、二酸化ジルコニウムと Zr-O 複合体の成分ごとにピーク分離を行い、各々の濃度変化を示したグラフを Fig. 8 に示す。この図では、ピーク面積変化をカウント数で表示している。フラッシング温度を上昇させるにつれて、ジルコニウム濃度は単調に増加しているが、その内訳をみると二酸化ジルコニウムが減少し、それに代わって Zr-O 複合体の濃

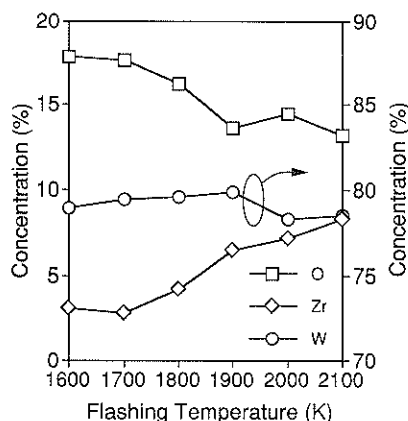


Fig. 7 Change of concentration on each element caused by flashing in UHV.

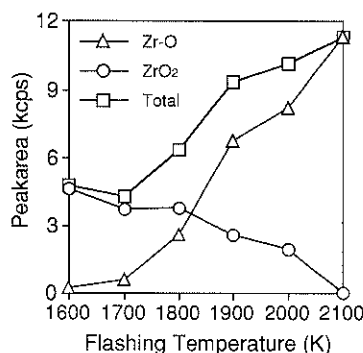


Fig. 8 Change of intensity on ZrO_2 and Zr-O complex caused by flashing in UHV.

度が増加している。2100 Kのフラッシング後には表面のジルコニウムは完全にZr-O複合体に変化した。

超高真空中フラッシングによるLEEDパターンの変化をFig. 9に示す。1600 Kでフラッシングを行うと、Fig. 9 (a)に示すような $p(2 \times 1) + p(1 \times 2)$ が現われた。このパターンは酸素雰囲気中加熱時に観察されたものと同じである。このパターンは1800 Kでフラッシングを行うと不明瞭になり (Fig. 9 (b)), さらにフラッシング温度を上げると2000 Kで新たな超格子構造が現われ始めた (Fig. 9 (c))。2100 Kでフラッシング後、このパターンはFig. 9 (d)のようなこれまでとまったく異なる $c(4 \times 2) + c(2 \times 4)$ パターンへと変化した。これらの結果から、1800~1900 Kの温度によるフラッシングで、表面構造に大きな変化が起これと考えられる。

これらの変化に伴い、仕事関数が減少してゆくことが確認された。これをFig. 10に示す。フラッシング温度を上昇させるにつれて仕事関数が減少しているが、2000 Kでのフラッシング後、仕事関数は大きく減少し、2100 K

でのフラッシング後仕事関数は約2.7 eVの最低値となった。このような仕事関数の低下は、表面組成の変化、および表面構造の変化に伴って起こっている。これらの結果から、ZrO/W(100)表面における仕事関数の低下は、フラッシング温度を上昇させることにより二酸化ジルコニウムからZr-O複合体へ変化すると同時にZr-O複合体の

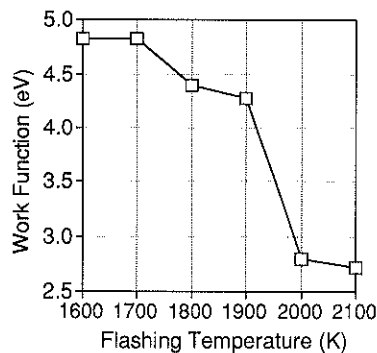


Fig. 10 Change of work function caused by flashing in UHV.

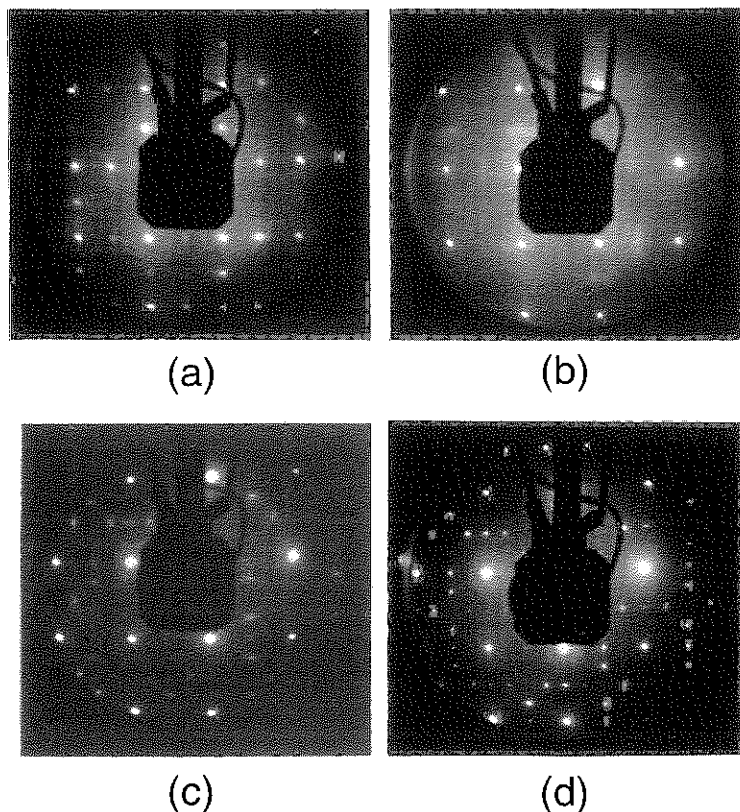


Fig. 9 Change of LEED pattern caused by flashing in UHV: (a) flashing at 1600 K for 10 s, beam energy is 131 eV; (b) flashing at 1800 K for 10 s, beam energy is 123 eV; (c) flashing at 2000 K for 10 s, beam energy is 120 eV; (d) flashing at 2100 K for 10 s, beam energy is 119 eV.

濃度が増加することにより起こると考えられる。また、これに伴って $c(4 \times 2)$ 構造が観察されることから、単にZr-O複合体濃度が増加するだけでなく、Zr-O複合体がW(100)表面において特定の配列を取ることで、仕事関数の低下が起こると考えられる。

なお、さらに2200 Kでフラッシングを行うと、ジルコニウムと酸素はほとんど検出されなくなった。また、2100 Kでのフラッシング後に観察された $c(4 \times 2)$ パターンは消滅し、仕事関数もほぼ清浄なW(100)表面の値となった。これより、この温度でのフラッシングを行うとZr-O複合体の脱離が起こり、ZrO/W(100)表面は容易に破壊されると考えられる。

3.3 高温状態における表面組成

これまで述べた実験結果は、すべて試料温度が室温に近い状態で得られたものである。しかしながら、電子源に用いられているZrO/W(100)陰極の動作温度は1800 K程度であり、ZrO/W(100)表面の室温における表面状態が高温表面においても保たれているかについては研究されていなかった。最近、Shimizuらのグループは、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おり、高温状態でも室温の場合と同様に2.7 eV程度の低仕事関数となっていることが確認されている⁷⁾。本研究では、高温状態においても、室温状態と同じような表面状態が保たれているかについて検証するために、高温状態のZrO/W(100)表面についてXPS分析を行った。

前述した手順によりZrO/W(100)表面を形成した。そしてこの表面を超高真空中において加熱し、高温状態を保ったままでXPS分析を行った。温度は1500～1800 Kの範囲で100 Kずつ上昇させ、温度上昇による変化を調べた。

Fig. 11に、高温表面において得られたZr-3dスペクトルを示す。室温状態におけるスペクトルと比較すると、ピーク強度は減少しているが、ピーク位置には変化がまったくみられなかった。同様の傾向は、O-1sスペクトルについても確認された。両者とも温度を下げると、加熱開始前の状態に戻ることが確認された。

この結果から、化学組成に関しては、ZrO/W(100)表面は高温状態においても室温状態と同様な表面状態が保たれていることが確認された。そしてZrO/W(100)表面において生成されたZr-O複合体は、高温表面においても安定に存在することが明らかになった。Shimizuらにより報告されている、高温状態における低仕事関数を考慮すると、ZrO/W(100)表面における低仕事関数は、Zr-O複合体がW(100)表面に安定に存在することにより実現されると考えられる。

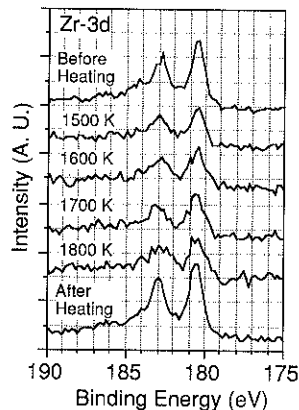


Fig. 11 Zr-3d spectra taken by XPS analysis of high temperature ZrO/W(100) surface.

4. 結 言

ZrO/W(100)表面の形成過程を、XPSおよびLEEDを用いて調査した。W(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すると、表面に存在していたジルコニウムは二酸化ジルコニウムに変化し、それと同時に表面構造に変化が起こった。これらの変化に伴い、仕事関数が増加した。

この酸素中加熱終了後、超高真空中でフラッシングを行ったところ、フラッシング温度を上昇させるにつれて、二酸化ジルコニウムはZr-O複合体へ変化してゆき、それと同時にジルコニウム濃度が増加した。また、表面構造においても変化がみられ、2100 Kでのフラッシング後において $c(4 \times 2)$ パターンが観察された。これらの変化に伴い、仕事関数は減少してゆき、2100 Kでのフラッシング後には2.7 eVの最低値を取った。これらの結果より、ZrO/W(100)低仕事関数表面は、W(100)表面におけるZr-O複合体の濃度が増加し、これらが特定の配列構造を取ることで形成されることが明らかになった。また、このようにして形成されたZrO/W(100)表面の化学組成は、1800 K程度の高温状態においても安定に保たれていることが確認された。

謝 辞

本実験を遂行するにあたり、終始適切な御助言を頂きました、北海道大学触媒化学研究センター早川和延教授ならびに水野正義助手に感謝いたします。また、タングステン単結晶試料を提供して頂いた電気化学工業株式会社の萩原宏俊、照井良典の各氏に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 安達 洋: 真空 **29**, 13 (1986).
- 2) V.N. Shrednik: Soviet Phys.-Solid State **3**, 1268 (1961).
- 3) R.A. Collins and B.H. Blott: Surf. Sci. **10**, 349 (1968).
- 4) J. Pelleg and R. Liu: Thin. Solid Films **221**, 318 (1992).
- 5) P.R. Davis: Surf. Sci. **91**, 385 (1980).
- 6) L.R. Danielson and L.W. Swanson: Surf. Sci. **88**, 14 (1979).
- 7) S.C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: Surf. Sci. **330**, 289 (1995).
- 8) 佐藤英樹, 中根英章, 安達 洋: 真空 **38**, 497 (1995).
- 9) P.R. Davis and H.R. Poppa: J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1771 (1978).
- 10) C.R. Brundle: J. Vac. Sci. Technol. **11**, 212 (1974).
- 11) P.W. Palmberg: J. Appl. Phys. **38**, 2137 (1967).
- 12) G.E. Hill, I. Marklund and J. Martinson: Surf. Sci. **24**, 435 (1971).
- 13) C. Morant, J. M. Sanz, L. Galán, L. Soriano and F. Rueda: Surf. Sci. **218**, 331 (1989).
- 14) L. Kumar, D.D. Sarma and S. Krummacher: Appl. Surf. Sci. **32**, 309 (1988).
- 15) C.O. de González and E. A. García: Surf. Sci. **193**, 305 (1988).
- 16) T. Tanabe, M. Tanaka and S. Imoto: Surf. Sci. **187**, 499 (1987).