

W 針先端の原子配列と Fe/W 針からの
電界放出電子のスピンの偏極度

入 澤 寿 和

平成 19 年度
学習院大学審査学位論文(博士)

W針先端の原子配列と Fe/W 針からの
電界放出電子のスピン偏極度

Atomic configuration at apexes of W tips
and
spin polarization of field emitted electrons from Fe/W tips

学習院大学大学院自然科学研究科物理学専攻

入澤 寿和

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 磁性針の研究	2
1.3 Fe/W 針の研究	3
1.4 本研究の目的	4
1.5 本論文の構成	4
第1章 参考文献	6
第2章 W針の作製	9
2.1 多結晶タングステン線の高温加熱による単結晶化	9
2.1.1 タングステンについて	9
2.1.2 多結晶W線の単結晶化の実験	10
2.2 走査型電子顕微鏡によるW線の単結晶化の観察	10
2.3 X線によるW線の結晶粒成長の観察	11
2.3.1 回転対陰極型X線発声装置	11
2.3.2 デバイーシェラー法	11
2.3.3 X線による多結晶W線の観察	12
2.3.4 X線による単結晶W線の観察	13
2.4 ラウエスポットからの単結晶の結晶方位解析	14
2.5 円筒型X線ラウエ法による結晶粒径の観察	17
2.6 多結晶W板のSEM,X線による観察	17
2.7 電解エッチングによるW針の作製	18
2.7.1 水酸化ナトリウム水溶液によるW針作製	18
2.7.2 W線の機械的研磨	18
2.7.3 水酸化ナトリウム水溶液による電解エッチング	19

2.7.4	水酸化ナトリウム水溶液により作製した多結晶W針のSEMによる観察	20
2.7.5	アンモニア水+NaCl 水溶液を用いたW針の作製	21
2.7.6	アンモニア水+NaCl 水溶液による電解エッチング	21
2.7.7	アンモニア水+NaCl 水溶液により作製した 多結晶W針のSEMによる観察	22
2.8	半球型W針と四角錐型W針と扁平型W針	23
2.9	第2章のまとめ	24
第2章	参考文献	37
第3章	マイクロビームX線によるW針先端の評価	38
3.1	マイクロビームX線	38
3.1.1	ガラスキャピラリーの光学	39
3.1.2	ガラスの全反射条件	39
3.2	作製したパラボラキャピラリーの全反射条件	40
3.3	X線によるパラボラキャピラリーの評価	41
3.3.1	実験および手順	41
3.3.2	ナイフエッジスキャンによるX線強度の測定	41
3.4	マイクロビームX線によるW針先端の観察	43
3.4.1	実験および手順	44
3.4.2	円筒型X線ラウエ法による結晶構造解析	44
3.5	マイクロビームX線円筒型ラウエ法によるW針先端の観察	46
3.5.1	半球型W針先端の観察	46
3.5.2	四角錐型W針先端の観察	47
3.5.3	扁平型W針先端の観察	48
3.6	第3章のまとめ	49
第3章	参考文献	59
第4章	電界放射顕微鏡と電界イオン顕微鏡によるW針先端の観察	60
4.1	電界放射顕微鏡と電界イオン顕微鏡	60

4.1.1	電界放射顕微鏡	6 0
4.1.2	電界イオン顕微鏡	6 2
4.1.3	電界蒸発	6 3
4.2	FEM/FIM 実験装置	6 3
4.3	半球型W針の観察	6 4
4.4	四角錐型W針の観察	6 6
4.5	扁平型 W 針の観察	6 7
4.6	針先端形状の制御	6 8
4.7	半球型 Fe/W 針	6 8
4.8	第 4 章のまとめ	6 9
第 4 章	参考文献	8 2
第 5 章	CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器の作製と較正	8 3
5.1	Mott 型スピン偏極検出器	8 3
5.2	スピン偏極度測定	8 4
5.3	CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器の作製	8 5
5.4	電子線軌道の調整	8 6
5.4.1	アライナー①、②の調整	8 6
5.4.2	CMA の調整	8 8
5.5	チャンネルトロンの調整	8 9
5.6	GaAs(100)表面からのスピン偏極電子線を用いたシャーマン関数の測定	9 0
5.6.1	GaAs(100)NEA(Negative electron Affinity)表面を用いた シャーマン関数の測定装置	9 1
5.6.2	シャーマン関数測定装置の光学系	9 1
5.6.3	GaAs(100)NEA の作製	9 2
5.6.4	シャーマン関数の測定	9 4
5.7	第 5 章のまとめ	9 6
第 5 章	参考文献	1 0 7
第 6 章	Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピン偏極度	1 0 8

6.1	電界放出電子のスピン偏極度実験の手順	108
6.2	実験結果および考察	111
6.2.1	半球型 Fe/W 針	111
6.2.2	扁平型 Fe/W 針	114
6.3	第 6 章まとめ	117
第 7 章 結論		126
付録 A		
A.1	ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験	128
A.1.1	実験および手順	128
A.1.2	ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験の結果および考察	129
A.2	パラボラキャピラリーの作製	130
A.2.1	実験および手順	130
A.2.2	電気炉速度とテーパーキャピラリーの関係	130
A.2.3	電気炉速度のコントロールによるパラボラキャピラリーの作製	131
付録 A	参考文献	139
謝辞		140

第1章 序論

1.1 本研究の背景

これまで、固体物理の分野では物質の様々な物性を、その原子配列に関連付けて理解する方法で研究が行われてきた。

平坦表面の原子配列の実空間の観察は 1981 年に IBM の Zürich 研究所の Binnig と Rohrer によって開発された走査型トンネル顕微鏡^{[1][2][3][4]}/分光法^{[5][6]}(STM/STS : Scanning Tunneling Microscopy/spectroscopy)によって飛躍的に進展したが、それより 50 年ちかく以前に、針状試料の先端の原子配列、電子状態の観察は E.W. Müller によって 1936 年に発明された電界放射顕微鏡(FEM : Field emission microscopy)^{[11][12][13]}や 1951 年に発明された電界イオン顕微鏡(FIM : Field ion microscopy)^{[14][15]}により行われている^{[16]~[26]}。

STM/STS により、平坦な清浄表面の原子配列・電子状態の原子分解能での実空間による測定が可能となり、更に磁性探針を用いたスピン偏極トンネル顕微鏡(SP-STM : Spin polarized STM)によって我々は試料表面の磁気コントラストを得ることに成功するレベルに達している^{[7][8][9][10]}。しかしながらこのコントラストは試料と探針のスピン偏極の内積に比例しているので、定量的に試料のスピン偏極情報を得るためには探針自体のスピン偏極情報が必要である。

顕微鏡と呼ばれてきたためか、これまで一般的には磁性試料となる物質に比べ磁性探針自体の研究は遅れをとってきた。近年ようやくスピン偏極度のわかった標準試料を用いて磁性探針自体のスピン偏極度を定量的に求める段階に入ってきている。

FEM/FIM 装置に Mott 型スピン偏極検出器^{[27][28]}を取り付け、針先端からの電界放出電子のスピン偏極度を測定することを本研究の目的とした。これが STM/STS の磁性探針からのトンネル電子のスピン偏極度と一致するかどうかは大変興味あるが、これは実験によって確かめなければならない。

1.2 磁性針の研究

SP-STM の磁性探針として、強磁性体探針^{[29][30]}、光励起 p 型 GaAs 探針^{[31]~[35]}、磁性体薄膜 W 探針^{[7][8][9][10]}などが用いられている。SP-STM の探針は、高いスピン偏極度をもつこと、試料の磁化に影響を与えないため探針からの漏れ磁場が少ないことが要求される。強磁性体探針は試料からの漏れ磁場が大きく、現在あまり用いられていない。1994 年に van Kempen らが GaAs を探針として用いた研究の報告がなされた。磁性金属でなく、半導体を用いたことにより、探針からの漏れ磁場の影響を考慮する必要がなくなった。また、GaAs は左右円偏光を照射することで、±50% にスピン偏極した電子が放出されることが知られている^[36]。理想的な探針として考えられ、日本でも研究が盛んに行われた。結果的には非磁性の Au を試料として用いたときも、SP-STM による磁気コントラストが検出される結果となった。

現在は磁性体薄膜 W 探針が良く用いられている。磁性体を針の先端のみに蒸着することで、漏れ磁場を少なくすることができる。Fe/W 探針はその一つで、これにより、原子分解能での磁気コントラストも得られている。

磁性針先端のスピン偏極度の測定は 1970 年代に M.Landolt らによって、いくつか報告がされている^{[37][38][39]}。彼らは、強磁性体単結晶を針状に削りだして用い、その先端からの電界放出電子のスピン偏極度を測定した。この手法はスピン偏極 FEM (SP-FEM) と呼ばれている。試料として Ni と Fe の単結晶針が用いられ、Ni の場合で $5 \pm 2\%$ 、Fe の場合で $25 \pm 5\%$ のスピン偏極度が得られた。針全体が強磁性体であったため、漏れ磁場の影響を受け、スピン偏極度がバルクの値 (Fe:54%、Ni:15%) に比べてかなり低下していた。さらに彼らの実験データは、針軸に対して平行成分のスピン偏極度のみしか示されていない。これは針の形状が軸方向に長いことから針先端の結晶方位に比べて形状による磁気異方性の影響が大きいと考えたからである。針先端のスピン偏極ベクトルは 3 次元成分で表記されるべきなので、その点で定量性に疑問が残る結果となっている。

2006 年に Fe/W 探針先端のスピン偏極ベクトルを SP-STM 装置を用いて測定した報告が、我々の研究室でなされた^[40]。スピン偏極ベクトルの知られた GaAs を試料として用い、磁気コントラストから針先端のスピン偏極ベクトルを測定した、まさに GaAs

探針による実験の逆転の発想である。その結果によると、Fe/W 針はスピン偏極ベクトルが針によって大きく異なっていた。これは、SP-STM の定量的な議論をするためには、測定の度に探針先端のスピン偏極度を測定しなければいけないことを意味している。

1.3 Fe/W 針の研究

Fe 蒸着した W 針(Fe/W 針)の表面における磁性は確認されているが、その構造およびメカニズムは未知なところが多い。一般に、線引き法により作られた多結晶 W 線から作製した針先端には(110)面が現れることが FIM や FEM により確認されている^[41]。W 針先端に Fe を蒸着した際の成長構造や磁気構造が研究され、平坦試料における Fe 蒸着薄膜との結果と比較がされている^{[42]~[49]}。

平坦な W の清浄表面への Fe 蒸着について述べる。室温での Fe 薄膜層は、まず層成長(layer-by-layer)を始める。W(110)に Fe(110)が成長する。2nm 以上蒸着すると、高密度で<100>方向のステップ構造が現れる^[50]。また(500K-800K)では 3 次元成長する^[51]。

室温において W(110)表面に Fe を 3nm 蒸着すると、Fe 層は 2 次元成長し、その表面の磁化は磁化容易軸<100>方向を向くことが確認されている^[52]。その Fe 蒸着層は 700K の加熱により表面の磁化容易軸が<110>方向に変化する。また、W(110)表面に Fe 層を 10nm 以上蒸着するとその蒸着層も<110>に成長することが確認されている^[50]。Fe を 17nm 以上蒸着すると、3 次元島状構造に変化する^[52]。

キュリー温度は、W(110)表面における室温で蒸着した 1ML(原子層:mono-layer)以下の Fe 蒸着層では約 200K-250K で、固体での Fe のキュリー温度 1044K よりかなり低いことが確認されている^[53]。しかし、室温で蒸着した 1.3ML の Fe 蒸着層ではキュリー温度は約 380K となる^[54]。したがって、Fe を 1.3ML 以上厚く蒸着することで、キュリー温度は室温より高くなり、磁化を固定することができる。Fe を 3nm 以上蒸着すると、キュリー温度は固体での値とほぼ同じとなる。本研究では W 針先端に Fe を 5nm 以上蒸着する。その先端の磁化は固定されている。

1.4 本研究の目的

本研究の目的は SP-STM の Fe/W 探針先端のスピン偏極ベクトルを 3 次元的に測定し、その方向の制御を行うことである。Fe/W 針先端のスピン偏極度はその磁化に依存し、結晶磁気異方性と形状磁気異方性の足し合わせとして制御できる。結晶磁気異方性による Fe の磁化容易軸は室温で $\langle 100 \rangle$ である。また形状磁気異方性により物質の幾何学的形状の長軸方向に磁化は向きやすい。本研究の背景として、スピン偏極度を制御した Fe/W 針を探針として用い、SP-STM で平面試料の面内成分の磁気像をえることに興味がある。その原理上、針の軸方向と垂直成分、つまり針先端面の面内成分にスピン偏極方向を制御できると、もっとも大きい磁気コントラストを得ることが出来る。

スピン偏極度の測定には Fe/W 針先端からの電界放出電子を用いた。本研究では、その下地として様々な先端幾何学的形状・原子配列持つ W 針を準備した。先端の幾何学的形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) により、先端原子配列はマイクロビーム X 線と FIM、電子状態は FEM を用いて調べた。これらの結果から、針の先端形状、原子配列、電子状態の相関関係を明らかにした。その下地の W 針を用い、Fe 蒸着後の Fe/W 針先端のスピン偏極度の制御を試みた。

Fe/W 針先端のスピン偏極ベクトルを 3 次元成分全て測定するために、針軸方向から 90° 変向した方向に Mott 型スピン偏極検出器を取り付けた実験装置を作製した。針先端の原子配列・電子状態をスピン偏極状態に関連付ける研究を行った。

1.5 本論文の構成

本論文は以下のように構成されている。

第 1 章 序論

本研究の背景、これまでの研究、目的について述べる。

第 2 章 W 針の作製

W 針の材料として、多結晶 W 線、単結晶 W 線、多結晶 W 板を短冊状に切り出した

ものを準備し、X線による結晶構造解析の結果について述べる。さらに、それぞれの材料から作製した3種類のW針について述べる。

第3章 マイクロビーム X線による W 針先端の評価

まずマイクロビーム X線について述べる。マイクロビーム X線用キャピラリーの作製および評価について述べた後、第2章で作製した3種類のW針先端のマイクロビーム X線による結晶構造解析の結果について述べる。

第4章 電界放出顕微鏡と電界イオン顕微鏡による W 針先端の観察

電界放出顕微鏡と電界イオン顕微鏡について述べる。第2章で作製した3種類のW針を電界放出顕微鏡、電界イオン顕微鏡を用いて観察し、その先端の原子配列、電子状態、形状による電界の違いについて述べる。さらにその先端形状の制御と磁性針への応用について述べる。

第5章 CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器の作製と較正

Mott 型スピン偏極検出器の原理について述べた後、CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器の作製について述べる。スピン偏極度のわかった電子線を用い、装置の較正(シャーマン関数の測定)を行ったので、その結果について述べる。

第6章 Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピン偏極度

最初に、電界放出電子のスピン偏極度の測定方法について述べた後、半球型 Fe/W 針および扁平型 Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピン偏極度の測定について述べる。針先端のスピン偏極度はその原子配列と先端形状により制御できるため、その観点から考察を述べる。

第7章 結論

本研究のまとめ、結論について述べる。

第 1 章 参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 178
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 120
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.* **55** (1982) 726
- [5] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1972
- [6] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann and B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2032
- [7] T. K. Yamada, M. M. J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1437
- [8] T. K. Yamada, M. M. J. Bischoff, G. M. M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 056803
- [9] T. K. Yamada, M. M. J. Bischoff, G. M. M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 4688
- [10] T. K. Yamada, A. L. Vazquez de Parga, M. M. J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen, *Microscopy Research and Technique* **66** (2005) 93
- [11] R. H. Good, Jr. and E.W. Müller, 'Field emission' in *Handbuch der Physik*, **21** (1956) 176
- [12] W. P. Dyke and W.W. Dolan, 'Field emission' in *Advances in Electronics and Electron Physics*, **8** (1956) 89
- [13] R. Gomer, 'Field emission and Field ionization' Harvard University Press (1961)
- [14] E.W. Müller, 'Field ionization and field ion microscopy' in *Advances in Electronics and Electron Physics*, **13** Academic Press (1960) 83
- [15] E.W. Müller and T. Song, 'Field ion microscopy, Principles and Applications', Elsevier Publ. (1969)
- [16] R. D. Young, E. W. Müller, *Phys. Rev.* **113** (1959) 115
- [17] V. T. Binh, S. T. Purcell, N. Garcia and J. Doglioni, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2527

- [18] K. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima, T. Sakurai, *Appl. Surf. Sci.* **182** (2001) 12
- [19] Z. A. Ibrahim, M. J. G. Lee, *Prog. Surf. Sci.* **67** (2001) 309
- [20] E. W. Müller and K. Bahadur, *Phys. Rev.* **102** (1956) 624
- [21] 西川治, *科学*, **49** (1979) 19
- [22] M. F. H. van Tol, F. A. Hondsmerk, J. W. Bakker and B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* **266** (1992) 529
- [23] O. Nishikawa, T. Akimoto, T. Tsuchiya, T. Yoshimura, Y. Ishikawa, *Appl. Surf. Sci.* **76/77** (1994) 359
- [24] O. Nishikawa, M. Kimoto, K. Fukui, H. Yanagisawa, M. Takai, T. Akimoto, T. Tsuchiya, *Surf. Sci.* **323** (1995) 288
- [25] T. Y. Fu, L. C. Cheng, C. H. Nien, T. T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 113401
- [26] H. S. Kuo and I. S. Hwang, T. Y. Fu and Y. C. Lin, C. C. Chang and T. T. Tsong, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4** (2006) 233
- [27] G. Waiier and U. Gradmann, *Phys. Rev.* **B26** (1982) 6330
- [28] E. Kisker et al., *Rev. Sci. Instrum.* **53** (1982) 1137
- [29] R. Wiesendanger, H. –J. Guntherobt, G. Guntherobt, R. J. Gambino and R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 247; *J. Vac. Sci. Technol. B9* (1991) 519
- [30] K. P. Kamper, W. Schmitt, G. Guntherobt, R. J. Gambino, and R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2788
- [31] M. W. J. Prins, R. Jansen, R. H. M. Groenveld, A. P. van Gelder and H. van Kempen, *Phys. Rev. Rev.* **B53** (1996) 8090
- [32] M. W. J. Prins, R. Jansen and H. van Kempen, *Phys. Rev.* **B53** (1996) 8105
- [33] M. W. J. Prins, R. Jansen and H. van Kempen, *Phys. Rev.* **B57** (1998) 4033
- [34] R. Jansen, R. Schad, H. van Kempem, *J. Mag. Mag. Mate.* **198-199** (1999) 668
- [35] Y. Suzuki, W. Nabhan, R. Shinohara, K. Yamaguchi and T. Takayama, *J. Mag. Mag. Mate.* **198-199** (1999) 540
- [36] D. T. Pierce, F. Meier and P. Zurcher, *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 670
- [37] M. Landolt and M. Campagna, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 663

- [38] M. Landolt, Y. Yafet and B. Wilkens, *Soli. Sta. Com.* **25** (1978) 1141
- [39] M. Landolt and Y. Yafet, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 1401
- [40] 水野直澄 修士論文 『スピン偏極 STM/STS の定量性の追求』 学習院大学大学院自然科学研究科 2007
- [41] 宝野和博, *金属*. **73** (2003) 71
- [42] A. J. Melmed, *Surf. Sci* **7** (1967) 478
- [43] E. L. Richter and W. A. Schmidt, *Surf. Sci.* **15** (1969) 498
- [44] J. P. Jones and E. W. Roberts, *Surf. Sci.* **78** (1978) 37
- [45] T. Morikawa, T. Suzuki, T. Terao, Y. Yashiro, *Surf. Sci.* **75** (1978) 538
- [46] T. Suzuki, H. Shimizu, H. Morikawa and Y. Yashiro, *Surf. Sci.* **86** (1979) 42
- [47] A. D. Adsool, T. Pande, R. B. Sharma, M. A. More, D. S. Joag, *Appl Surf. Sci* **87/88** (1995) 37
- [48] T. U. Nahm, R. Gomer, *Surf. Sci.* **380** (1997) 52
- [49]
- [50] H. J. Elmer and U. Gradmann, *Appl. Phys.* **A51** (1990) 255
- [51] P. J. Berlowitz and D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 634
- [52] D. Sander, A. Enders, C. Schmidthals, D. Reuter and J. Kirschner, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 351
- [53] H. J. Elmer, J. Hauschild, H. Höche, U. Gradmann, H. Bethge, D. Heuer and U. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 898
- [54] W. Weber, D. Kerkmann, D. Pescia, D. A. Wesner and G. Guntherodt, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2058

第 2 章 W 針の作製

第 1 章で述べたように、本研究の目的は SP-STM の Fe/W 探針先端のスピン偏極ベクトルを 3 次元的に測定し、その方向の制御を行うことである。結晶磁気異方性と形状磁気異方性を用いてスピン変極ベクトルの制御を行う。本章の目的は、その下地となる W 針として、多結晶 W 線、単結晶 W 線、短冊状に切り出した多結晶 W 板から、3 種類の異なる先端幾何学的形状を持つ W 針を作製することである。

2.1 多結晶タングステン線の高温加熱による単結晶化

2.1.1 タングステンについて

本研究では針の材料としてタングステン(W)(原子番号 74, 原子量 183.85)を用いた。室温で立方晶系の体心立方構造(格子定数は $a=3.156\text{\AA}$)をとり、融点は 3382°C である。アルカリ水溶液により徐々に電解し、純金属はフィラメントなどに良く用いられる。

本研究では試料としてニラコ社製の多結晶 W 線、純度 99.95%、 $\phi 0.5\text{mm}$ を用いた。この多結晶 W 線は延性から脆性へと遷移する温度($600\sim 700\text{K}$)と再結晶温度(1300K)の間で加工の度に温度を下げて焼鈍し、繊維状結晶粒を発達させる手法の線引き法によりつくられている。また、含有される不純物にカリウムやトリウムが入ると、結晶粒の成長を抑制する^[1]。本研究で用いた多結晶 W 線の不純物は主に酸素と炭素で、結晶粒成長には適している。

多結晶 W 線は約 2000K で加熱すると再結晶化し、結晶粒が成長する。線引き加工による多結晶 W 線の結晶粒は線軸方向に繊維のような組織で並んでいる。この多結晶 W 線は高温加熱により結晶粒は拡大成長し、最終的に一つの結晶粒が W 線の径全体を占める。W 線をフィラメントとして用いるときは、拡大した結晶粒が粒界でずれやすく断線の原因となる。しかしこの現象を逆に利用し、結晶粒成長の抑制や結晶粒成長を利用した単結晶化などの組織制御技術が発展した^[2]。

2.1.2 多結晶W線の単結晶化の実験

多結晶W線の単結晶化には前節で述べた高温加熱による再結晶化を真空チャンバー内で行った。図 2-1 に本研究で用いた単結晶 W 線作製装置の模式図を示した。イオンポンプとゲッターポンプを用いて到達真空度は 10^{-8} Pa 以下である。加熱は 2×10^{-6} Pa 以下で行った。この装置には、2000K 以上の加熱に耐えられるように、 $\phi 6$ mm の二極の銅棒による電流導入端子を用いた。W線は二極の端子の両端にセットし通電加熱を行った。そのときの W 線の長さは 20cm である。加熱時の W 線は、方射温度計を用いて温度を測定した。交流通電加熱は結晶粒が成長した際に結晶粒のずれが生じ、電気抵抗が局所的に増大し過熱され溶断が生じやすいことが知られている^[3]。そこで本研究は、直流通電加熱を用いた。

図 2-2 に加熱時の W 線の(a)電力-温度,(b)温度-抵抗の関係を示した。図 2-2(a)より印加電力が 75W で到達温度が 2000K に到達した。

図 2-2(b)に示すように、1750K 過ぎで急激な電気抵抗の増加がみられた。結晶粒が成長することで W 線軸に直交した粒界面が生じる。粒界面では、結晶構造が複雑になり電気伝導に対する抵抗率が局所的に増大すると考えられる。つまり結晶粒成長が 1750K 付近で始まったと推察できる。

2.2 走査型電子顕微鏡によるW線の単結晶化の観察

電子顕微鏡は電子線を用いた顕微鏡の総称である。光を用いた場合に比べて遥かに波長が短いため、光学顕微鏡よりも分解能が高い。現在ではその分解能は数 nm レベルに達している。走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning electron microscopy)は、電子線を絞って試料表面を走査し、試料からの二次電子線を検出するものである。SEM に関しては詳しい文献が多数存在するのでここでは省略する^[4]。

結晶粒の観察に JEOL 社製 SEM JSM-IC848 を用いた。到達真空度は 4×10^{-4} Pa の低真空 SEM である。倍率は約 50000 倍まで観察が可能であるが、結晶粒の観察では 1000 倍、分解能にして $\sim 10 \mu\text{m}$ で用いた。

図 2-3 に 2000K での加熱時間(a)5 時間、(b)10 時間、(c)40 時間、の場合のW線断面

の清浄表面の SEM 像を示した。電子線は反射結晶面によって二次電子放出効率が異なるため、結晶粒がコントラストとして観察される。図 2-3(a),(b)のように加熱時間 10 時間まではほぼ同じ像として観察された。その結晶粒径は 1~5 μm 程度であった。これに対し(c)40 時間では断面の領域が 3 つほどのコントラスト A,B,C を持った結晶粒として成長していることが観察された。

以上より本研究では、2000K で 100 時間以上加熱し、単結晶化した W 線を使用した。

2.3 X 線による W 線の結晶粒成長の観察

2.3.1 回転対陰極型 X 線発生装置

本研究では X 線源として RIGAKU 社製 RU-300・回転対陰極型 X 線発生装置を用いた。ターゲットが回転することで、より高い加速電圧・電流をターゲットに与えることができる。汎用されている封入式 X 線管球より一桁ほど X 線強度が強い。

ターゲットとして Cu を用いた。フィルター、モノクロメータ等を用いていないため、発生する X 線には特性 X 線 $\text{CuK}\alpha$ (1.54184Å)、 $\text{CuK}\beta$ (1.3926Å) と連続 X 線が含まれている。加速電圧は 55 kV まで、電流は 300mA まで電力を選択できる。

2.3.2 デバイ - シェラー法

ここでは本研究に用いた装置の説明をする。図 2-4 に本研究で用いたデバイ - シェラー法^[5]の(a)実験装置写真、(b)模式図を示した。

回転対陰極型 X 線発生装置から発生した X 線(特性 X 線+連続 X 線)は、鉛で遮蔽されたコリメータをとおる。X 線ビーム径は、Pb ピンホールスリットを用い、サンプル入射時で $\phi 2\text{mm}$ である。散乱ベクトルを \mathbf{Q} 、逆格子ベクトルを \mathbf{K} としたとき、W 線や W 針に入射した X 線はラウエの回折条件 $\mathbf{Q}=\mathbf{K}$ に従って円錐形状に回折する。回折像はデバイリングとなりイメージングプレート(Imaging Plate:IP)とよばれる X 線検出フィルムで記録される。サンプルはゴニオメータの上にセットし、y 軸(W 線の方向)を中心に $1^\circ/\text{min}$ で回転できる。通常この回転角は θ で表記される。しかし本研究では、

回折角の θ と混同しないようにサンプルの回転角は α と表記する。X 線発生装置からサンプルまでの距離は 150mm で、サンプルから IP までの距離は 49mm である。IP は平面で入射 X 線ビームに対して垂直にセットされているため、デバイリングは真円として記録される。ダイレクトビームが IP に直接入射しないように、鉛のビームストップパーを使用した。

図 2-5 に本研究で用いた(a)IP リーダー、(b)実験レイアウトを示した。実験によって IP に得られた像は LINUX PC 内の画像解析プログラム X Graph V により X 線強度としてデータ化され保存できる。更に、強度積分等の数値解析も行える。

2.3.3 X 線による多結晶 W 線の観察

図 2-6(a) に加熱前の多結晶 W 線のデバイリングを示した。像の裏から表方向が入射 X 線方向である。測定は、ターゲットへの加速電圧 20 kV、電流 10mA で行った。試料の W 線は、線軸で回転角 $\alpha 0^\circ \sim 90^\circ$ まで回転させながら露光時間 90min で測定した。W は体心立方構造(bcc 構造)であるので、 90° おきの 4 回対称な構造である。そのため各結晶粒において、それぞれの指数の結晶面でラウエの回折条件が、回転角 90° 以内で必ず 1 回満たされる。図 2-6(a)内の扇型の白線領域の IP データを各回折角で数値積分したものを図 2-6(b)に示した。それぞれのデバイリングの回折角 θ が求められる。

本研究で用いた X 線は特性 X 線 $\text{CuK}\alpha \cdot \text{K}\beta$ の双方が含まれている。よって、内側のデバイリングから $\text{K}\beta \cdot \text{K}\alpha$ 線による $\{110\}$ と $\{200\}$ のピークであることがわかった。

また、図 2-6(a)を良く観ると各面におけるデバイリングにそれぞれ濃淡があることがわかる。W 線を回転させながら観察してもこのような濃淡が存在することから、W 線は線軸方向に配向していることがわかった。その向きは濃淡の位置より W 軸方向に $\langle 110 \rangle$ 配向であった。さらに、線軸に対して垂直方向(W 線断面における面内)は配向していないこともわかった。線引き法によって作られた W 線は軸方向に $\langle 110 \rangle$ 配向していることが知られている¹⁶⁾。本研究でもその結果と一致した。

この W 線を高温加熱すると、結晶配向したこれらの結晶粒が核となって成長すると推測でき、結晶粒成長した後の結晶方位も制御できると考えた。

2.3.4 X線による単結晶W線の観察

前節では加熱前の多結晶W線の観察を行った。この節では加熱後に単結晶化されたW線のX線による観察を行う。試料は2.2節で説明したとおり、2000Kで100時間加熱したものをを用いた。実験配置は多結晶W線の場合と同じである。よりX線を絞るため ϕ 1mm Pbスリットを用いた。結晶粒が十分に成長し入射X線のビーム系(1mm)よりも大きくなると、回折線はデバイリングではなくラウエスポットとなる。

図2-7は(a)加熱前の多結晶W線と(b)加熱後の単結晶W線のデバイリングからラウエスポットへの変化の比較である。測定条件は多結晶W線の時と同様に、ターゲットへの加速電圧20kV、電流10mAで行った。試料のW線は、線軸で回転角 α 0°~90°まで回転させながら露光時間90minで測定した。

単結晶W線はデバイリングではなくラウエスポットとして検出された。またそのラウエスポットの回折角は、多結晶W線でのデバイリングの回折角と一致しており内側から{110}、{200}であった。つまり特性X線からのラウエスポットである。図2-7(b)を詳しくみると、それぞれのラウエスポットを通り、ダイレクトビームの位置から放射状に伸びる回折線が観察された。これは連続X線の各波長と試料の回転による面方位の傾きによって、回折角が変化している様子を表している。言い換えると連続X線の各波長に対する同一面指数からのラウエスポットの連続的なつながりと言える。

図2-7(c)は、単結晶W線を回転させず $\alpha = 83^\circ$ に固定し観察したラウエスポットである。それ以外の測定条件は全く同じである。この場合全ての結晶面におけるラウエスポットは観察されない。たまたまその位置でラウエの回折条件をみたしている結晶面のラウエスポットのみが観察される。図2-7(c)で一点のみ強いラウエスポットが観察できた。このスポットは図2-7(b)の{110}による6つあるラウエスポットの、○で囲ったラウエスポットに対応している。それ以外の弱いラウエスポットは、連続X線からのラウエスポットである。

X線ラウエ法は単結晶の結晶軸を求める手法として広く用いられている。通常X線ラウエ法では連続X線を用いる。ラウエスポットの回折角から解析しステレオ投影図用いて結晶方位を決定する。それぞれのラウエスポットよりそれに対応する面方位が3次元ベクトルとして実験室系座標で求められる。結晶方位を求めるには3点のラウエスポッ

トの面方位の関係より決定する。本研究で用いた手法は単色ラウエ法であるので、一度に多数面からのラウエスポットを得られない。しかし、3つ以上のラウエスポットを各試料回転角 α で探し出せば同様に結晶方位を3次的に求めることが出来る。

次節では単色ラウエ法によるラウエスポットから結晶方位を3次的に解析する方法を述べる。本研究ではW線の線軸と結晶方位の関係を調べたいので、実験室座標系他に、試料回転角 α と共に回転する試料座標系を用いる。

2.4 ラウエスポットからの単結晶の結晶方位解析

連続 X 線を用いたラウエ法による結晶方位解析に関しては多くの文献が存在する^[5]。特性 X 線を用いたラウエ法も、基本的な原理はそれと一致するが、具体的に解析方法が書かれた文献が存在しない。そこで、本節では特性 X 線からのラウエスポットより単結晶の結晶方位を試料座標系で決定する計算方法について詳しく述べる。実験配置は図 2-4(b)と同じである。

連続 X 線を用いたラウエ法では、ラウエスポットをなす X 線波長がわからない。そのため、一つのラウエスポットの回折角だけでは、ラウエの回折条件より面方位を決定することが出来ない。そこで、3点以上のラウエスポットから解析的に面方位を決定する。それらの3次元ベクトルより結晶方位を実験室系で求めることができる^[5]。

特性 X 線を用いたラウエ法の場合、ラウエスポットをなす結晶面方位は回折角から求まる。そのため、連続 X 線を用いた場合に比べて多少解析が簡単になる。試料がある回転角 α の時のみ回折を起こすので、実験室座標系と試料座標系を用いると考えやすい。試料回転角 α がわかっているならば面方位ベクトルを試料座標系で求めることが出来る。同様に3つのラウエスポットを各試料回転角 α で見つけ出せば、結晶方位が試料座標系でどちらを向いているか解析できる。

まず、実験室座標系(z系)を

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{入射 X 線方向} : -z \text{軸} \\ \text{鉛直方向} : y \text{軸} \\ \text{水平面内} : x \text{軸} \end{array} \right.$$

とした。

次に、試料と共に回転する別の新たな座標系をとった。これを試料座標系(**Z**系)とし、

試料回転軸 : **Z**軸 = *y*軸
 水平面内 : **X**軸
 : **Y**軸

とした。

図 2-8(a)に実験室座標系と試料座標系の位置関係を示す。図 2-8(b)にエバルト球上のラウエスポットと実験室座標系の関係を示す。

試料の回転角 α は、図 2-8(a)より

x 軸と **X** 軸のなす角 : α

となる。さらに図 2-8(b)より、エバルト球と **z** 軸の交点からラウエスポットまで結んだ線と **z** 軸とのなす角を θ' 、**X** 線の試料からの回折角を θ 、ラウエスポットと **x** 軸とのなす角を ϕ と置いた。

すると逆格子ベクトル **K** の方向($\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ の *x,y,z* 成分)は

$$\begin{aligned} x &= \sin \theta' \cos \phi \\ y &= \sin \theta' \sin \phi \\ z &= \cos \theta' \end{aligned} \quad (2.1)$$

と書ける。次に、この逆格子ベクトル方向の単位ベクトルを試料座標系のベクトル (**X,Y,Z**) と書くとして、これを曲座標で表記すれば、

$$\begin{aligned} X &= \sin \Theta \cos \Phi \\ Y &= \sin \Theta \sin \Theta \\ Z &= \cos \Theta \end{aligned} \quad (2.2)$$

である。また図 2-8(a)より、**X** 軸とラウエスポットの *x-z* 平面への射影との成す角を β とすると、**z** 系の単位球状の点 (x, y, z) は **Z** 系の座標で

$$\begin{aligned} Y &= \sqrt{x^2 + z^2} \sin \beta \\ X &= \sqrt{x^2 + z^2} \cos \beta \\ Z &= z \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。このとき (x, y, z) は、**z** 系の単位球状の点であるから

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 \quad (2.4)$$

となり、このとき

$$\tan(\alpha + \beta) = \frac{z}{x} \quad (2.5)$$

である。

ラウエスポットによる測定値は θ' と θ 、ラウエスポットとx軸とのなす角 ϕ である。これらを(2.1)式に代入し (x, y, z) を求める。さらに求めた (x, y, z) を(2.3)(2.4)(2.5)式に試料の回転角 α と共に代入し (X, Y, Z) を求める。最後に (X, Y, Z) より(2.2)式を Θ と Φ において解くことが出来る。この Θ と Φ こそ、測定したラウエスポットの面方位の試料座標系での方向に他ならない。

単結晶W線の4つのラウエスポットを解析して、結晶方位とW線軸とのなす角を実際に計算した。図 2-7(b)で観察されたラウエスポットより $\{110\}$ によるものを4つ選び、図 2-9(a)のラウエスポットA~Dとした。 θ 、 θ' 、 ϕ は、この図 2-9(a)より求めた。W線の試料回転角 α は図 2-9(b)~(f)のように、それぞれのスポットのみが観察される α を探し出すことで求めた。ラウエスポットA~Dのそれぞれの測定値を表 2-1 にまとめた。測定誤差は $\pm 1^\circ$ と見積もった。

ラウエスポットA~Dの $\langle 110 \rangle$ が試料座標系でどの方向を向いているのか計算し表 2-2 にまとめた。測定誤差から誤差を計算すると $\pm 1.9^\circ$ となった。また、それぞれ二つの $\langle 110 \rangle$ 同士で内積より成す角を計算しそれらを表 2-3 にまとめた。同様に測定誤差から誤差を計算すると $\pm 3.8^\circ$ となった。表 2-3 をよく見ると、A~Dそれぞれの $\langle 110 \rangle$ 同士がなす角は誤差範囲内で 60° もしくは 90° であった。Wはbcc構造であるので $\langle 110 \rangle$ 同士のなす角は 60° もしくは 90° である。このことから、これらのラウエスポットA~Dは全て同一の結晶粒からの $\langle 110 \rangle$ であることがわかった。表 2-2 と表 2-3 の結果からラウエスポットA~Dによる $\langle 110 \rangle$ の試料座標系によるベクトルを図 2-10 に示した。(a)内積が 90° 、(b)内積が 60° である。また、解析的にA~Dの $\langle 110 \rangle$ を用い、最もW線軸(Z軸)に近い $\langle 110 \rangle$ を計算して加えた。それを $[110]$ とし、それぞれA~Dの面指数を決定した。この単結晶W線の $\langle 110 \rangle$ はW線軸から $9.3^\circ \pm 1.9^\circ$ ずれていた。

同様に、本研究で用いた全ての単結晶W線においてその結晶方位を調べたところ、全ての単結晶W線において $\langle 110 \rangle$ とW線軸とのずれが 10° 以内であることがわかった。

以上より、2.3.3 で最後に述べた、線引き法による加熱前の多結晶W線の配向を保った結晶粒の成長という推測が確認できた。つまり、W線軸方向に $\langle 110 \rangle$ を制御した単結晶W線を作製した。

2.5 円筒型 X 線ラウエ法による結晶粒径の観察

単結晶 W 線の結晶粒径を見積もるために、円筒型 X 線ラウエ法⁵⁾を用いた。図 2-11(a) に実験装置を示した。W ターゲットの管球型 X 線源を用いた。加速電圧は 40kV, 20mA とした。X 線はコリメータを用いて試料に 1mm 程度の大きさで照射した。

ラウエ法には透過型ラウエ法と背面反射型ラウエ法がある。前者では吸収の少ない比較的薄い試料にする必要があつて、後者はどんな厚さでも構わない。この 2 つの条件を満たすために試料の縁すれすれに X 線を入射することで反射と透過両方の回折が起こる。本研究ではこの 2 つの手法が一度で測定できるように、図 2-11(b)のように試料を中心に円筒型に IP を配置し観察した。試料は線軸方向に 0.5mm おきに上下可動で、ラウエの回折スポットの様子から結晶粒径を見積もることができる。

図 2-12(a)~(h)に Z 軸の各位置における円筒型ラウエ像の結果を示した。0.5mm 間隔の計 8 箇所を観察した。(a)~(c)で同じラウエ像が現れ、(e),(g),(h)も同じラウエ像が現れた。つまり同じ結晶粒からのラウエ像である。また(d)では(a)~(c)、(e)~(h)の混ざったような像が観察されたことから、この位置ちょうど二つの結晶粒の粒界であることがわかった。さらに(f)では(e),(g),(h)ともう一つの異なる結晶粒のラウエ像が混ざった像が現れた。つまり(f)付近はもう一つ結晶粒がある。ラウエ像の変化から結晶粒径を見積もることができ、この単結晶 W 線の場合、軸方向に 2mm 程度の大きさであつた。今後は単結晶 W 線として結晶粒が十分に大きく成長しているものを用いる。

2.6 多結晶 W 板の SEM、X 線による観察

もう一つの針の材料としてニラコ社製の多結晶 W 板、純度 99.95%、肉厚 0.2mm を用いた。多結晶 W 板は焼結後の圧延により作られている。圧延方向に長細い結晶粒が並んだような繊維状組織になっている。この多結晶 W 板を繊維軸が短辺方向になるような 2mm×20mm の長方形に切り出した。

図 2-13(a)に切り出した多結晶 W 板の写真を示した。図 2-13(b)にデバイシェラー法により観察した多結晶 W 板の透過側のデバイリングを示した。入射 X 線方向および W

板における照射位置を図中に示した。内側のデバイリングは $\{110\}$, $\{200\}$ によるものである。デバイリングにそれぞれ濃淡があることがわかる。このような濃淡が存在することから、W板は繊維軸(短辺)方向に配向していることがわかった。配向の向きは濃淡の位置よりWの繊維軸方向に $\langle 110 \rangle$ 配向であった。この配向は圧延により生じていると考えられる。図 2-13(c)にこの短冊状に切り出したW板のモデル図を示した。

2.7 電解エッチングによるW針の作製

W針の作製には電解エッチングによりW線を針状に仕上げる手法を用いた。本研究ではNaOH水溶液を用いる方法とアンモニア水にNaClを飽和させた水溶液を用いる2種類の方法を用いた。

2.7.1 水酸化ナトリウム水溶液によるW針の作製

まず大まかなW針作製手順を示す。

1. ラッピングフィルムシート(ヤスリ)を使って、表面の機械研磨を行う。
2. NaOH を用いて電解エッチングを行う。

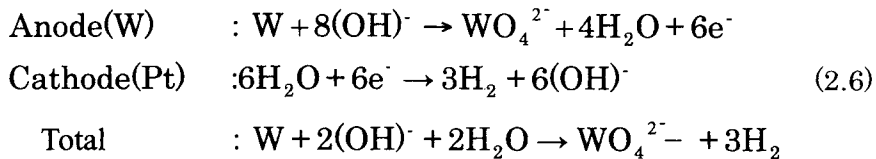
2.7.2 W線の機械的研磨

W線表面の機械的研磨について説明する。ドリルにピンバイスを用いてW線をセットし、ラッピングフィルムシートを用いてドリルを回転させながら研磨する。

ラッピングフィルムシートとして、住友3M社のインペリアルラッピングフィルムシート(酸化アルミニウム、粒度12ミクロンと3ミクロン)を用いた。まず、粒度12ミクロンで5分間研磨する。次に3ミクロンで5分間研磨する。この機械研磨の目的は主に二つで、W線の表面に付着している炭化物等の除去と、W線表面の激しい凹凸の除去である。これらの処理を怠ると電解エッチングが軸対称に起こらず作製後の針先端の形状に影響を及ぼす。機械研磨後はアルコールによる超音波洗浄を行う。

2.7.3 水酸化ナトリウム水溶液による電解エッチング

図 2-14(a)に本研究で用いた NaOH 水溶液による W 針作製装置、(b)にその模式図を示した。電解エッチングには 2 N(1 リットル中の精製水に 2 モル)の NaOH 水溶液を用いた。W 線を陽極とし、Pt を陰極にして電解エッチングを行った。電解エッチング中は NaOH 水溶液を隔て W - Pt 電極間で式(2.6)の化学反応が起こり、W はエッチングされる。



Pt はリング状にして、W 線の周りになるべく対称的にセットした。Pt リングによる表面張力で液面が少し上昇する高さでセットし、電極間に直流 10V を与える。電解エッチング中は Pt リングの周りから細かい気泡が発生する。図 2-15(a)に電解エッチング中に流れる電流の径時変化の様子を示した。電解エッチング開始時は 35mA 程度電流が流れた。電界エッチング中の W 線の形状変化の模式図を図 2-15(b)に示した。電解エッチングが進むにつれて W 線は(I)から(III)のように次第に細くなっていく。電解エッチングがうまく進行すると約 30 分後(III)の段階まで進み、W 線 - Pt リング間に流れる電流は急激に少なくなる。W 線は細くなると (IV)の様に最後はちぎれる。ちぎれた直後の W 線の端は非常に鋭い W 針となる。その後も電圧が与えられ続けると W 針の電解エッチングが続く。すると今度は逆に針先端が電解エッチングされてしまい(V)のように丸まってしまう。電解エッチング後の針先端は沸騰した純水につけて NaOH を除去し、さらにアルコール洗浄を行う。

より鋭い針を作製するには、必要以上の電解エッチングにより図 2-15(b) (V) の様に、針先端を太く丸めない工夫をしなければならない。そこで我々は、電解エッチングにより W 線が切れる瞬間、つまり電解エッチング中の電流量が急激に変化する瞬間に電界エッチングを停止するフリップフロップ回路装置を使用した。この装置は日本電子応用研究所の末吉氏の設計した電解エッチング装置を参考にして作製した。

目安として、W 線を液面から 1mm 程度浸した時、12～14 分程で電解エッチングが終了する。

2.7.4 水酸化ナトリウム水溶液により作製した多結晶W針の

SEM による観察

SEM には再び JEOL 製 SEM JSM-IC848 を用いた。図 2-16(a)(b)に針としての失敗例を示した。図 2-16(a)は電解エッチングの途中で装置に振動が入り、NaOH 水溶液の液面が振れた結果、針先端が何段にもなってしまったW針である。この様に針作製中は装置の振動や音による振動等に十分な注意が必要である。フリップフロップ回路が誤作動を起こし、電解エッチングが途切れてしまっても同様の先端形状になった。この場合、装置の可変抵抗値などを再調節する必要がある。

図 2-16(b)は、先端が曲がってしまったW針である。針作製後に先端をどこかにクラッシュしてしまうと針先端は曲がってしまうので針の取り扱いにも注意しなければならない。また、作製時に Pt リングのちょうど中心に W 線を取り付けないと、W 線が切れた瞬間に Pt リングに引っ張られて先端が曲がってしまうことがあった。この場合も同様な先端形状になる。Pt リングと W 線の配置も気をつけなければならない。

図 2-17 は装置などがすべて正常に働き、この方法で作製したW針の中で一番先端が尖っていたものである。(a),(b)ともに同じ探針で(a)は 30 倍、(b)は 80000 倍で観察した。

本研究の目的で述べた STM の探針として使用する針先端の曲率半径は 100nm 以下である⁶⁾。この NaOH 水溶液による電解エッチングで作製した W 針の SEM から見積もった曲率半径は最も鋭いもので 180nm であった。このためさらに曲率半径の鋭い針を作製しなければならない。

この NaOH 溶液による電解エッチングの問題点をいくつか列挙する。

- ・ W 線と Pt リングのセットの位置によって、液面が不安定であったり、W 線が切れた後 Pt リング電極に引っ張られ探針先端が曲がったりすることがある。
- ・ 針作製装置の回路が正常に動作しないと曲率半径の小さな探針が作られない。
- ・ 針製作時の他からの振動に液面が敏感で細心の注意が必要である。
- ・ 曲率半径の小さな針が得られない。

曲率半径 100nm 以下の鋭い針を得るためにはこれらの問題点を解決しなければならない。この NaOH 水溶液を用いた針作製法は先端の形状が作製装置の調整でほぼ左右

されるため、一度回路などに不具合が生じたときに修理するのに時間がかかる。そこで、本研究では他にもう一つの針作製方法を用いることにした。

2.7.5 アンモニア水+NaCl 溶液を用いたW針の作製

前節で述べた通り、NaOH 水溶液による電解エッチングを用いた方法は、装置の調整などに手間がかかる。また本研究で用いた装置では、最も鋭い針でその先端の曲率半径は 180nm であった。さらに鋭い針を作製するために、本研究ではそれとは別に新たな電解エッチングを用いた。アンモニア水に NaCl を飽和させた溶液を用いたこの電解エッチング法⁶⁾は、NIMS 研究所の宝野教授にご指導を頂いた。

NaOH 水溶液を用いた電解エッチングに比べ、この方法は電解エッチングによる反応速度が遅い。そのため光学顕微鏡を用いて針先端形状を観察しながら電解エッチングをすることができる。NaOH 水溶液による電解エッチング方法はオートマチックな装置で装置の調整に頼っていることに対し、この方法による電解エッチングは作製者の技術次第と言える。この方法を用いた場合、手間のかかった機械研磨などの下処理も必要ない。

2.7.6 アンモニア水+NaCl 溶液による電解エッチング

図 2-18(a)に本研究で用いたアンモニア水+NaCl 水溶液によるW針作製装置の模式図を示した。本研究では濃度 25%のアンモニア水を用いた。次にこの水溶液に NaCl を飽和するまで溶かす。さらに NaCl に対して 0.3%程度の KCl を溶かす。これはイオン化傾向を調整するためである。W 線の対極には Pt を用いる。電極間には今度は±0~5V 程度の交流を与える。Pt をアース、W 線に交流電圧を与えるとW線の電界エッチングが行える。W 線の電極は手で持ち、液面垂直に上下出し入れすると、先端が針状に電解エッチングされる。最初は±5V を与え、針先端の形状を大まかに針状に整える。先端曲率半径を鋭く調整するには±2V 位でゆっくり電解エッチングを行うと良い。

この装置のとなりに光学顕微鏡を用意し、針の先端形状を確認しながら電解エッチングを行う。光学顕微鏡の倍率×100 倍程度で針先端形状が確認できなくなるほど鋭くな

ると、おおよそその針の先端曲率半径は 100nm 以下である。図 2-18 にこの方法での(b)電解エッチング前(c)電解エッチング後の光学顕微鏡で観察したW針を示した。この様に針先端形状が光学顕微鏡で確認できないほど鋭く作製できたら、最後にお湯とアルコール洗浄を行い完了である。φ0.1mm の多結晶 W 線を用いた場合は 15 分ほどで、φ0.15mm の多結晶 W 線の場合は 40 分ほどで鋭い針が作製できた。

2.7.7 アンモニア水+NaCl 水溶液により作製した多結晶W針の

SEM による観察

電解エッチングにより作製した針先端形状を再び SEM を用いて観察した。アンモニア水+NaCl 水溶液を用いた電解エッチングは、光学顕微鏡で針先端形状を観察しながら行っているため、たくさん作製し技術が上達するとほとんど失敗がなくなる。図 2-19(a)は先端が斜めに曲がってしまったW針の SEM 像である。先端形状を最終調整する際に、液中で W 線の上下に振る速度が遅い場合に良く現れる。図 2-19(b)は先端に削り残しがある W 針である。光学顕微鏡では尖って観察できても、SEM による高倍率観察では、削り残しが観察される場合がある。光学顕微鏡で鋭く観察できてから、さらに 2～3 分ほどエッチングを続けることでこの問題は解決できた。

アンモニア水+NaCl 水溶液による電解エッチング方法の失敗例は、ほぼ上記の二通りである。これらに注意し電解エッチングの失敗は確実になくなった。図 2-20 にこの方法で作製した、非常に鋭い先端曲率半径をもった多結晶 W 針の SEM 像を示した。(a)低倍率、(b)高倍率である。針先端形状はきれいな円錐型の針に尖っていることがわかった。さらに、SEM 像からその曲率半径を見積ったところ、100nm 以下になっていることが確認できた。

このアンモニア水溶液を用いた電解エッチングの長所を列挙する。

- ・ 装置に調整等の工夫がいらぬ。
- ・ 電解エッチング前の機械研磨などの下処理が全く要らない。
- ・ 光学顕微鏡を用いることで、針先の形状を確認しながら作製できる。
- ・ 技術向上により、安定して鋭い曲率半径をもった針を作製できる。

以上より、非常に鋭い先端曲率半径をもったW針が作製できた。本研究では、今後W針の作製に、アンモニア水+NaCl 水溶液を用いた作製方法を用いる。

2.8 半球型 W 針、四角錐型 W 針と扁平型 W 針

本研究では3種類のW線よりW針を作製した。図2-21は多結晶W線から電解エッチングにより作製したW針を(a)側面から、(b)上から観察したSEM像である。多結晶W針は円錐型に等方的に電解エッチングされ、その先端形状は半球型であった。

図2-22は2.1節で作製した単結晶W線から電解エッチングにより作製したW針を(a)側面から、(b)上から観察したSEM像である。作製した単結晶W針はその先端形状が四角錐型に電解エッチングされる本研究によりわかった。これは単結晶を電解エッチングするとより表面エネルギーの低い面が現れやすいからである。さらに、その四角錐は頂上方向から観察すると対角線の長さが異なるひし形になっていた。2.4節のX線による解析結果より、四角錐の頂点が針軸で $[110]$ 、ひし形の長い対角線方向が $[\bar{1}10]$ 、短い対角線方向が $[00\bar{1}]$ であった。

図2-23は短冊状に切り出した多結晶W板から電解エッチングにより作製したW針を(a)細い側面方向から、(b)広い側面から、(c)上から観察したSEM像である。圧延によって生じた繊維軸は広い側面方向から観て、針軸と垂直方向である。SEMから見積もった細い側面の曲率半径はおおよそ100nmと非常に鋭かった。広い側面から観察すると曲率半径は100 μm と非常に大きい。この様にこの針の先端形状は扁平型であった。

本研究では3種類のW針の作製に成功した。その先端形状より半球型W針、四角錐型W針と扁平型W針とする。

2.9 第2章のまとめ

本章では、異なる先端形状を持つ針の作製を目的とした。結晶方位を確認した多結晶、と単結晶のW線と、短冊状に切り出したW板から3種類の先端形状をもつW針を作製した。それぞれの先端形状より、半球型W針、四角錐型W針、および扁平型W針と名付けた。以下に針の作製に関するまとめを述べる。

- 多結晶W線を高温の通電加熱により単結晶W線を作製した。1750K以上でW線の結晶粒成長にともなう粒界面での電気抵抗の増大がみられた。2000Kで40時間の加熱によりW線は断面に対して3つの結晶粒で占められた。100時間以上の加熱で1つの結晶粒が径全体を占める。
- X線回折により、W線の結晶方位を調べた。多結晶W線はその線引き過程に基づく線軸方向の(110)配向が観察された。作製した単結晶W線の全ての結晶粒の結晶方位は加熱前の結晶配向に基づき、 $\langle 110 \rangle$ が線軸に対して 10° 以内であった。
- X線回折により、単結晶W線の結晶粒の大きさを調べた。一つの結晶粒が粒径を占め、線軸方向に2mm程度の大きさまで成長していた。
- W板の繊維軸方向が短辺方向になるように短冊状に切り出した。X線により、W板の繊維軸方向に $\langle 110 \rangle$ 配向していることを確認した。
- 電解エッチングによりW針を作製した。アンモニア水+NaCl水溶液を用いた方法で先端曲率半径が100nm以下の針を作製した。
- 多結晶W線、単結晶W線および短冊状に切り出したW板から、それぞれ半球型、四角錐型および扁平型の3種類の先端形状を持つW針を作製した。

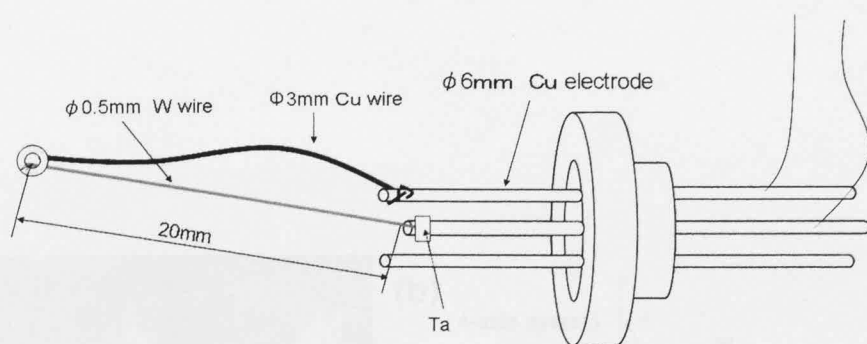


図 2-1 : 本研究で用いた単結晶作製の通電過熱試料ホルダー

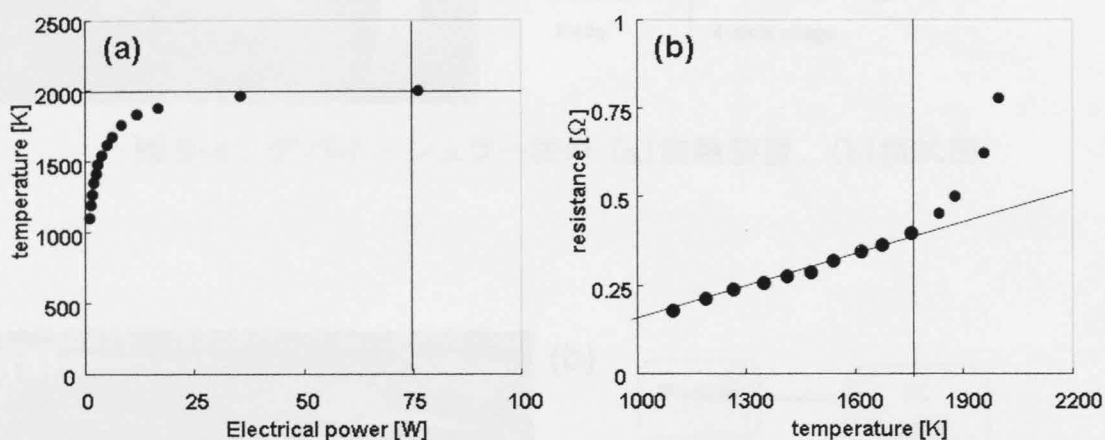


図 2-2 : 直流通電加熱時の $\phi 0.5\text{mm}$ W 線の (a) 印加電力—温度, (b) 温度—抵抗 の関係

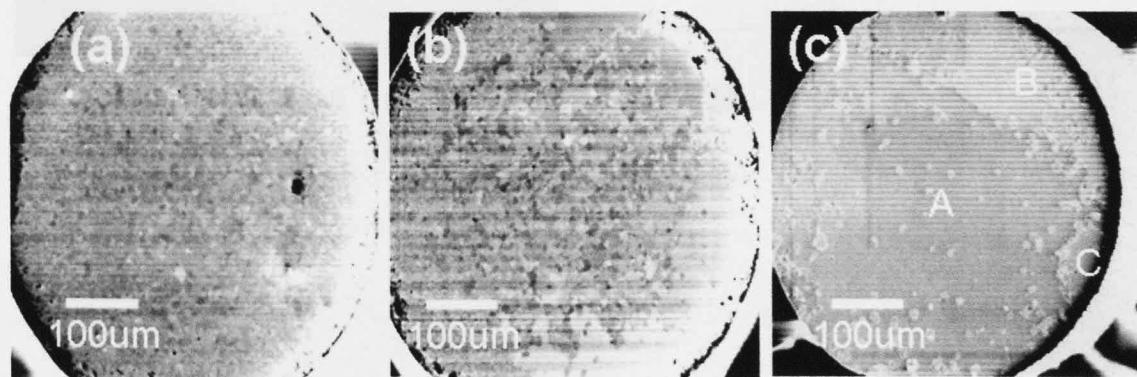


図 2-3 : 2000K で加熱時間 (a) 5 時間、(b) 10 時間、(c) 40 時間の場合の W 線断面の清浄表面の SEM 像

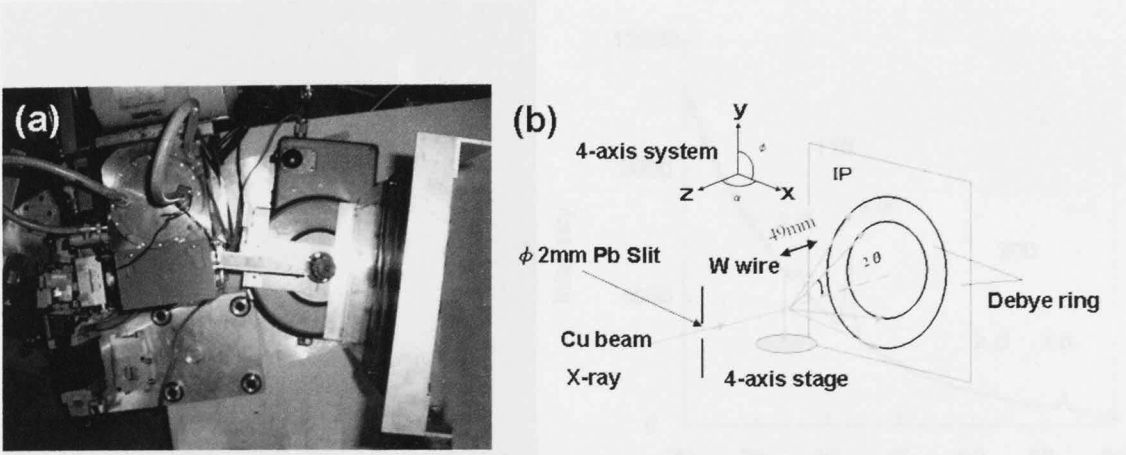


図 2-4 : デバイ - シェラー法の (a)実験装置、(b)模式図

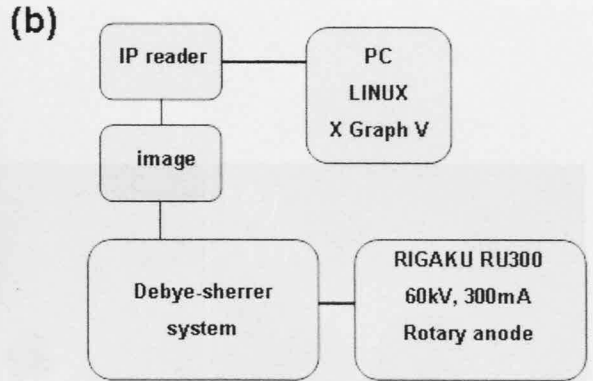
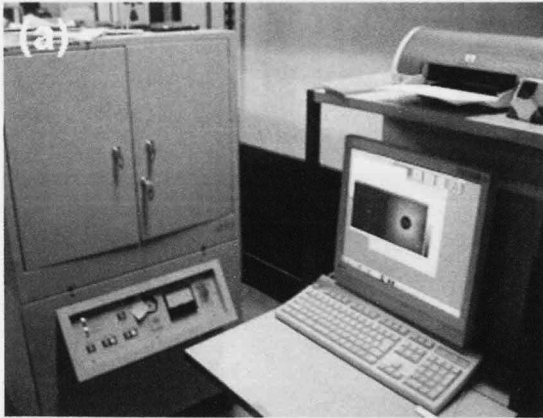


図 2-5 : (a)IP リーダー、(b)実験レイアウト

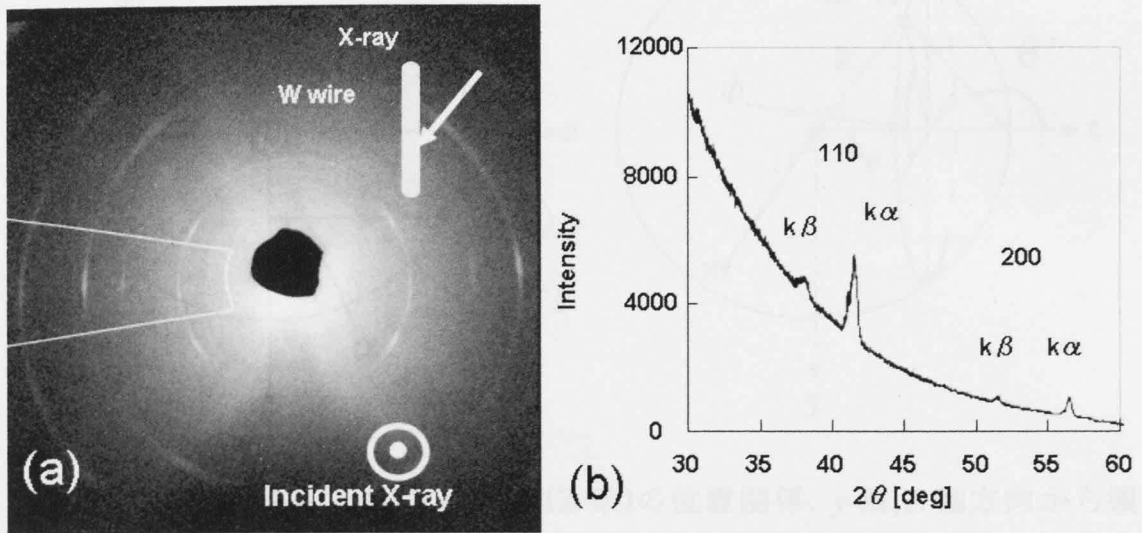


図 2-6 : 加熱前の多結晶W線のデバイリング(a)IP 像,(b)IP 像内の扇型白線領域の回折強度

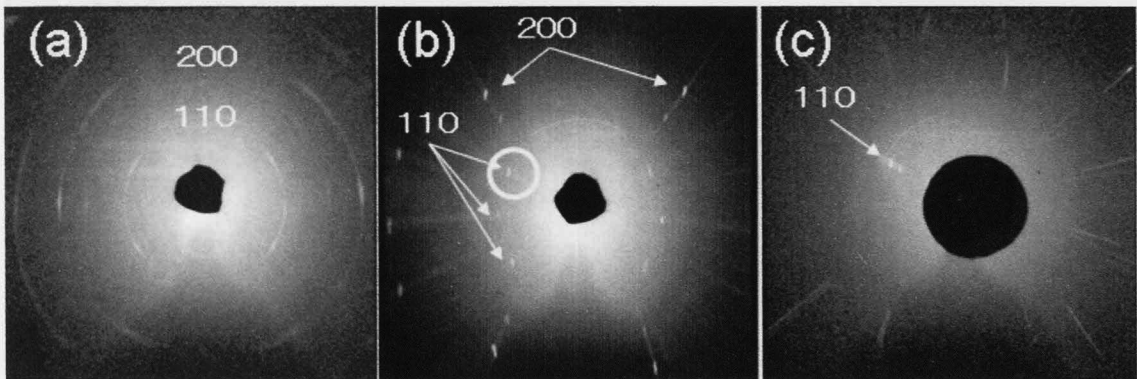


図 2-7:(a)多結晶 W 線デバイリング,(b)単結晶W線ラウエスポット. $\alpha 0^\circ \sim 90^\circ$ 回転露光,(c)単結晶ラウエスポット. $\alpha = 83^\circ$ で露光

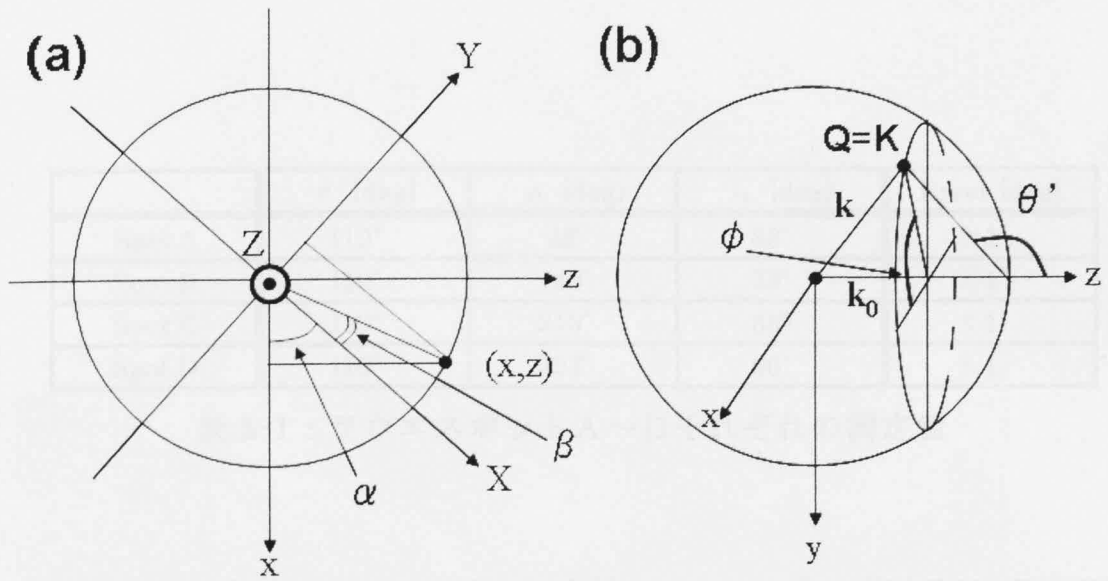


図 2-8: (a)実験室系(z 系)と試料系(Z 系)の位置関係. y 軸, Z 軸方向から見た. (b)エバルト球上のラウエスポットと実験室系(z 系)の関係.

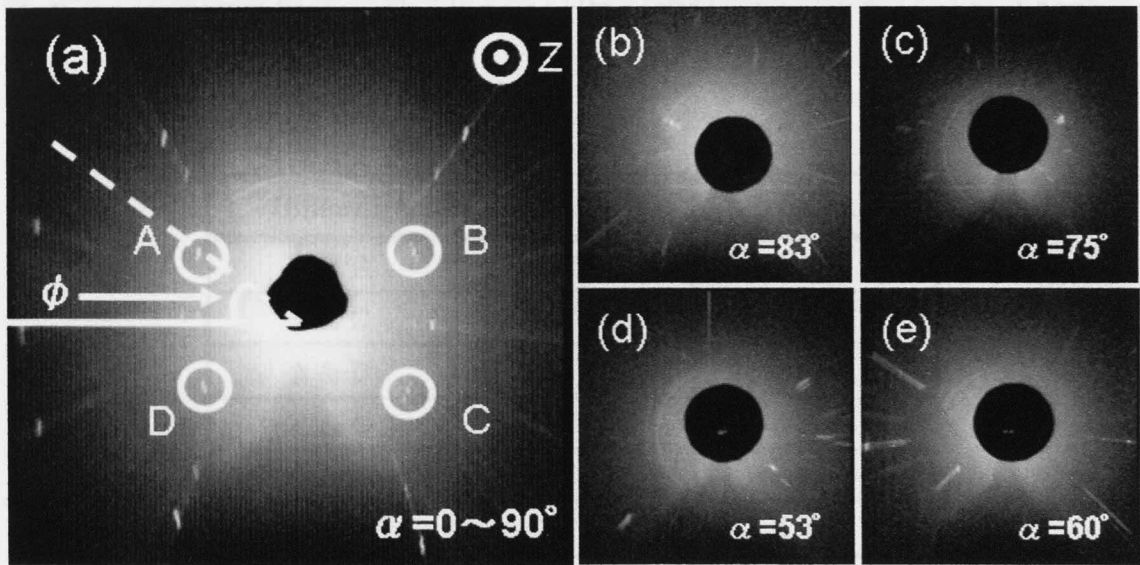


図 2-9: 図 2-6(b)の 4つの $\{110\}$ ラウエスポットスポットをA~Dとした.
 (b)A: $\alpha = 83^\circ$, (c)B: $\alpha = 75^\circ$, (d)C: $\alpha = 53^\circ$, (f)D: $\alpha = 60^\circ$. ラウエスポット A~D を各々のラウエスポット

	θ' [deg]	ϕ [deg]	α [deg]	Error [deg]
Spot A	110°	28°	83°	±1°
Spot B	110°	149°	75°	±1°
Spot C	110°	213°	53°	±1°
Spot D	110°	323°	60°	±1°

表 2-1 : ラウエスポット A~D それぞれの測定値

	Θ [deg]	Φ [deg]	Error [deg]	X	Y	Z
Spot A	116.2°	-105.4°	±1.9°	-0.238	-0.865	-0.441
Spot B	55.6°	-99.5°	±1.9°	-0.136	-0.813	0.566
Spot C	119.0°	-37.0°	±1.9°	0.699	-0.527	-0.527
Spot D	59.2°	-29.54°	±1.9°	0.747	-0.424	0.512

表 2-2 : ラウエスポット A~D の<110>の試料座標系における方向の解析結果

Inner direction angle [deg]		Error [deg]
A & B	60.9° ③	±3.8°
A & C	59.8° ④	±3.8°
A & D	92.2° ①	±3.8°
B & C	86.6° ②	±3.8°
B & D	57.8° ⑤	±3.8°
C & D	60.2° ⑥	±3.8°

表 2-3 : ラウエスポット A~D の<110>から各々の内積から計算した間のなす角度

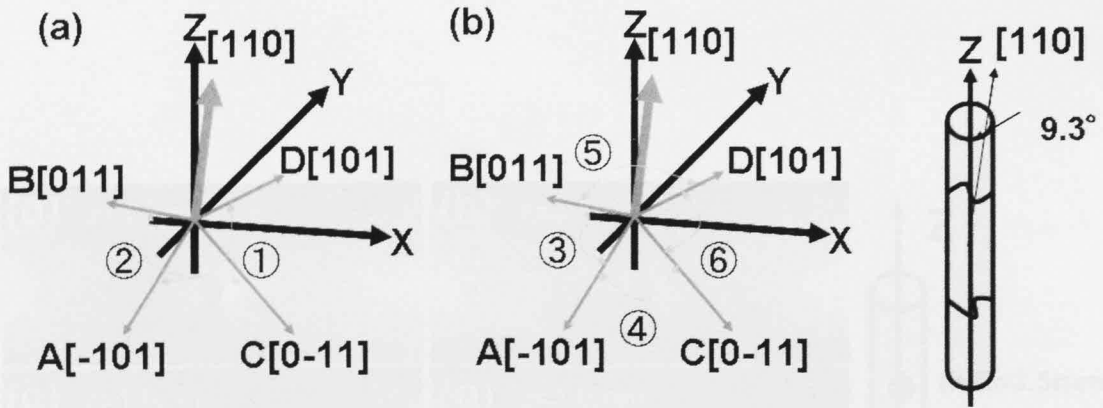


図 2-10 : 4つのラウエスポットA~Dの<110>ベクトル図。(a)内積 90° ,(b)内積 60° . Z軸を W 線軸とした. W線軸に最も近い<110>を [110]としてそれ以外の面指数を決めた.

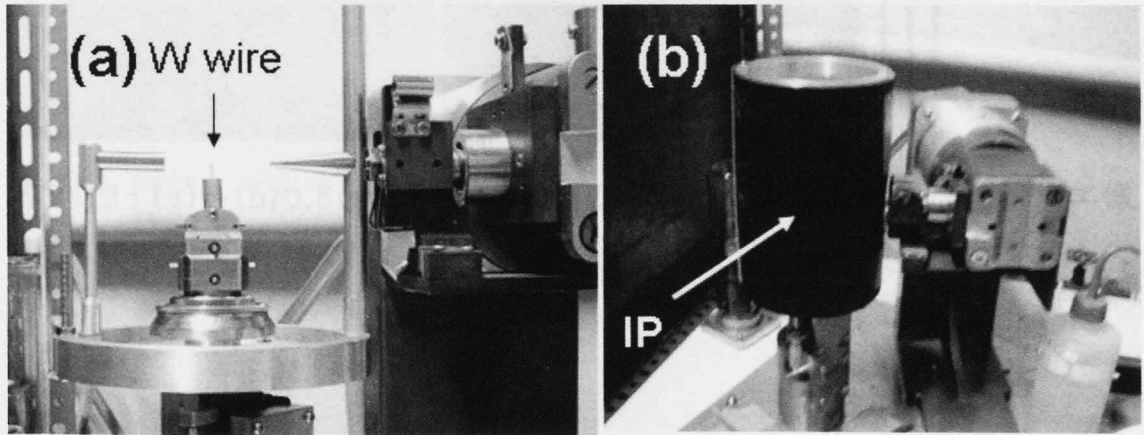


図 2-11 : (a)結晶粒径の観察に用いた円筒型X線ラウエ法実験装置, (b)試料を中心としてIP をに円筒型に配置した様子

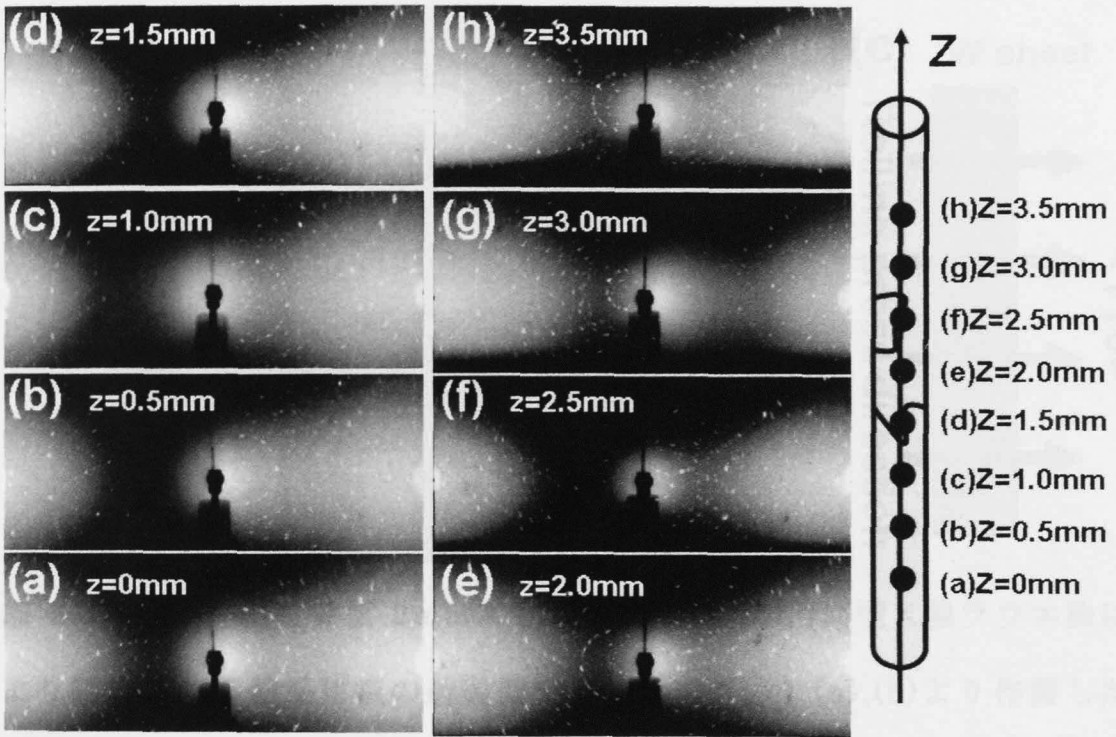


図 2-12 : (a)~(h)0.5mm おきに Z 軸の各位置で測定した円筒型ラウエ像

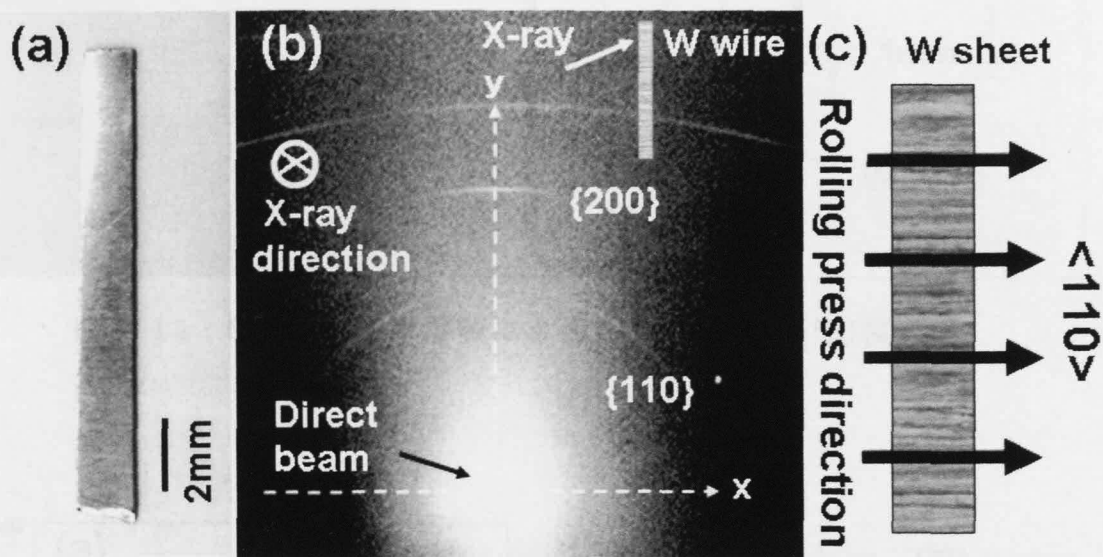


図 2-13 : (a)多結晶W板 2mm×20mm の写真,(b)円筒型X線ラウエ法により観察した多結晶W板の透過側デバイリング,(c) (a),(b)より作製した多結晶 W 板のモデル

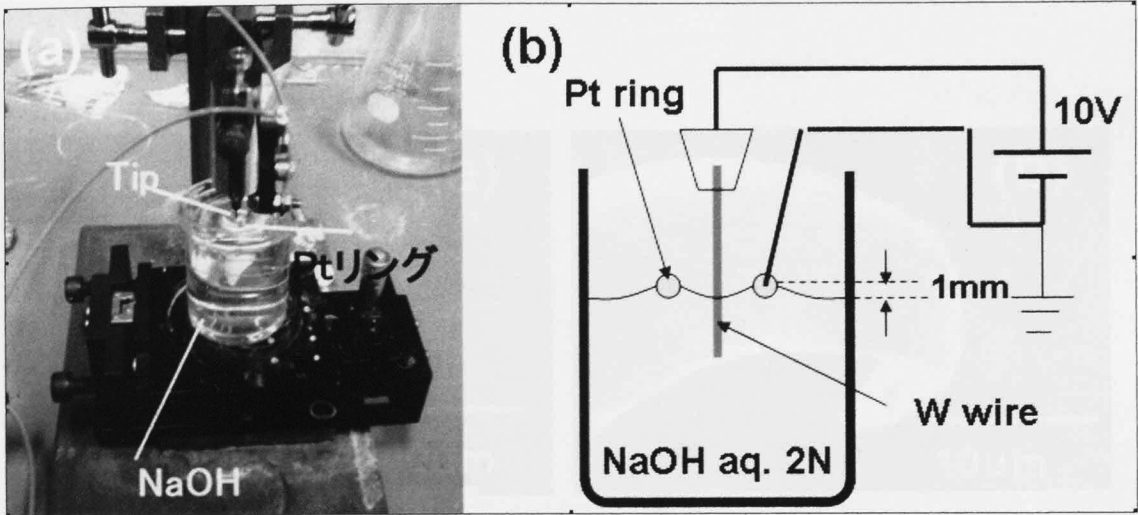


図 2-14 : (a)NaOH 水溶液によるW針作製装置,(b)模式図

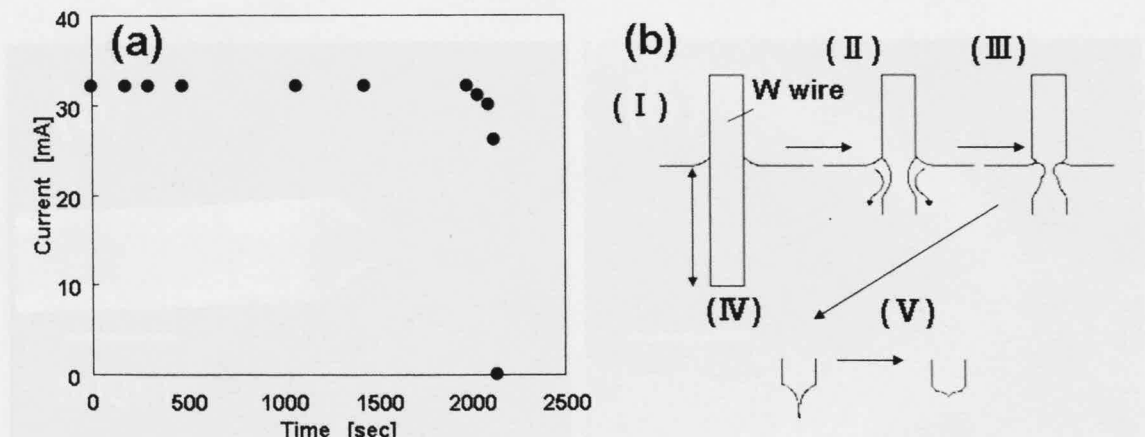


図 2-15 : (a) 電解エッチング中に流れる電流の径時変化,(b) 電解エッチング中のW線の形状変化の模式図

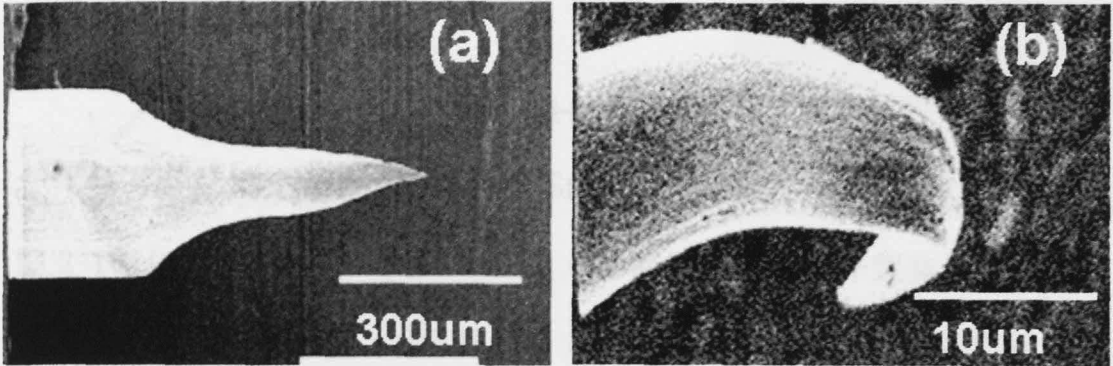


図 2-16 : 作製に失敗したW針先端の SEM 像. (a)先端が何段にもなってしまった針,(b)先端が曲がってしまった針

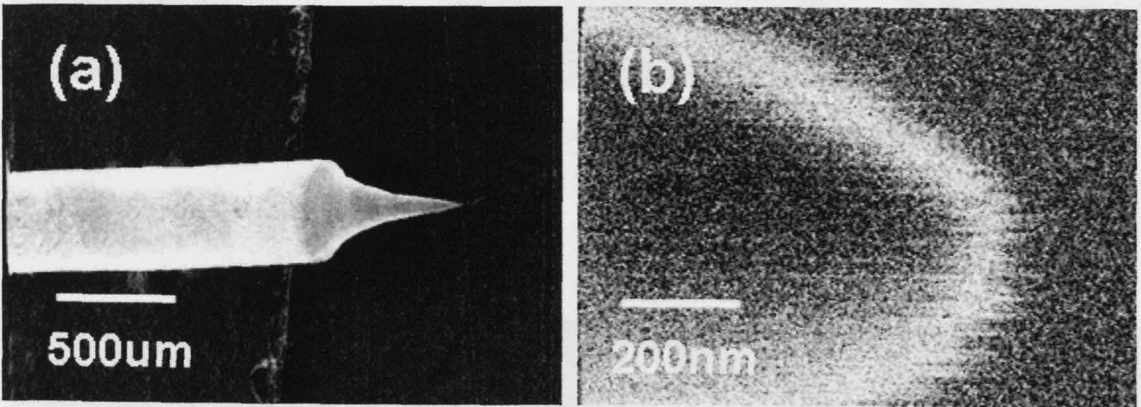


図 2-17 : 正常に作製されたW針先端の SEM 像(a)低倍率,(b)高倍率

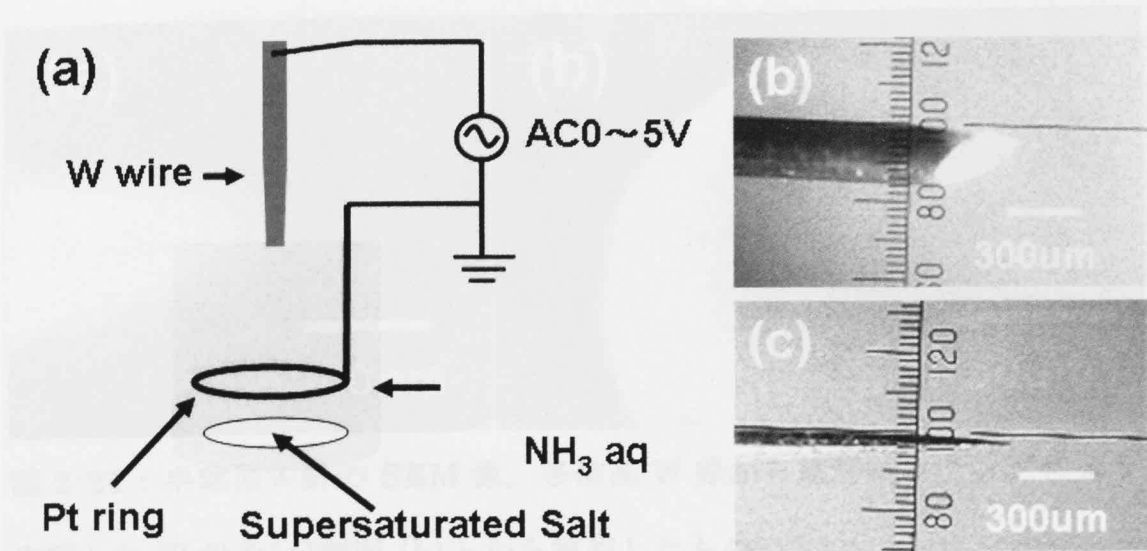


図 2-18: (a)アンモニア水+NaCl 水溶液によるW針作製装置の模式図.

(b)電解エッチング前、(c)電解エッチング後、のW針の光学顕微鏡像

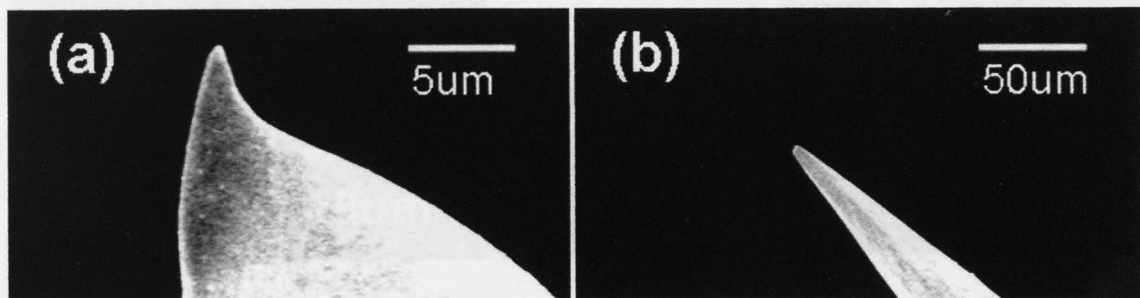


図 2-19 : 作製に失敗したW針先端の SEM 像。(a)先端が曲がってしまった針, (b)先端に削り残しがある針

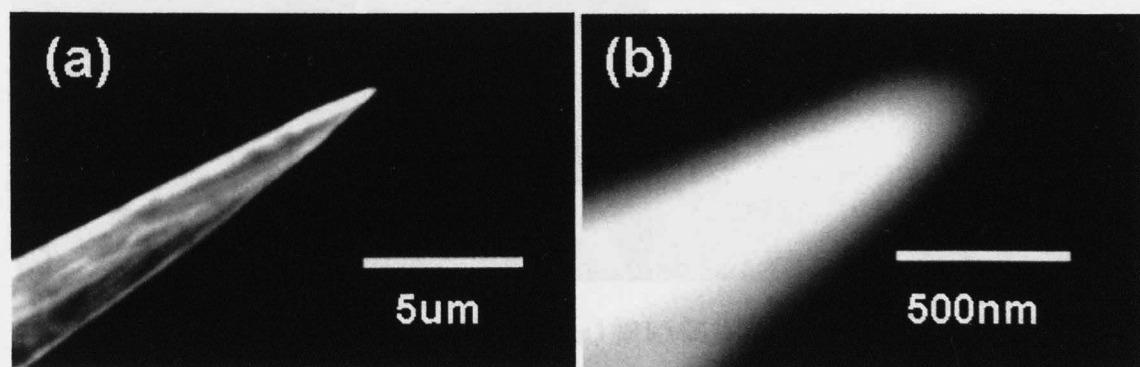


図 2-20 : 鋭い先端をもったW針 SEM 像(a)低倍率,(b)高倍率

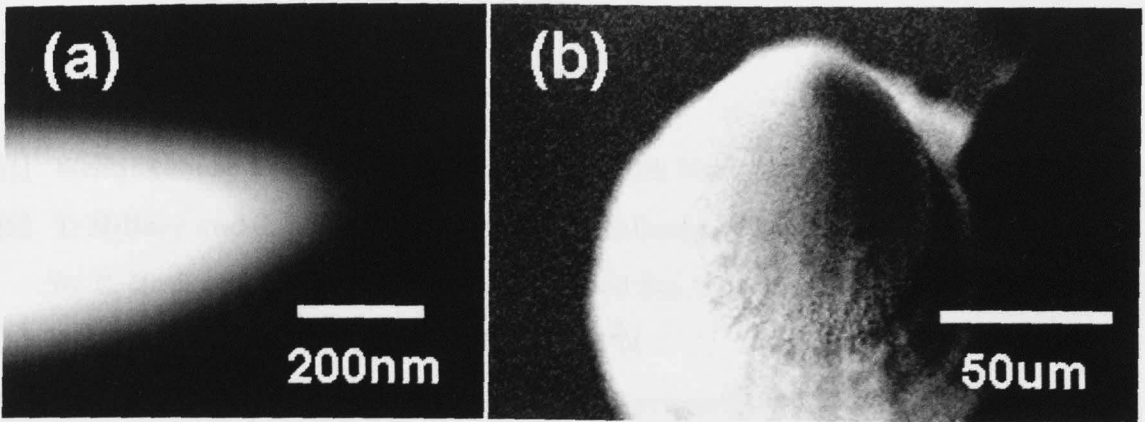


図 2-21 : 半球型 W 針の SEM 像。多結晶 W 線から電解エッチングにより作製した W 針を(a)側面,(b)上から観察したもの

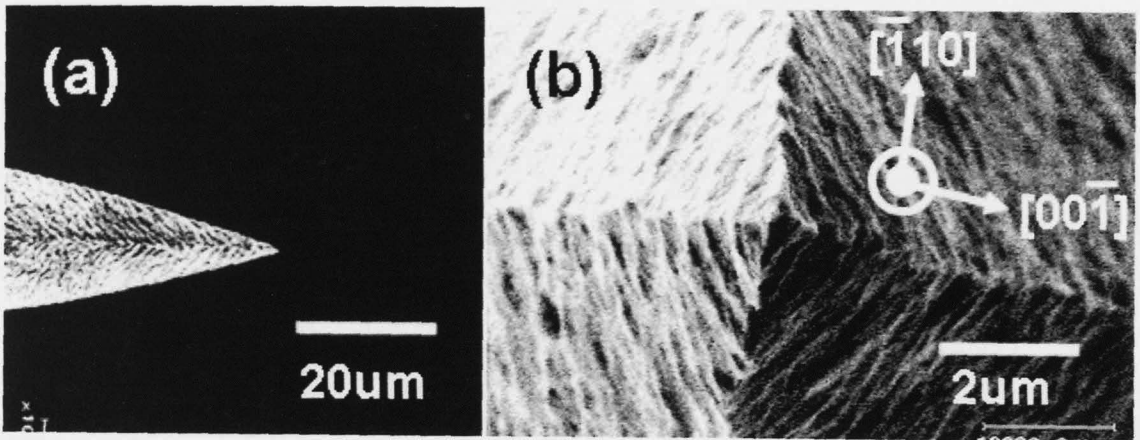


図 2-22 : 四角錐型 W 針の SEM 像。単結晶 W 線から電解エッチングにより作製した W 針を(a)側面,(b)上から観察したもの。

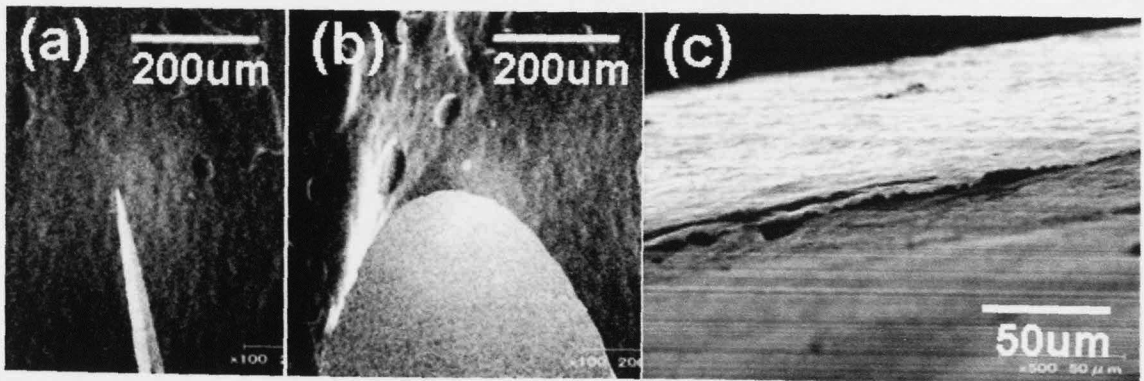


図 2-23 : 扁平型 W 針の SEM 像。(a)細い側面方向から観察,(b)広い側面から観察,(c)針軸上端方向から観察,した SEM 像。

第 2 章 参考文献

- [1] Westinghouse Metallfaden-Glühlampenfabrik No. 41247 (1906)
- [2] T. Millner and J. Neugebauer, 'In the metallurgy of doped/non-sag tungsten' ed. by E. Pink and L. Bartha, Elsevier Applied Sci., London, (1989) 1-13
- [3] J. A. Moore, G. E. C. Journal, **25** (1958) 174
- [4] L. Reimer, Scanning electron microscopy, Springer 1999
- [5] B. D. Cullity, Element of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing
- [6] Ex. E. W. Müller, Z. Physik **136** (1951) 131

第 3 章 マイクロビーム X 線による W 針先端の評価

Fe/W 針先端のスピン偏極度は、下地となる W 針先端の原子配列、電子状態と相関関係がある。そこで、まず W 針先端のバルクでの結晶構造を調べるために X 線を用いた。W 針先端はとても鋭く微小である。その先端の結晶構造を調べるためマイクロビーム X 線を用いた。

マイクロビーム用のガラスキャピラリーの作製および評価は『Fabrication of tapered glass capillary for micro X-ray beam』というテーマで、学習院版 COE プロジェクトとアメリカ合衆国の Lehigh University International Materials Institutes for New Functionality in Glass の支援の下、Lehigh University で行った。

本章の目的は、マイクロビーム X 線の作製に用いるガラスキャピラリーとして、最も適した形状のパラボラキャピラリーを作製すること、さらにマイクロビーム X 線の使用し第 2 章で作製した 3 種類の W 針先端の結晶構造を調べることである。

3.1 マイクロビーム X 線

マイクロビーム X 線とは、その名の通りビーム径がマイクロオーダー以下の X 線である。X 線回折実験に用いられているマイクロビーム X 線は、ビーム径が 100 μm 以下、ビーム強度がガラスキャピラリーを用いない場合より 10~100 倍程度強く、発散角がおおよそ 0.3° 以下である。

マイクロビーム X 線の作製には様々な装置が用いられている。回折格子を用いて作製する方法、K β ミラーと呼ばれる反射型レンズを用いる方法がある。これらの方法は装置がマイクロビーム専用となり大掛かりである。それらに比べてガラスキャピラリーを用いる方法は、ガラスキャピラリー内を通すだけで手軽にマイクロビーム X 線を作製できる。

ガラスキャピラリーは小さな内径をもったガラス管である。X 線回折実験では、様々な形状のガラスキャピラリーが用いられている。

3.1.1 ガラスキャピラリーの光学

ストレート形状のストレートキャピラリー^{[1][2]}やテーパの付いたテーパキャピラリー^{[3][4][5][6][7]}は、X線強度の減衰を抑えてX線を通過させるためのビームパスや、管球型X線やシンクロトロンX線の集光に用いられてきた。どちらの用途でもガラスキャピラリー内でのX線の全反射を利用している。ストレートキャピラリーを用いた場合、X線強度はストレートキャピラリー内で軸方向のどの領域でも同じである。X線全反射角以内でテーパをつけたテーパキャピラリーの場合、入口から入ったX線はガラスキャピラリー内で全反射を繰り返し出口に集中する。X線の面積あたりの強度は入口と出口の面積比 $(r_{entrance})^2 / (r_{exit})^2$ だけ強くなる。

パラボラキャピラリー^[8]はテーパキャピラリーの種類である。パラボラ形状は焦点を持つ。完全に平行なX線をパラボラキャピラリーに入射すると、全てのX線は焦点に集光する。

本研究では、パラボラキャピラリーの作製を行った。さらに、パラボラキャピラリーを用いてW針先端のX線回折実験を行った。

3.1.2 ガラスの全反射条件

本研究ではボロシリカガラス(日本での商標パイレックスガラス)製のガラスキャピラリーを用いた。物質表面での光の全反射角 θ_c は光子のエネルギーをEとして(3.1)式^[9]、

$$\theta_c = \frac{n^{1/2}}{E} \frac{eh}{\sqrt{\pi m}} \quad (3.1)$$

とかける。ここで n は物質の電子密度、 e 、 m と h はそれぞれ素電荷、電子質量およびプランク定数である。図3-1(a)にボロシリカガラスの臨界角のエネルギー特性を示した。X線エネルギーを5keVから25keVに変えたとき、ボロシリカガラスにおける臨界角は 0.39° から 0.078° に変わる。図1(b)に各X線エネルギーにおけるX線入射角とボロシリカガラスの反射率の関係を示した。パラボラキャピラリーを作製するにあたり、この全反射条件を満たしていなければならない。

3.2 作製したパラボラキャピラリーの全反射条件

パラボラキャピラリーの作製に関しては付録 A に示した。本研究では内径の異なる 2 本のパラボラキャピラリーを作製した。これより、作製したパラボラキャピラリーがガラスの全反射条件を満たすか説明する。表 3-1 に内径 $25\ \mu\text{m}$ と $100\ \mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーのパラメータを示した。まず作製したパラボラキャピラリーが全反射条件を満たすかどうか説明する。

X 線 $\text{CuK}\alpha$ (8.04keV) を用いた場合のボロシリカガラス全反射角は図 3-1(a) より

$$\theta_c = 0.2^\circ = 3.5 \times 10^{-3} \text{ rad} \quad (3.2)$$

パラボラキャピラリーのパラボラ方程式は

$$z = kr^2 + a \quad (3.3)$$

である。z, k, r と a はそれぞれキャピラリー軸の位置、キャピラリーの内径、パラボラ係数と定数である。この場合、パラボラキャピラリーの位置における傾きは

$$\frac{dz}{dr} = 2kr \quad (3.4)$$

とかける。この傾きが大きいのはパラボラキャピラリーの出口である。そこで、作製したパラボラキャピラリーが(3.2)式の全反射角を満たすには

$$2kr_{\text{exit}} > \frac{1}{3.5 \times 10^{-3} \text{ rad}} \quad (3.5)$$

より

$$k > \frac{286}{2r_{\text{exit}}} \quad (3.6)$$

を満たせばよい。表 3-1 に示したとおり、作製したパラボラキャピラリーは(3.6)式を満たしていた。

パラボラキャピラリーの焦点が、キャピラリー出口より外側にあり、X 線がキャピラリー内を理想的に全反射すると、パラボラキャピラリーのゲイン(収束度)はキャピラリー入口と出口の面積比で決まり、

$$\text{Gain} = \frac{2\pi r_{\text{entrance}}^2}{2\pi r_{\text{exit}}^2} = \frac{r_{\text{entrance}}^2}{r_{\text{exit}}^2} \quad (3.7)$$

とかける。本研究で作製した2本のパラボラキャピラリーのゲインの理論値は、10倍程度と非常に高かった。すなわち強度10倍のX線源を準備することと同じ意味を持つ。

作製した2本のパラボラキャピラリーは、その出口からそれぞれ10.0mmと11.8mmの位置に焦点を持つ。そこで観察したい試料を焦点位置に置くことで、さらに高光度のX線を集光の効果により得ることができると考えられる。

3.3 X線によるパラボラキャピラリーの評価

本節では、作製したパラボラキャピラリーのゲインおよび焦点の測定に関して述べる。

3.3.1 実験および手順

図3-2に実験装置の模式図を示した。実験室系軸も図中に示した。本研究では管球型X線発生装置を用いた。ターゲットはCuを用いた。加速電圧は12kV、電流は用いるキャピラリーに応じて選択した。 $\phi 1\text{mm}$ のピンホールスリットを通った後、X線はキャピラリーに入射する。ガラスキャピラリーは2軸回転ステージとy軸ステージ上に取り付けた。これらを用いてガラスキャピラリーのアライメントを行った。W板の端を鋭く磨きナイフエッジの形状にしz-yステージ上に取り付けた。このWのナイフエッジはガラスキャピラリーを抜けたX線強度のプロファイルを取るために用いた。X線検出器には、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対応する $8.04\pm 0.40\text{keV}$ のみのX線をカウントするシンチレーションカウンターを用いた。

3.3.2 ナイフエッジスキャンによるX線強度の測定

図3-3(a)に内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ 、長さ160mmのストレートキャピラリー(b)内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーのナイフエッジスキャンの結果を示した。X線加速電圧12kV、電流16mAで行った。キャピラリーを抜けるX線強度が最も強くなるようにアライメント調整を行った。ナイフエッジスキャンは

2um/step でストレートキャピラリーの出口から 1mm の位置で行った。(a)の結果、ストレートキャピラリーからのビーム径は 32um で、出口での内径に比べて 1.3 倍大きかった。ストレートキャピラリーを抜ける X 線強度は 2500counts/sec であった。

管球型 X 線源からは発散角をもって X 線が発生する。ゆえにストレートキャピラリーから抜けた X 線の発散角は、全反射角と一致すると推測できる。

(b)の結果、パラボラキャピラリーからのビーム径は 16um で、抜けた X 線強度は 1100counts/sec であった。このパラボラキャピラリーの出口での内径は表 1 より 7.4um であった。よって、パラボラキャピラリーから抜ける X 線はストレートキャピラリーから抜ける X 線に比べて発散角が大きいことが推測できる。

更に詳しく調べるために、4 種類のガラスキャピラリーのナイフエッジスキャンを行った。長さ 160mm 内径 $\phi_{in}25um$ と $\phi_{in}100um$ のストレートキャピラリー、表 3-1 に示した内径 $\phi_{in}25um$ と $\phi_{in}100um$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーを用いた。X 線の発散角を測定するために、キャピラリー出口から 2mm おきにナイフエッジスキャンを行った。

図 3-4(a)にストレートキャピラリーの出口からの距離とビーム径の関係を示した。それぞれ内径 $\phi_{in}25um$ (●)と $\phi_{in}100um$ (○)のストレートキャピラリーの結果に対応する。グラフの傾きが発散角[rad]、切片が出口の内径を示す。内径 $\phi_{in}25um$ のストレートキャピラリーの発散角は $6.0 \times 10^{-3}rad$ で、出口の内径が 25.2um であった。また、内径 $\phi_{in}100um$ のストレートキャピラリーの発散角は $3.7 \times 10^{-3}rad$ で、出口の内径が 95.5um であった。どちらのストレートキャピラリーとも、その発散角は全反射角と一致した。

図 3-4(b)にパラボラキャピラリーの出口からの距離とビーム径の関係を示した。それぞれ内径 $\phi_{in}25um$ (●)と $\phi_{in}100um$ (○)のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーの結果である。内径 $\phi_{in}25um$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーの発散角は $9.5 \times 10^{-3}rad$ で、出口の内径が 5.0um であった。また、内径 $\phi_{in}100um$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーの発散角は $11.4 \times 10^{-3}rad$ で、出口の内径が 26.5um であった。ナイフエッジスキャンにより測定したキャピラリー出口での内径は、表 3-1 に示した内径の測定の結果と一致した。

パラボラキャピラリーの場合、抜ける X 線の発散角は全反射角とパラボラキャピラリー出口の傾きの足し算であった。この様にして、パラボラキャピラリーのほうがストレートキャピラリーに比べ、発散角が大きいことがわかった。

パラボラキャピラリーを抜ける X 線のゲイン(集束度)について測定した。ゲインはナイフエッジが X 線を蔽っていない状態、つまりキャピラリーを抜ける全 X 線強度を測定することで調べることができる。比較のために 200 μm ピンホールスリットで同様の実験を行った。このとき X 線強度は 16500counts/sec であった。ピンホールスリットを用いた場合のゲインを 1 とする。表 3-2 にそれぞれのガラスキャピラリーでの X 線強度とゲインのまとめを示した。4 種類のガラスキャピラリーの結果とピンホールスリットによる結果とを比較した。用いた X 線源の出力強度および、全てのガラスキャピラリーは出口の内径の大きさが異なる。そこで用いた X 線源の出力とガラスキャピラリーの出口の面積を用い、規格化してゲインを求めた。

内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーのゲインはそれぞれ 1.26 と 1.50 であった。ストレートキャピラリー場合でも、X 線源から発生した X 線自体が発散しているとゲインが少し上がる。

内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーのゲインはそれぞれ 6.4 と 4.4 であった。この値は、計算的に求めた表 3-1 の値より小さい。この原因としては、ボロシリカガラスの反射率が図 3-1 に示したように、完全な全反射を示す 1.0 ではないこと、X 線源からの X 線自体の発散角が存在するため全ての X 線が全反射条件を満たしているわけではないことがあげられる。計算値より劣るが、パラボラキャピラリーを用い、高強度のマイクロビーム X 線を得ることができた。

ナイフエッジスキャンによる X 線強度プロファイルを、Gaussian 関数でフィッティングすることで、パラボラキャピラリーの焦点を確かめようとした。しかしながら、本研究ではその焦点は見つけることができなかった。パラボラキャピラリーは、軸方向から平行に入射した X 線のみ集光する。そのため、この原因も X 線の発散角が原因である。

3.4 マイクロビーム X 線による W 針先端の観察

作製したパラボラキャピラリーを用い、高強度のマイクロビーム X 線を作製できた。このマイクロビーム X 線を用い、半球型 W 針と四角錐型 W 針先端の結晶構造解析を行った。W 針先端は鋭く微小である。その先端の結晶構造解析にはマイクロビーム X 線を用いた円筒型 X 線ラウエ法が有効である。

3.4.1 実験および手順

2.5 節において円筒型 X 線ラウエ法とその実験装置について簡単に述べた。装置にキャピラリーを取り付けられるように改造した。図 3-5 に本研究で用いた、円筒型 X 線ラウエ法の(a)装置図(b)~(d)模式図を示した。ターゲットが W の管球型 X 線源を用いた。加速電圧は 40kV, 20mA を用いた。φ2mm コリメータを用い、X 線の発散角が 4° 以内になるようにした。さらに φ1mm ピンホールスリットを通った後、X 線はパラボラキャピラリーに入射し、出口へ集光される。試料である W 針は X,Y,Z ステージ上に取り付けた 4 軸ゴニオメータにセットし、パラボラキャピラリーの出口から 1mm 以内に、先端のみに X 線が照射されるようにした。パラボラキャピラリーは出口内径が φ5.0um と φ26.5um のものを必要に応じて使い分けた。X 線ラウエ法には透過型ラウエ法と背面反射型ラウエ法がある。パラボラキャピラリーを使用したこの円筒型 X 線装置も、IP を試料を中心に 65mm の位置に円筒型に配置したので、この 2 つの手法が一度に測定できる。

3.4.2 円筒型 X 線ラウエ法による結晶構造解析

1.4.5 でも X 線ラウエ法を用いたが、そこではラウエ像の変化を観察するだけであった。X 線ラウエ法で得られるラウエスポットはラウエの回折条件 $Q=K$ を満たしたスポットである。この場合散乱ベクトル Q は波長によって決まり、逆格子ベクトル K は結晶面の向きで決まる。つまり白色 X 線を用いた場合、全ての結晶面が必ずどこかにスポットを成す。X 線ラウエ法ではスポットをなしている X 線の波長がわからないので散乱ベクトルがわからない。さらに X 線の入射する結晶面がわからない場合、スポットを 3 点以上検出し、解析的に結晶方位を計算しなければならない。

X 線ラウエ法による、これよりラウエスポットの解析方法を述べる。平面にセットされたフィルム上に写されたラウエスポットの解析方法についてはよく知られている^[10]。それを円筒座標系に変換する方法についてはこれまであまり記述がないため、ここで述べる。X 線ラウエ法では背面反射型と透過型とで解析方法が異なる。図 3-6 に(a)背面反射型、(b)透過型実験配置とそれぞれの軸の関係を示した。

まず背面反射型について説明する。まず、X線源を点A、試料を点Cとした。X線軸と反射面側のIPとの交点を原点Oとして、水平方向にx軸、垂直方向にy軸とした。試料の反射面の法線とx-y平面の交点を点Nとし、Nよりy軸に法線をおろしy軸との交点を点Fとした。得られたラウエスポットをS'とし、それをx-y平面に投影したものを点Sとした。そこで、∠NCFをδ、∠ACFをγとすると、円筒上のラウエスポットをx-y平面に投影した点S(x,y)は(3.8),(3.9)式のようにかける。

$$x = OC \cdot 2 \cdot \tan^{-1} \left[\frac{\tan \delta}{\sin \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{\tan \delta}{\gamma} \right) \right\}} \right] \cdot \cos \left\{ \tan \left(\frac{\tan \delta}{\gamma} \right) \right\} \quad (3.8)$$

$$y = OC \cdot 2 \cdot \tan^{-1} \left[\frac{\tan \delta}{\sin \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{\tan \delta}{\gamma} \right) \right\}} \right] \cdot \sin \left\{ \tan \left(\frac{\tan \delta}{\gamma} \right) \right\} \quad (3.9)$$

同様に透過型について説明する。X線源を点A、試料を点Cとした。X線軸と透過側のIPとの交点を原点Oとして、水平方向にx軸、垂直方向にy軸とした。X線軸と反射面側のIPとの交点を原点Oとして、水平方向にx'軸、垂直方向にy'軸とした。試料の反射面の法線とx'-y'平面の交点を点Nとし、Nよりy'軸に法線をおろしy'軸との交点を点Fとした。得られたラウエスポットをS'とし、それをx-y平面に投影したものを点Sとした。そこで、∠NCFをδ、∠ACNをφとすると、円筒上のラウエスポットをx-y平面に投影した点S(x,y)は(3.10),(3.11)式のようにかける。

$$x = \frac{OC \cdot \phi \sin 2\delta}{1 - 2\phi \cos^2 \delta} \quad (3.10)$$

$$y = \frac{2OC \cdot \phi \cos \phi \cos^2 \delta}{1 - 2\phi \cos^2 \delta} \quad (3.11)$$

背面反射型ではδ, γ、透過型ではδ, φは、試料の反射面の法線ベクトルを示している。よって、背面反射型における(3.8)(3.9)式、透過型における(3.10)(3.11)式より、ラウエスポットS(x,y)を調べることで、その結晶面の実空間での方向を調べることが出来る。そこで、ラウエスポットS(x,y)から背面反射型ではδ, γ、透過型ではδ, φを見積もるチャートを作製した。図3-7に(a)背面反射型,(b)透過型のチャートを示した。

このチャートを用い、それぞれの結晶面の方向を求めることができる。しかしながら、まだその結晶面の面指数は決まらない。そこで先述のとおり、3つ以上のラウエスポットから同様に結晶面の方向を求める。さらにそれぞれの内積の関係から結晶面方向の成す角を計算する。この内積の関係から、面指数としてありえる組み合わせを探し出す。結晶方位は3次元であるので、3つのラウエスポットがあれば探し出すことができる。

この様な手順を踏まえて、マイクロビーム X 線を用いた円筒型ラウエ法により W 針先端の結晶方位を求める。

3.5 マイクロビーム X 線円筒型ラウエ法による

W 針先端の観察

マイクロビーム X 線円筒型ラウエ法により 2 章で作製した 3 種類の W 針先端の観察を行った。

3.5.1 半球型 W 針先端の観察

図 3-8 に半球型 W 針先端のラウエ像を示した。図 3-8(a)は出口径が 26.5 μm のパラボラキャピラリーを用い、露光時間 2 時間でのラウエ像である。回折強度が非常に弱いので反射側には回折線を得られず、透過側のみ回折線が得られた。このパラボラキャピラリーを用いた場合、W 針先端の位置での X 線ビーム径は 26.5 μm ~50 μm である。ラウエスポットではなくデバイリングとして観察されたことから、多結晶 W 線から作製した半球型 W 針先端はその領域で多結晶であることがわかった。また、連続 X 線を用いていることから、このデバイリングは回折強度の強い面からの回折線であることがわかった。さらにデバイリング内に濃淡が観察され、第 2 章での多結晶 W 線の X 線デバイリング観察の結果と一致した。つまり、W 針先端は多結晶 W 線と同方向に配向しており、その濃淡の位置から W 針軸方向に $\langle 110 \rangle$ で配向していることがわかった。図 3-8 中に透過型の座標軸を示した。y 軸にセットした W 線軸と $\langle 110 \rangle$ は 3° 傾いていた。

さらに半球型 W 針先端を調べるために、出口径が 5.0 μm のパラボラキャピラリーを

用いて同様の実験を行った。図 3-8(b)に露光時間は 2 時間でのラウエ像を示した。今回も透過側のみ回折線が得られ、ここではデバイリングではなくラウエスポットが観察された。3 つ以上のラウエスポットが観察できたので、結晶方位を求めることができる。

図 3-9(a)に、ラウエスポットと透過型チャートと比較したものを示した。回折強度の強いラウエスポットを 4 つ選びそれぞれ A~D とした。それぞれの結晶面の方向を求めることができ、さらにそれぞれの面の成す角から面方位を決定した。図 3-9(b)ラウエスポット A~D の結晶面を、A(001),B(01-2),C(1-11),D(011) とそれぞれ示した。これらのスポットから W 針軸に最も近い<110>を計算した結果、W 針軸と[110]は 5° ずれていた。

図 3-10(a)A,(b)B,(c)C,(d)D に、回折強度の強い A~D のそれぞれラウエスポットを拡大したものを示した。一つに見えたラウエスポットは、実は(a)3 つ,(b)2 つ,(c)4 つ,(d)3 つと、2~4 つのラウエスポットからなっていた。このパラボラキャピラリーを用いた場合、W 針先端の位置で X 線ビーム径は 5.0um~20um であることから、半球型針先端は、その領域で結晶方位±2° の 4 つの結晶粒を含んでいることがわかった。

以上より、半球型 W 針最先端は 20um あたりに 4 つの結晶粒を含み、その結晶方位は W 線の配向に基づき、針軸方向に<110>が向くことがわかった。

3.5.2 四角錐型 W 針先端の観察

図 3-11 に露光時間 2 時間で出口径 26.5um のパラボラキャピラリーをもちいて観察した、四角錐 W 針先端のラウエ像を示した。背面反射側,透過側ともに回折線がラウエスポットとして観察できた。今度は、一つのラウエスポットが一つの結晶粒からなっており、マイクロビーム X 線 26.5um~50um の領域で単結晶であった。これは、第 2 章での単結晶 W 線の X 線デバイリング観察の結果と一致している。ラウエスポットを 4 つ選びそれぞれ A~D とし、半球型 W 針と同様の解析を行った。図 3-11 中に、A~D の結晶面を A(21-1),B(111),C(010),D(110)と、それぞれ示した。さらにこれらのスポットから W 針軸に最も近い<110>を計算したところ、W 針軸と[110]は 1° ずれていた。

以上より、四角錐型 W 針最先端は単結晶であり、その結晶方位は針軸方向に<110>が向くことがわかった。これは、第 2 章での単結晶 W 線の X 線デバイリング観察の結

果と完全に一致していた。

3.5.3 扁平型 W 針先端の観察

図 3-12(a)に露光時間 2 時間で、出口径 5.0um のパラボラキャピラリーで観察した、扁平型 W 針先端の透過側のデバイリングを示した。入射 X 線方向および扁平型 W 針における照射位置を図中に示した。ラウエスポットではなくデバイリングが観察できた。この扁平型 W 針位置では X 線のビーム径は 5.0um~20um であるので、この領域で多結晶であることがわかる。デバイリングは図 2-13 で示した短冊状の W 板から得られたものと全く同じで、内側より{110},{200}であった。扁平型 W 針の配向をデバイリングの濃淡の位置から解析すると、図 3-12 のモデルに示したように、広い側面方向か観て針軸と垂直に<110>配向であった。

3.6 第3章のまとめ

本章では、マイクロビーム X 線の作製に用いるガラスキャピラリーとして、最も適した形状のパラボラキャピラリーを作製すること、さらにマイクロビーム X 線の使用し W 針先端の結晶構造を調べることを目的とした。内径の異なる 2 種類のパラボラキャピラリーを作製し、そのパラボラキャピラリーを用いてマイクロビーム X 線を作製した。実際に X 線を用いてその評価を行った。さらに、マイクロビーム X 線により、第 2 章で作製した 3 種類の先端形状を持つ W 針の結晶構造解析を行った。以下にそのまとめを述べる。

- 2 種類の内径をもつパラボラキャピラリーを作製した(付録 A 参照)。ナイフエッジスキャンにより、内径 25 μm , 100 μm のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーの出口での内径は 5.0 μm , 26.5 μm であった。
- 高強度のマイクロビーム X 線を作製した。内径 25 μm , 100 μm のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーのゲインはキャピラリーを用いなかった場合に対してそれぞれ 6.4 および 4.4 であった。
- マイクロビーム X 線円筒型ラウエ法の実験装置を作製し、反射型、透過型のラウエチャートを作製した。
- マイクロビーム X 線円筒型ラウエ法により W 針先端の観察を行った。半球型 X 線先端はビーム径 5~20 μm 内に 4 つの結晶粒が観察され、それらは結晶方位が $\pm 2^\circ$ 以内で W 線軸方向に $\langle 110 \rangle$ であった。
- 四角錐型針先端は針の先端方向が $\langle 110 \rangle$ で単結晶 W 線の結晶方位と一致した。
- 扁平型 W 針は広い側面方向から観て、針軸と垂直方向に $\langle 110 \rangle$ であった。

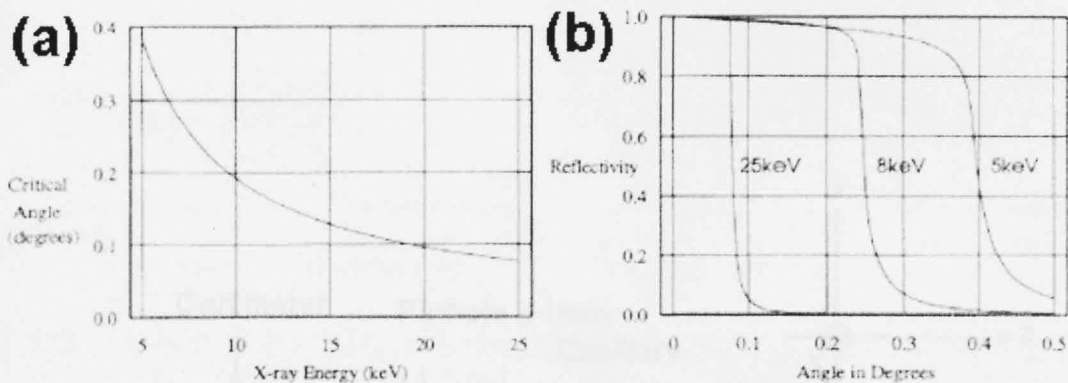


図 3-1 : (a) ボロシリカガラスにおける臨界角のエネルギー特性,(b) X線エネルギー5,8 および 25keV における X線入射角とボロシリカガラスの反射率の関係.

	Distance	r [um] Entrance radius	r [um] Exit radius	Area ratio Gain	k Parabola factor	286/2 × r _{Exit}	Focal position From exit
25um Parabola capillary	30~180	12.5	3.7	11.4	94123	38649	10.0mm
100um Parabola capillary	65~230	50	15.3	10.7	71740	9346	11.8mm

表 3-1 : $\phi_{in}25\mu\text{m}$ と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーのパラメータ。

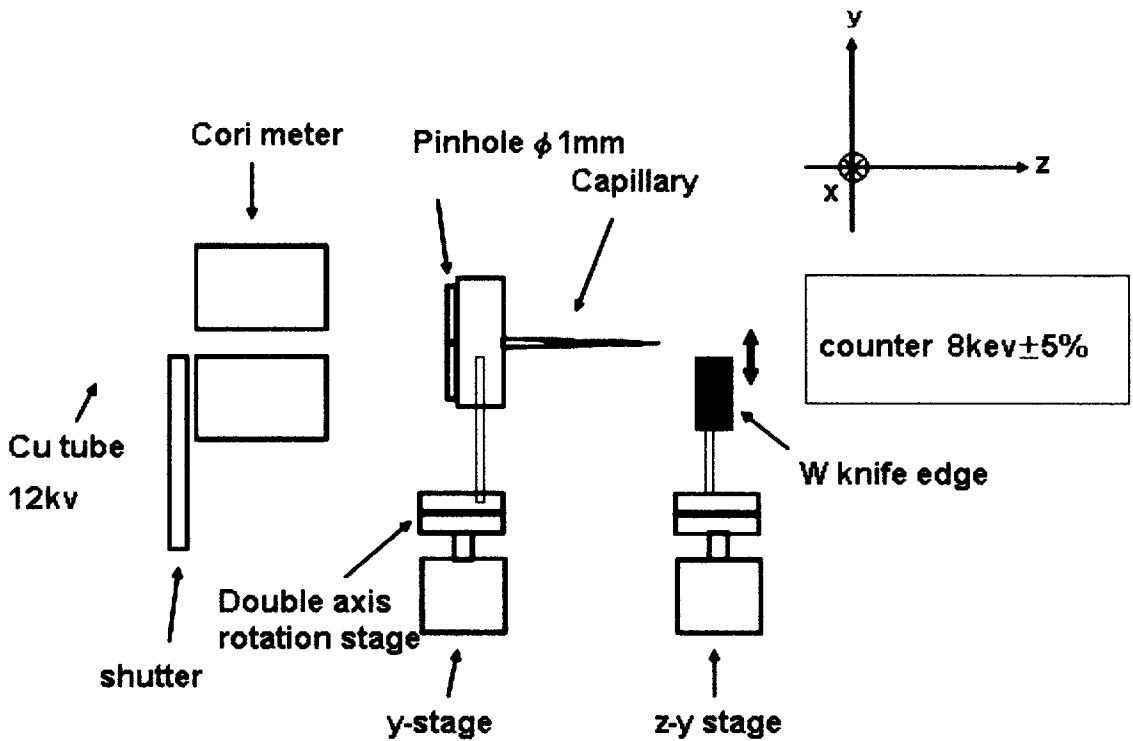


図 3-2 : ガラスキャピラリーの X 線集光特性の評価。ナイフエッジスキャン実験装置の模式図。

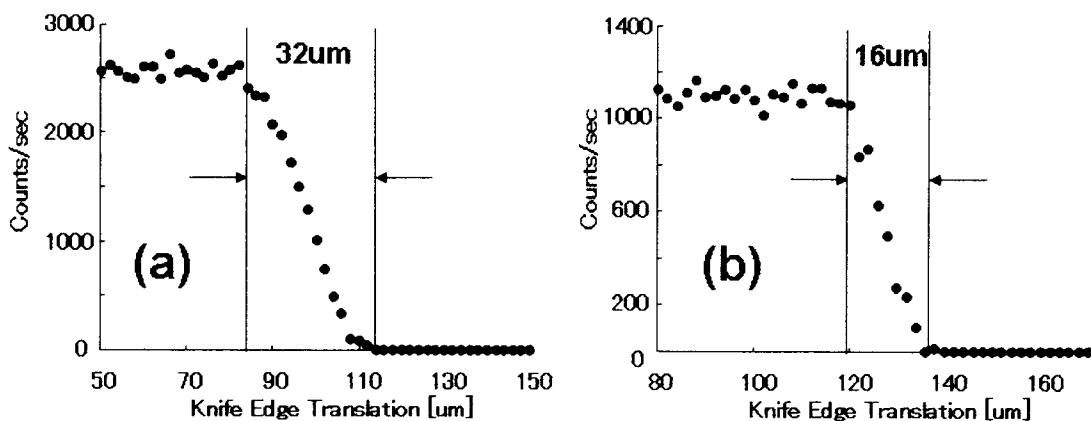


図 3-3 : キャピラリー出口から 1mm の位置でのナイフエッジスキャンの結果. (a) 内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ 、長さ 160mm のストレートキャピラリー, (b) 内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリー.

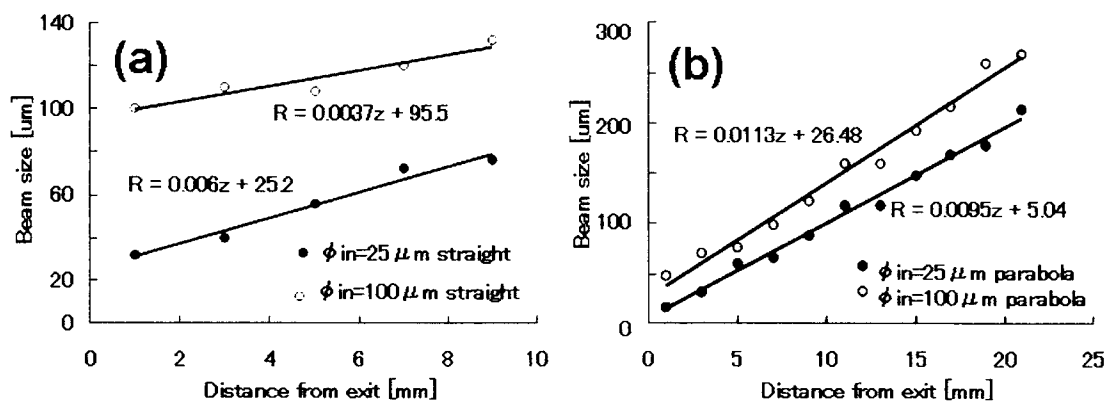


図 3-4 : キャピラリーの出口からの距離とビーム径の関係。(a) 長さ 160mm、内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ (●)と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ (○)のストレートキャピラリー, (b)内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ (●)と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ (○)のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリー.

	Raw intensity	X-ray power	Area of Exit [mm ²]	Normalized intensity	Gain
200um pinhole	16500	12kV2mA	31400	0.525	1
25um straight capillary	2600	12kV16mA	491	0.662	1.3
100um straight capillary	6200	12kV2mA	7850	0.789	1.5
25um parabola capillary	1160	12kV16mA	43	3.37	6.4
100um parabola capillary	1700	12kV2mA	735	2.31	4.4

表 3-2 : ガラスキャピラリーの X 線強度とゲインのまとめ

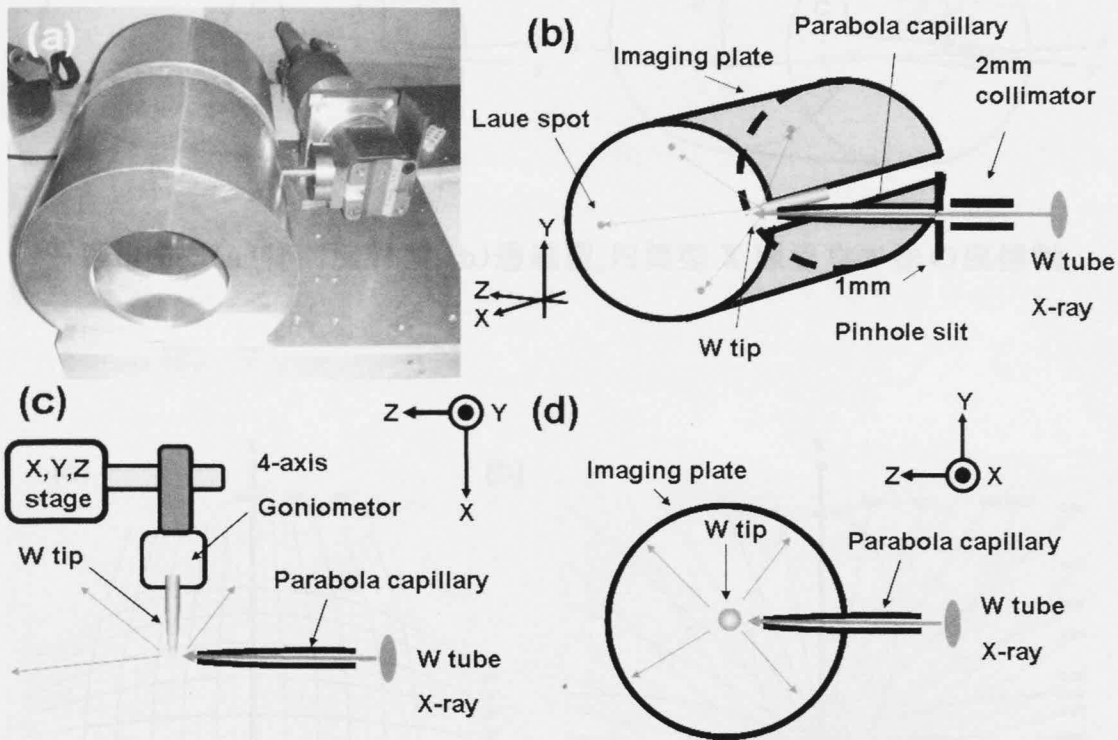


図 3-5 : 新たに作製した円筒型 X 線ラウエ装置,(a)模式図(b)装置図

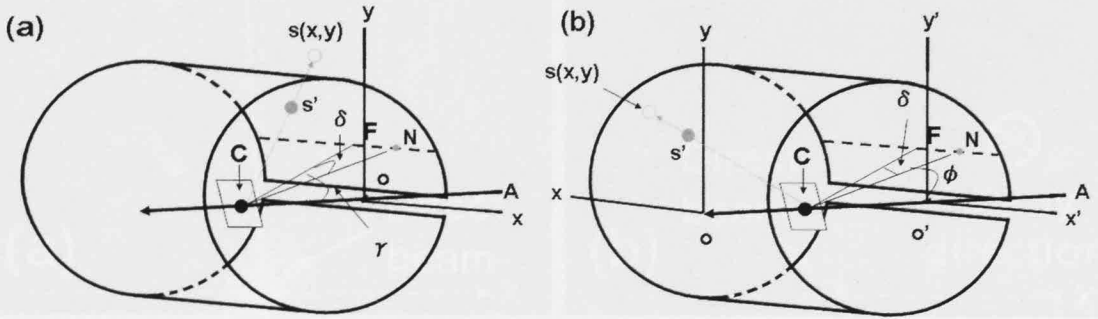


図 3-6 : (a)背面反射型,(b)透過型,円筒型 X 線ラウエ法の座標軸

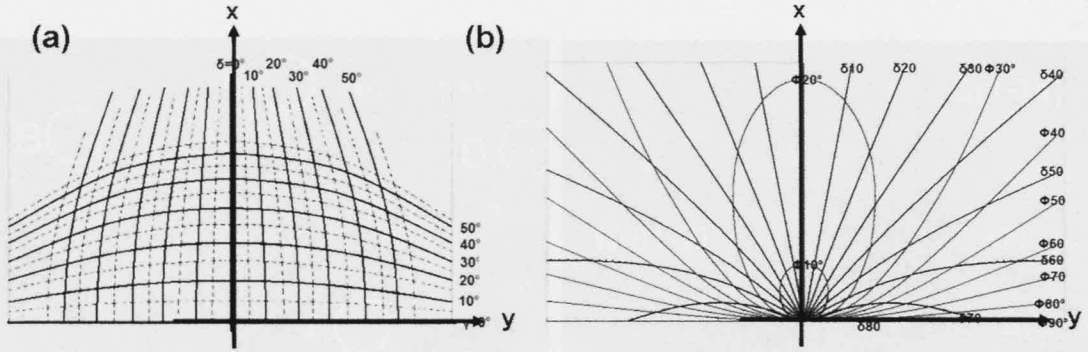


図 3-7 : (a)背面反射型チャート. ラウエスポット $s(x,y)$ より δ, γ を見積もることができる. (b)透過型チャート. ラウエスポット $s(x,y)$ より δ, ϕ を見積もることができる.

図 3-8 透過型ラウエ法より、図 3-9 のように、図 3-8 のような装置で、図 3-7 (a) のようなチャートと透過型チャートとの比較、(b) 解析より求めたラウエスポット A~D の位置 A(001), B(01-2), C(1-11), D(011)

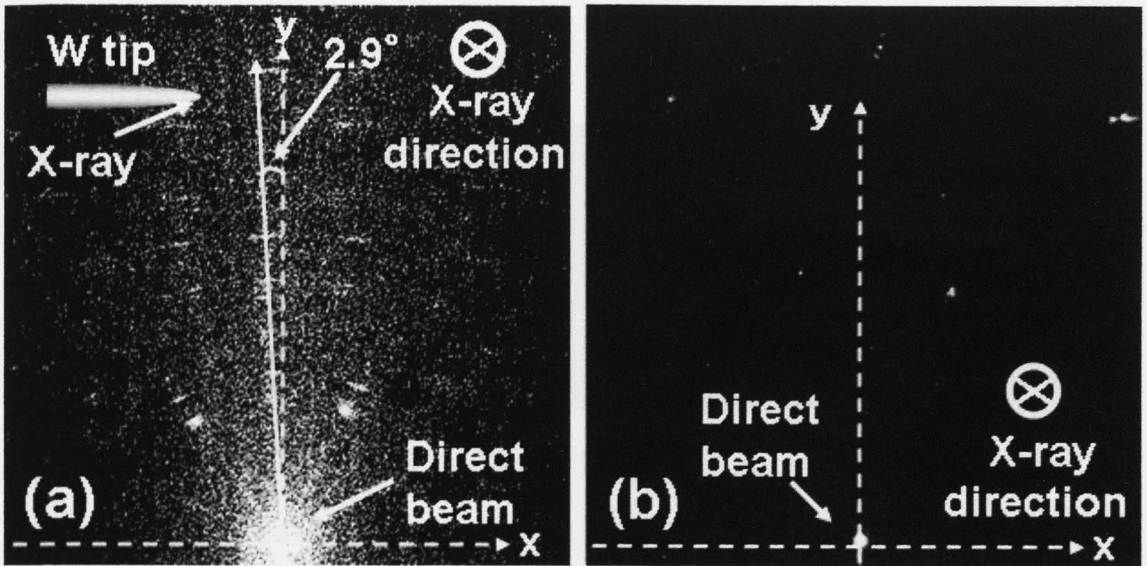


図 3-8 : マイクロビーム X 線円筒型ラウエ法による半球型 W 針先端の透過側ラウエ像。(a) 出口径 26.5 μm のパラボラキャピラリー, (b) 出口径 5.0 μm のパラボラキャピラリー, を使用したラウエ像。

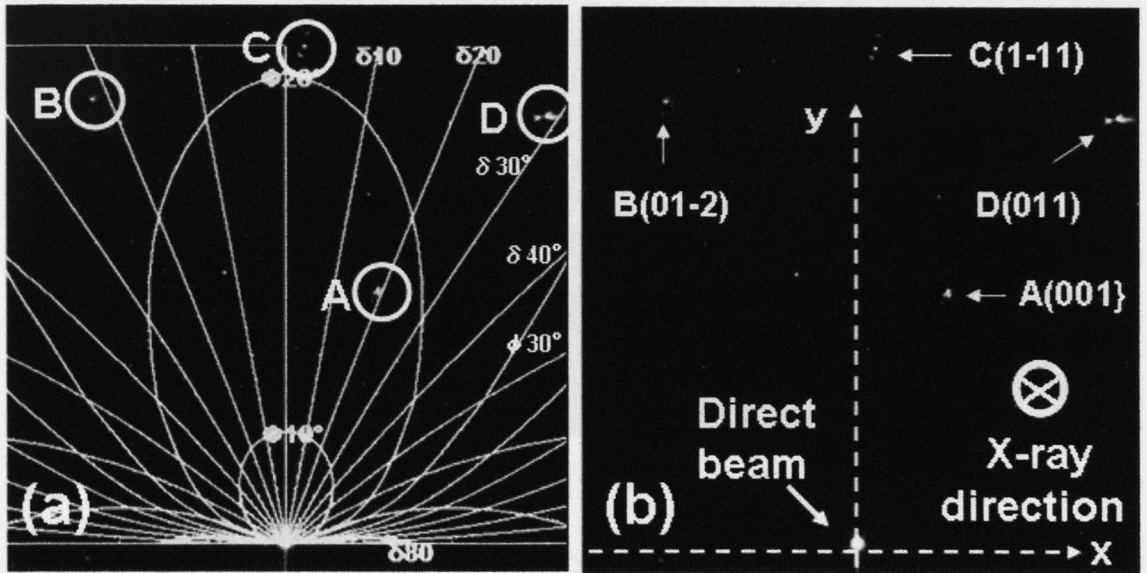


図 3-9 : 図 3-8 透過側ラウエ像より、回折強度の強い 4 つのラウエスポットをそれぞれ A~D とした。(a) ラウエスポットと透過型チャートの比較。(b) 解析より求めたラウエスポット A~D の結晶面。A(001), B(01-2), C(1-11), D(011)。

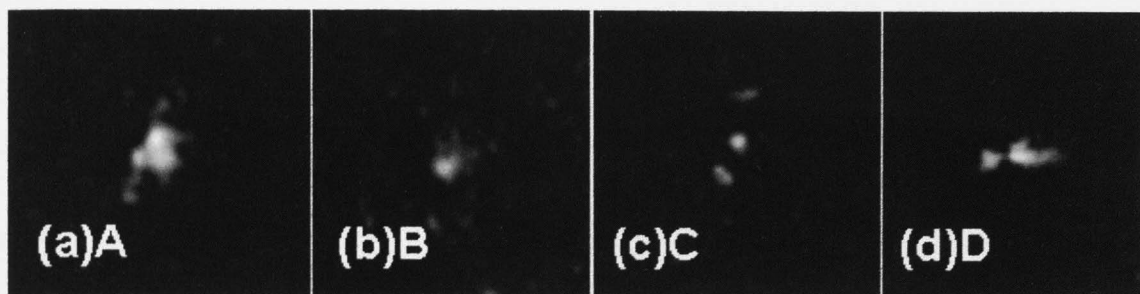


図 3-10 : A~D それぞれのラウエスポットを拡大したもの.
 (a)A,(b)B,(c)C,(d)D

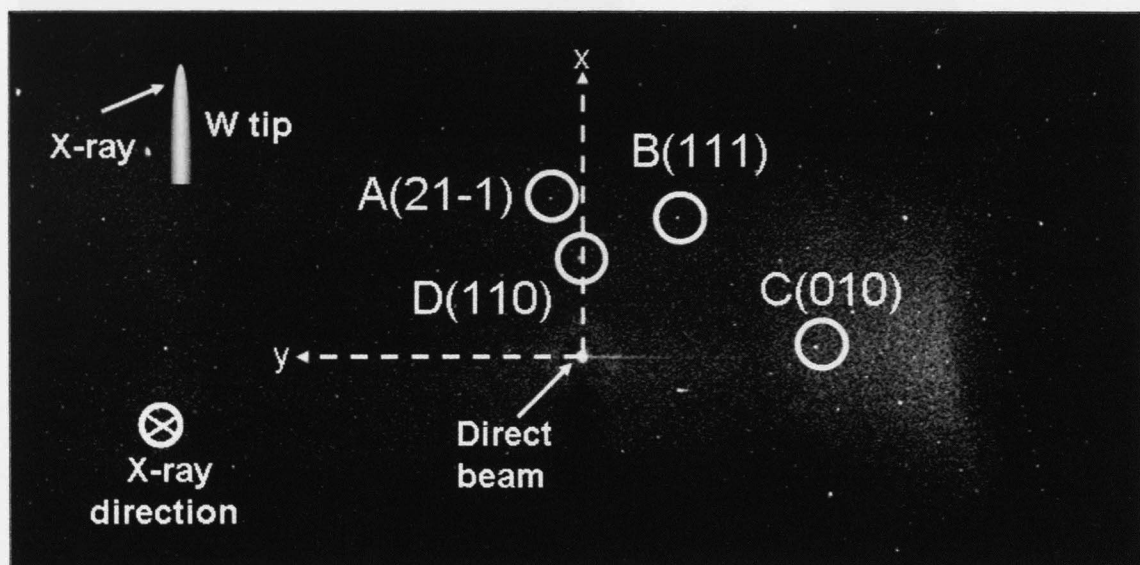


図 3-11 : マイクロビーム X 線円筒型ラウエ法を用いた多角形型 W 針先端のラウエ像. ラウエスポット A~D の結晶面は解析より A(21-1)、B(111)、C(010)、D(110)と求めた.

[1] Jentsch and Wilkens, *J Tech Phys*, 13 (1974) 106

[2] P.A. Hirsch, *J. M. Keller, Proc. 1974 Int. Conf. Electron Microscopy*

[3] H. B. Kraut, *Proc Acad Sci Amsterdam*, 44 (1973) 26

[4] H. A. Stark, Z. Kalman, A. Jentsch and H. Lehmann, *Appl. Phys.*, 17 (1986) 3176

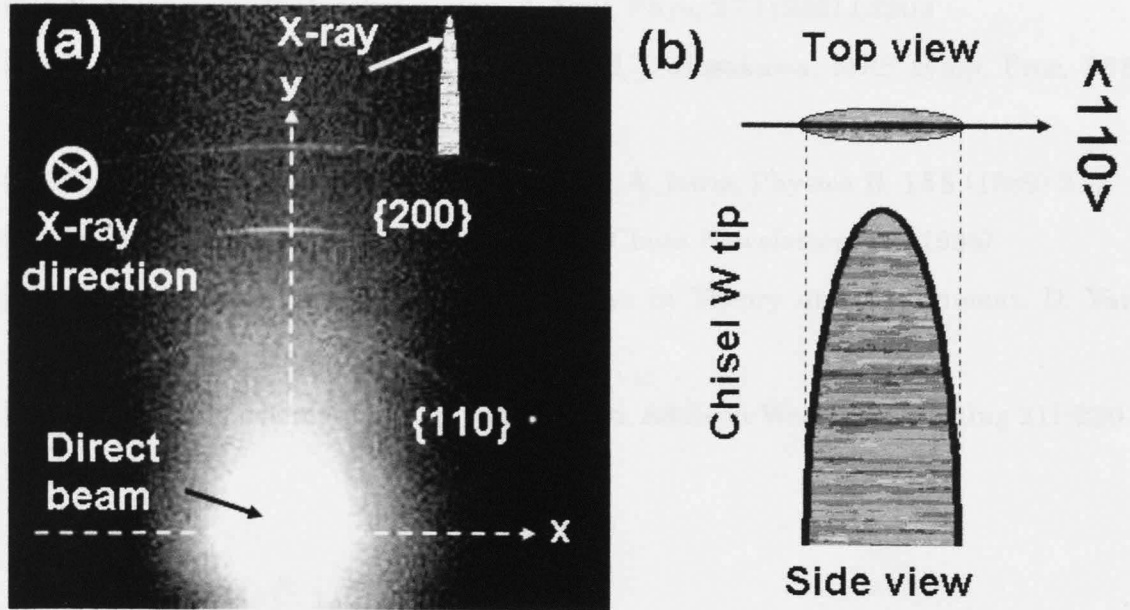


図 3-12 : (a)扁平型 W 針先端のデバイリング,(b)扁平型 W 針のモデル

第 3 章 参考文献

- [1] Jentzsch and Nähring, *Z Tech. Phys.* **12** (1935) 185
- [2] P.B. Hirsch, J. N. Kellar, *Proc. Phys. Soc.*, **64** ver.5 (1951) 337B
- [3] D. R. Kreger, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **48** (1945) 336
- [4] E. A. Stern, Z. Kalman, A. Lewis and K. Lieberman, *Appl. Opt.* **27** (1988) 5135
- [5] N. Yamamoto, Y. Hosokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L2203
- [6] N. Yamamoto, Y. Honma, S. Sakata and Y. Hosokawa, *MRS symp. Proc.*, **338** (1994) 209
- [7] D. J. Thiel, E. A. Stern, D. H. Bilderback, A. Lewis, *Physica B*, **158** (1989) 314
- [8] D. Bilderback, R. Pahl and R. Freeland, *Chess Newsletter*, **41** (1995)
- [9] A. H. Compton and S. K. Allison, *X-rays in Theory and Experiment*, D. Van Nostrand Co., New York, (1948) 280
- [10] B. D. Cullity, *Element of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing 211-230

第4章 電界放射顕微鏡と電界イオン顕微鏡による

W 針先端の観察

前章までに、3種類の先端形状を持つW針を作製し、その先端結晶構造解析を行った。W針最先端の原子配列と電子状態の相関関係をより詳しく調べるために、電界放射顕微鏡(FEM: Field emission microscopy)と電界イオン顕微鏡(FIM: Field ion microscopy)を用いて実験を行った。半球型W針先端のFEM/FIM観察はこれまで様々な研究が行われている。本章の目的は、この半球型W針でそれらの結果と一致することを確認し、新たな四角錐型W針および扁平型W針の実験結果を示すことである。さらに、半球型W針の先端形状の制御や針先端にFeを蒸着し、針先端磁性研究への基礎とした。

4.1 電界放射顕微鏡と電界イオン顕微鏡

非常に鋭い針に電圧をかけると、針先端に非常に高い電界が生じる。そのような高電界で起こる表面現象を利用したものにFEMとFIMがある。どちらの手法もE.W.Müllerによって発明された。FEMは針先端に負の高電位を与えたときのトンネル電流を観察するもので、針先端表面の局所仕事関数からその電子状態を調べることができる。FIMは針先端に正の高電位を与えたときの電界イオン化現象および電界蒸発現象を観察するもので、表面の原子配列を直接観察できる。この二つの手法は、試料、装置が共通であるので、同時に針先端の表面の状態をそれぞれ調べることができる。

4.1.1 電界放射顕微鏡

電界放射顕微鏡(FEM: Field emission microscopy)は最も古いトンネル顕微鏡であり、1936年、E.W.Müllerによって発明された^[1]。図4-1(a)にFEM装置の基本構造の模式図、(b)に原理図を示した。

鋭い針に負の高電位を印加すると、その先端に高電界 F が発生する。それにより、金

属表面に電子を閉じ込めていたポテンシャル障壁が引き下げられ、図 4-1(b)のようになる。ポテンシャル障壁の幅が約 1nm と狭くなるとハイゼンベルグの不確定性原理により、電子がポテンシャル障壁を通り抜け真空準位に放出されるトンネル効果が生じる。このような電子放出現象を電界放射とよぶ。

電子の電荷を e 、針先端表面からの距離を x とすると、 $x = 1\text{nm}$ の位置でポテンシャルを仕事関数 $F \phi = 4.5\text{eV}$ のフェルミ準位まで引き下げるのに必要な電界は、 $F = \phi / ex = 4.5\text{V/nm}$ となり非常に高い。このような高電界を発生させるのは容易ではないが、非常に鋭い針先端を用いることで実現する。

針先端を半径 r の球のモデルで考えたとき、 F と V の関係は、

$$F = \frac{V}{kr} \quad (2.1)$$

となる。 k は針先端の形状で決まる定数で、球対称による電界の場合 1 となり、針先を円筒の先端に半球を乗せたような形状で考えると、おおよそ 5 となる。 $r = 100\text{nm}$ 、 $V = 2250\text{V}$ とすると、針先には 4.5V/nm という高電界が発生する。この電界により引き下がるポテンシャル障壁の形は、仕事関数 $\phi = 4.5\text{eV}$ の金属表面上で、幅が 1nm の直角三角形となる。トンネルにより通り抜ける電子が針先の表面内に作る鏡像効果により引き下がるポテンシャルの効果もあるので、障壁の形は図 4-1(b)のように滑らかな低く狭い曲線になる。この障壁を通り抜けて放出する電子の電流密度 J_F は Fowler-Nordheim の式^{[2][3][4]}より、

$$J_F = 1.5 \times 10^{-14} \frac{F^2}{\phi} \exp \left[-6.8 \cdot \frac{\phi^{3/2}}{F} f(y) \right] \quad (2.2)$$

と与えられる。このとき $f(y)$ は実験補正項である。

ここで、実際の実験により観測される電界放出電流 $I(\text{nA})$ と針への印加電圧 $V(\text{V})$ との関係は、(2.2)式から針先端の放電面積を考慮し単純化して、

$$I = \alpha F^2 \exp \left(-6.8 \cdot \frac{\phi^{3/2}}{F} \right) \quad (2.3)$$

と表せる。このとき α は、針先端の放電面積に比例している。(2.3)式に(2.1)式を代入し、両辺を対数で取ると、

$$\ln \frac{I}{V} = \ln A + B \frac{1}{V} \quad (2.4)$$

$$A = \frac{\alpha}{(kr)^2} \quad (2.5a), \quad B = -6.8 \cdot \phi^{3/2} kr \quad (2.5b)$$

となり、横軸に $1/V$ 、縦軸に $\log(I/V^2)$ にとりプロットしたものが Fowler-Nordheim plot (F-N plot) と呼ばれる。 k, r がわかっているならば、F-N plot の切片 A から α の値が、傾き B から仕事関数 ϕ が求まる。

また、針の前方にスクリーンを置けば、針からの放射電子は半球型の針先端から放射状に放出されるので、各領域の仕事関数に対応した明暗像が拡大投影される。像の倍率 M は針先の曲率半径 r と針先からスクリーンまでの距離 R との比にほぼ等しく、

$$M = \frac{R}{\beta r} \quad (2.6)$$

により求められる。 β は、針の形状などによる定数であり、針先端形状を半球型にとるとおおよそ 1.5 である。ここで、 $R=10\text{cm}$ 、 $r=100\text{nm}$ とすると、 M は 67 万倍となる。直径 0.3nm の原子は直径 0.2mm の輝点としてスクリーン上に映し出すことができる。この輝点が分解されていれば、原子像を観察することができる。しかしながら、ハイゼンベルグの不確定性原理により、フェルミ準位からトンネルする電子の位置の不確定幅が約 1nm と広いと、FEM では実際に原子像は観察できない。

4.1.2 電界イオン顕微鏡

FEM が発明されてから 15 年後の 1951 年、電界イオン顕微鏡(FIM : Field ion microscopy)が同じく E.W.Müller によって発明された⁵⁾。図 4-2(a)に FIM 装置の基本構造の模式図、(b)に原理図を示した。

FIM 観察は 10^{-7}Pa 程度まで高真空にひいた後に不活性ガスであるヘリウムを $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 程度導入して行う。針先端に正の高電位を与えたとき、その表面にガス原子が接近すると、ガス原子内の電子の準位が電界により eFx 引き上げられる。ガス原子のイオン化ポテンシャルを I とすると、 $eFx \geq I - \phi$ の関係が満たされている場合、ガス原子内の電子の準位が針先端表面のフェルミ準位より高くなる。ポテンシャル障壁が

FEM の場合と同じように十分狭くて低いと、ガス原子の電子がポテンシャル障壁をトンネルにより表面原子へ移り陽イオン化する。この現象を電界イオン化といい、今度は電子のかわりにイオン化したガス原子が放出される。原子の質量は電子に比べて遥かに重いので、位置の不確定幅が 0.1nm 以下と小さく原子自体の観察が可能となる。FIM により始めて固体表面原子そのものを観察することが可能となった。

電界イオン化の確率は針先端表面で一様ではなく、先端原子層のテラスの端にある原子ステップのように配位数の少ない比較的突き出た原子の直上の電界が高い。電界の高い原子付近のポテンシャル障壁が狭まりイオン化の確率は高くなる。陽イオン化したガス原子は、正電位にある針先より反発力を受け、スクリーンに向かって飛び出し FIM 像として観察される。イオンの軌跡は FEM の電子の軌跡とほぼ同じであるので像の倍率は変わらない。

4.1.3 電界蒸発

FIM では導入したガス原子の電界イオン化を利用したため、FIM 像を得るためにはガス原子のイオン化エネルギー以上の電界が必要となる。ところがそのような高電界を用いると、針先端表面原子自体がイオン化して飛び出す電界蒸発と呼ばれる現象が生じる^[6]。そのため、FIM 像を観察するためにはガスのイオン化エネルギーが試料のイオン化エネルギーより低くなくてはならない^[7]。

電界蒸発現象は針先端の FIM 像を観察するのにとても重要な現象でもある。通常、電界研磨により作製した針の最先端は酸化膜や研磨液不純物で覆われており、さらに研磨ムラにより凹凸が存在する。そこで電界蒸発現象を用い針先端の不純物原子や、電界の高い凸の部分の原子を蒸発し、針先端の清浄表面を得ることができる。

4.2 FEM/FIM 実験装置

FEM/FIM は針に与える電位が正負反対であり、その先端で起こる現象自体は異なが、観察するものは電子かイオンかの違いしかないので、どちらの実験も同一チャンバー内で行える。図 4-3 に本研究で用いた FEM/FIM 実験装置の模式図を示した。チャンバー

内の到達真空度は $5 \times 10^{-7} \text{Pa}$ で、FIM 観察では $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ までヘリウムガスを導入する。

実験座標系は針から FEM/FIM 観察を行うスクリーン方向を x 軸にとり、その鉛直方向に y 軸、水平方向に z 軸をとした。針は FIM/FEM チャンバーの中心にセットし、回転導入器を用い、 y 軸を中心に回転できる。

y 軸を中心に MCP(Multi channel plate) という 2 次元電子検出器、金属体による電流検出器、Fe 蒸着器、加熱用フィラメントをセットした。針をそれぞれの方向に向けることで、FEM/FIM 像観察、FEM による電界放出 I-V 特性、Fe 蒸着、針先端の過熱が行える。FIM/FEM 観察は CCD カメラを用いて、画像を各ビットでの強度データとして取り込んだ。取り込んだ像の強度解析が行える。

4.3 半球型 W 針の観察

半球型 W 針の観察を行った。電界蒸発により針先端の清浄表面を得た後の結果を示す。図 4-4(a) に半球型 W 針の FIM 像 @5kV、(b) 先端に $\{011\}$ をもつ半球型 bcc 構造のモデル図、(c) に $[011]$ からみた立方晶のステレオ投影図を示した。FIM 像における一つの輝点は 1 原子に対応する。FIM では配位数の少ないステップ原子が観察されるので、中央から同心円のように連なった原子環は半球状の針先端に出来たステップ原子である。FIM 像は針表面原子をその中心から平面に投影したものなので、結晶面はステレオ投影とほぼ同じ対象性と位置関係で現れる。FIM 像より、半球型 W 針先端は、円盤上の $\{011\}$ 面が半球型に積み重なり、中央の $\{011\}$ 面の周りに 4 つの (211) が存在していることがわかった。第 3 章にて、マイクロビーム X 線領域で 4 つの結晶粒からなる多結晶であった半球型 W 針も、FIM で観察される最先端の領域では単結晶であった。さらに、針軸方向は $\langle 011 \rangle$ であった。電解エッチングで使用する W 線の結晶方位で針先端の結晶方位が制御できることがわかった。

さらに、得られた FIM 像より針の曲率半径を算出することができる。 (011) 極と (211) 極の間に (001) 面が何層あるか数える。曲率半径と 2 つの面の間の角度には、

$$r = \frac{nd_{hkl}}{1 - \cos \theta} \quad (2.7)$$

の関係が成り立つ。図 4-4 の FIM 像より、(011)極から(211)極の間に{011}面がおおよそ 8 原子層観察されるので、 $r=8 \times 0.224 / (1 - \cos 30^\circ) \approx 13.4 \text{ nm}$ となる。

図 4-5 に半球型W針の FEM 像@-0.4kV を示した。FEM 像は針先端の局所仕事関数像と言える。明るく見える部分は低仕事関数面であることを意味する。FIM 像との比較で、FEM 像の中心付近に位置する暗い領域は{011}面であることがわかる。これは{011}面が他の面よりも高い仕事関数を持つからである。電子はステップ密度の高い低仕事関数面から放出される。

電流検出器を用い、半球型W針の電界放出I-V測定を行なった。図4-6にそのF-N plotを示した。実線に実験値、点線に(2.4)式を用い、A,Bをパラメータとしたフィッティングの計算結果を示した。(2.4)式に示した通り、計算値のF-N plotは直線となる。我々が測定した半球型針のF-N plotもこの計算値とほぼ一致した。高電圧側でわずかに実験値が計算値より大きいのが、これは針表面電界が大きくなったことで、電子放出に関与する面積が増えたからであると推察できる。このフィッティングにより、A(切片)=175.1, B(傾き)=-6265.3 を得ることができた。針先端の形状定数を半球型より $k=5$, 針先端の曲率半径をFIM像より $r=13.4 \text{ nm}$ とすると、(2.5)式より $\alpha=0.786 \times 10^{-8}$, $\phi=5.84 \text{ eV}$ となる。W針先端の仕事関数の研究はこれまでも多くなされており、その仕事関数はW(111)では4.35~4.5eV, W(100)では4.6~4.8eV, W(211)では4.75~5.05eV, W(110)では5.07~5.9eVと報告されている^{[8]~[10]}。本論文にて得られた仕事関数はそれより少し大きい。本研究で測定した電流は針先端からの総電流であるため、特定指数面から電流値を測定した文献値と少し異なると考えられる。

これまでの結果をさらに詳しく調べるために、FEM の強度像を針への各印加電圧に対して観察した。図 4-7 に(a)-0.25kV、(b)-0.3kV、(c)-0.35kV、(d)-0.4kV の時の FEM 強度像を示した。図 4-8 に図 4-6(d)に示した各点 A,B,C での強度と電界の関係から求めた F-N plot を示した。各点で局所的な F-N plot を描いた場合でも、その傾きが仕事関数に依存する。しかし、得られた強度データと電流値の関係は明らかでないため、定量的な数値は見積もることは出来なかった。ここでは定性的な考察のみ行う。FIM 像との比較により、点 A と点 B は{211}で点 C は{111}である。点 A,B{211}に着目する。同一面指数では仕事関数は等しいので、F-N plot の傾きが等しかった。点 C{111}では傾きがそれらに比べ緩かった。{111}の仕事関数は{211}に比べて低いことがわかった。この結果は文献とも定性的に一致する。また、全ての F-N プロットは総放出電流の F-N

plotと同様に直線的であることから、半球型W針先端の表面は面方位によらず電界が一樣に生じていることを示している。

4.4 四角錐型 W 針の観察

四角錐型W針についても同様の実験を行った。図 4-9(a)に四角錐型W針の FIM 像 @6kV、(b)に FEM 像@-1.3kV、(c) 先端に<011>をもつ四角錐型 bcc 構造のモデル図を示した。このモデルは 2.4 節,2.7 節の X 線および SEM 観察の結果から作製した。半球型W針では原子像がスポットとして観察されていたのに対し、四角錐型W針の場合はライン状で観察された。四角錐型W針の場合、面同士の間稜の原子が最も配位数が少ない。さらに稜の方が面よりも尖っているので局所電界が大きいためである。この稜からイオンが飛び出し輝点をなした。四角錐型W針先端の原子配列は、実はモデルに示した単純な四角錐ではなく、多角型に面と稜が入り組んだ複雑な構造をとっていると考えられる。

FIM 像中に点線で FEM 像の輝点部分を示した。電子は一つの稜から放出されていることがわかる。四角錐型W針を用いた場合、電子の放出位置を一次的に限定でき、さらに、その電子放出領域は半球型 W 針に比べ、径にして 1/4 程度小さい。

電流検出器を用いて、四角錐型W針の電界放出 I-V 測定を行なった。図 4-10 に F-N plot を示した。実線に実験値、点線に(2.4)式を用い、A,B をパラメータとしたフィッティングの計算結果針を示した。高電圧側では、F-N plot は直線となり、針先端の電界を一樣に仮定した半球型のモデルと一致した。このフィッティングにより、A(切片)=1626.1, B(傾き)=- 29728.5 を得ることができた。四角錐型針の場合、針先端の曲率半径および形状定数がわからないため、(2.5)式を用いて α および仕事関数 ϕ の値を求めることができない。定性的な議論ではあるが、A,B の値が半球型針の結果よりもかなり大きいことから、放電面積に依存した α が大きく、針先端の曲率半径も大きいことが推測できる。つまり四角錐型針の場合、高電圧領域では半球型針の場合と同様に広い低仕事関数面からの電子であることがわかる。

高電圧領域での四角錐型針の F-N plot が半球型針と一致するのに対し、低電圧領域では(2.4)式の計算値と明らかに異なっている。低電圧領域では、電界放出電流が半球型

針に比べて 10 倍以上であった。四角錐型 W 針を用いることで、電子放出領域が小さい高強度の電子源となることがわかった。

低電圧側での F-N plot が、半球型針の結果と大きく異なる原因を調べるために、再び FEM の強度像を針への各印加電圧に対して観察した。図 4-11 に(a)-1.12kV、(b)-1.18kV、(c)-1.24kV、(d)-1.30kV の時の FEM 強度像を示した。図 4-12 に図 4-11(d) に示した点 A での強度と電界の関係から求めた F-N plot を示した。この F-N plot は、図 4-9 での低電圧側での F-N plot と傾きの傾向が一致していることがわかる。前述のとおり、FIM 像の輝点は四角錐型 W 針先端の稜からの放出電子であるので、F-N plot の低電圧側の振舞いは、四角錐型の稜が原因であることは明白である。この F-N plot はよく見ると非直線的である。つまり、四角錐型針の場合、稜の部分の局所電界が(2.1)式の様に一様でないことが推察できる。つまり、この様な多角形の先端を持つ針は先端の電界が複雑であることがわかった。

4.5 扁平型 W 針の観察

扁平型 W 針先端についても同様の実験を行った。図 4-13 に扁平型 W 針先端の(a)電界蒸発前の FEM 像@3.9kV、(b)電界蒸発後の FIM 像@9.9kV、(c)電界蒸発後の FEM 像@4.2kV、(d)電界蒸発後の F-N plot、(e)FIM/FEM 観察の際の針先端位置関係の SEM 像を示した。

図 4-13(a)に示した様に、電界蒸発前は扁平型 W 針先端の 2ヶ所から電子像が得られている。図 4-13 (e)と比較し、2ヶ所の電子像は扁平型 W 針先端のちょうど尾根の傾きと一致している。図 4-13 (b)に示した様に、扁平型 W 針先端の清浄表面の FIM 像は、半球型 W 針先端の様に結晶面を特定できなかつた。図 4-13 (c)に示した電界蒸発後の扁平型 W 針先端の FEM 像は、電界蒸発前の FEM 像とは異なり、1ヶ所のみから電子を放出している。この電子放出位置が FIM によるイオン放出位置と完全に一致していることから、電界蒸発により針先端の形状が変化し、扁平型 W 針の尾根部で最も鋭い位置からのみ電子像を得たことがわかる。この様に、扁平型 W 針においても四角錐型 W 針同様に電子放出位置を一次元的に限定することができた。

図 4-13 (d)に扁平型 W 針の F-N plot を示した。実線に実験値、点線に(2.4)式を用い、

A,B をパラメータとしたフィッティングの計算結果針を示した。F·N plot は直線的であり、半球型 W 針先端の特性と一致している。これは扁平型 W 針先端の電界が一様であることを示している。フィッティングより、A(切片)=1149.6, B(傾き)= 48940.9 を得ることができた扁平型 W 針の場合、針先端の曲率半径がわからないため、(2.5)式を用いて α および仕事関数 ϕ の値を求めることはできない。そこで、半球型の形状定数 $k=5$ と、4.3 節で半球型 W 針から求めた仕事関数 $\phi=5.84\text{eV}$ を用い、その曲率半径を求めるとおおよそ $r=104\text{nm}$ と、半球型に比べて 10 倍程度大きいことがわかった。

4.6 針先端形状の制御

真空中で半球型 W 針から四角錐型 W 針先端に形状を制御することを試みた。針先端の形状制御に電界蒸発を利用した。前述のとおり、針先端に電界イオン化に必要なエネルギー以上の電界を与えると電界蒸発がおこる。そこに、さらに電界を与える。針への印加電圧 6kV で 5 分電界蒸発を行った後に、印加電圧 5kV で FIM 像の観察を行った。

図 4-14 に(a)半球型 W 針清浄表面の FIM 像@5kV、(b)高電界による電界蒸発後の W 針の FIM 像@5kV を示した。半球型の清浄表面から縦軸方向にライン状の一次元的な配列に変化している様子が観察できた。

図 4-15 に半球型 W 針の清浄表面における電界放出 I-V 特性と電界蒸発後の四角錐型 W 針の電界放出 I-V 特性の F·N plot を示した。この F·N plot も明らかに半球型から四角錐型に変化している。

高電界で電界蒸発を行うことで、飛び出す表面原子に引きずられ先端方向に原子が四角錐型に再配列したと考えられる。以上より、針先端形状を電界蒸発により真空内で半球型針から四角錐型針に変化させることができた。

4.7 半球型 Fe/W 針

清浄表面の半球型 W 針先端に Fe を真空蒸着し磁性針にした。本論文で今後扱う磁性針は全てこの Fe/W 針である。図 4-3 に示したように、Fe 蒸着は針軸正面から $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$

以下の真空中、室温で行った。蒸着レート $0.17\text{\AA}/\text{sec}$ で 50\AA 蒸着した。下地となる半球型 W 針は 4.3 節で用いたものと同じものを用いた。

図 4-16 に(a)半球型W針の FIM 像@5kV、(b)半球型 Fe $50\text{\AA}/\text{W}$ 針の FIM 像@5kV を示した。半球型W針先端の結晶方位に依存した Fe のエピタキシャル成長は観察できず、半球型W針先端に Fe が均一にアモルファス状として観察された。

図 4-17 に半球型W針の F-N plot と半球型 Fe $50\text{\AA}/\text{W}$ 針の F-N plot を示した。その傾きはどちらも半球型の特性を示し、Fe/W 針の I-V 特性が低電圧側にシフトしていることがわかる。半球型 W 針の場合 4.3 節で述べたとおり、そのフィッティングより A(切片)=175.1, B(傾き)=-6265.3 で、針先端の形状定数を半球型より $k=5$, 針先端の曲率半径を FIM 像より $r=13.4\text{nm}$ とすると、(2.5)式より $\alpha=0.786\times 10^{-8}$, $\phi=5.84\text{eV}$ であった。半球型 Fe $50\text{\AA}/\text{W}$ 針においても同様のフィッティングを行うと、A(切片)=192.8, B(傾き)=-3891.2 であった。針先端の形状定数は半球型を維持していることから $k=5$, 針先端の曲率半径を Fe の蒸着膜厚 50\AA から $r=18.4\text{nm}$ とすると、(2.5)式より $\alpha=1.632\times 10^{-8}$, $\phi=3.38\text{eV}$ であった。W の仕事関数の値よりおおよそ 2.5eV 小さい。

以上より、W 針先端に Fe を蒸着すると、その形状は維持したまま仕事関数の値が小さく変化することがわかった。しかし本研究では、原子配列のわかったW針により、先端に蒸着された Fe の原子配列を制御することはできなかった。

4.8 第 4 章のまとめ

本章では第 2 章で作製した 3 種類の異なる形状をもつ W 針先端の原子配列と電子状態の相関関係を FIM, FEM 観察を用い調べ、さらに先端形状の制御と磁性針への応用を行った。半球型 W 針でこれまで報告されている実験結果と一致することを確認し、四角錐型と扁平型 W 針先端の原子配列、電子状態、先端の電界について新たな研究結果を示すことが出来た。さらに先端形状の電界蒸発による制御、Fe を蒸着した磁性針への応用について結果を示した。以下にそのまとめを述べる。

- 半球型 W 針先端は FIM 観察より円盤状の(011)面原子層が、先端に向け半球型に積み重なった形状であった。針先端の曲率半径を算出したところ 13nm であった。

- FEM 観察より仕事関数像を得ることができた。電界放出 I-V 特性の F-N plot より先端の電界の一様性を確認した。F-N plot のフィッティングより A(切片)=175.1, B(傾き)=-6265.3 を得て、針先端の形状定数を半球型の $k=5$, 針先端の曲率半径を $r=13.4\text{nm}$ とすると、電子放出面積に依存した定数 $\alpha=0.786 \times 10^{-8}$, 仕事関数 $\phi=5.84\text{eV}$ であった。得られた仕事関数はこれまでの文献値より少し大きい。本研究で測定した電流は針先端からの総電流であるため、特定指数面から電流値を測定した文献値と少し異なると考えられる。
- 半球型 W 針先端の FEM 強度像から局所的な電界放出 I-V 特性を測定した。{211} に対して{111} の仕事関数が低いことを定性的に確認した。

以上より、半球型W針の観察により、本研究で用いた実験装置の信頼性を得た。

以下、本研究で得られた新たな研究結果について述べる。

- 四角錐型 W 針先端は FIM 像より多角形型に面と稜が入り組んだ複雑な構造をとっており、その FEM 像より電子は一つの稜の位置から放出されていることがわかった。つまり四角錐型 W 針を用いることで、電子放出位置を一次元的に限定できる。電界放出 I-V の F-N plot は、低電圧領域と高電圧領域とで傾きが異なっており、面と稜とで電界が異なることがわかった。
- F-N plot のフィッティングにより、A(切片)=1626.1, B(傾き)=- 29728.5 を得た。定性的な議論として、A,B の値が半球型針の結果よりもかなり大きいことから、放電面積に依存した α が大きく、針先端の曲率半径も大きいことが推測できる。また、四角錐型針の場合、高電圧領域では半球型針の場合と同様に広い低仕事関数面からの電子であることがわかった。
- 低電圧で電界放出領域が半球型に比べ、径にして 1/4 程度で、強度にして 10 倍以上の高性能な電子源として用いることができる。
- 四角錐型 W 針先端の FEM 強度像から低電圧領域では電子が稜の位置から放出されることがわかった。稜の位置の電界は面の電界と異なり一様でないことがわかった。
- 扁平型 W 針の FIM,FEM 観察を行った。扁平型 W 針先端は尾根の様な形状を取っているが、清浄表面からの FEM 像を確認すると、その最も鋭い一箇所からの電子

が放出されていることがわかった。その電子放出位置の原子配列は FIM により明らかにすることが出来なかったが、電界放出 I-V 特性の F-N plot から針先端の電界が半球型と同様で同様であることを確認した。この針は四角錐型針の様に電子位置を一次元的に制御でき、更に半球型針の様に先端の電界が単純である。

- 電界蒸発を利用して、針先端の形状を制御した。半球型 W 針を FIM 観察より 1.2 倍の高電界で電界蒸発を 5 分行った結果、針先端形状が四角錐型に変化した。電界放出 I-V 特性 F-N plot も半球型から四角錐型へ変化していた。
- 半球型 W 針先端に Fe を蒸着し、磁性針を作製した。半球型 W 針先端に Fe を 1.7 Å/sec で 50Å 蒸着したところ、形状の半球型は維持したものの、エピタキシャル成長は観察できず、先端の原子配列を制御することができなかった。電界放出 I-V 特性 F-N plot のフィッティングを行うと、A(切片)=192.8, B(傾き)=-3891.2 であり、針先端の曲率半径を Fe の蒸着膜厚 50Å から $r=18.4\text{nm}$ とすると、 $\alpha=1.632 \times 10^{-8}$, $\phi=3.38\text{eV}$ であった。W の仕事関数の値よりおよそ 2.5eV 小さい。

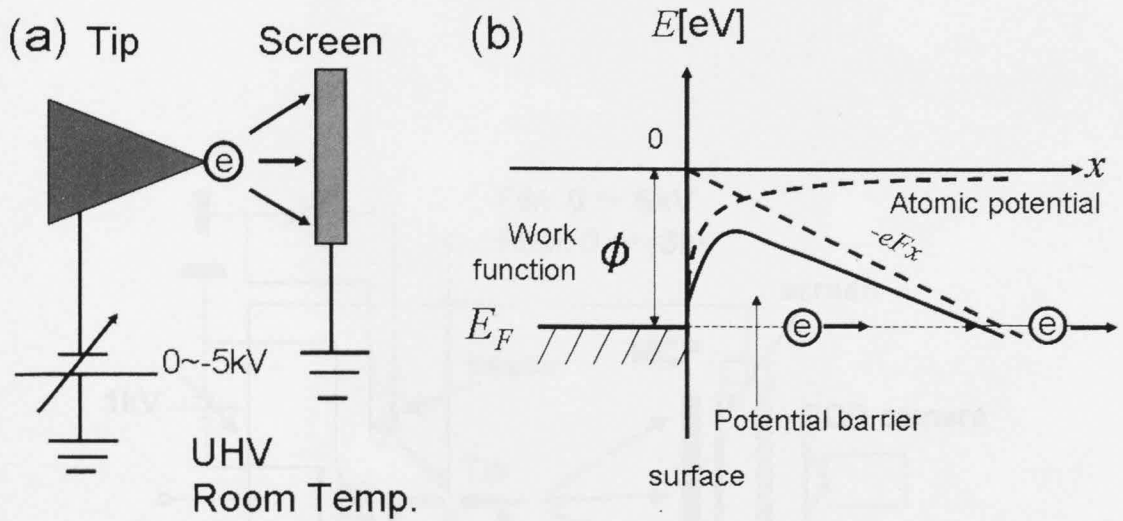


図 4-1 : (a)FEM 装置の基本構造の模式図,(b)FEM の原理図

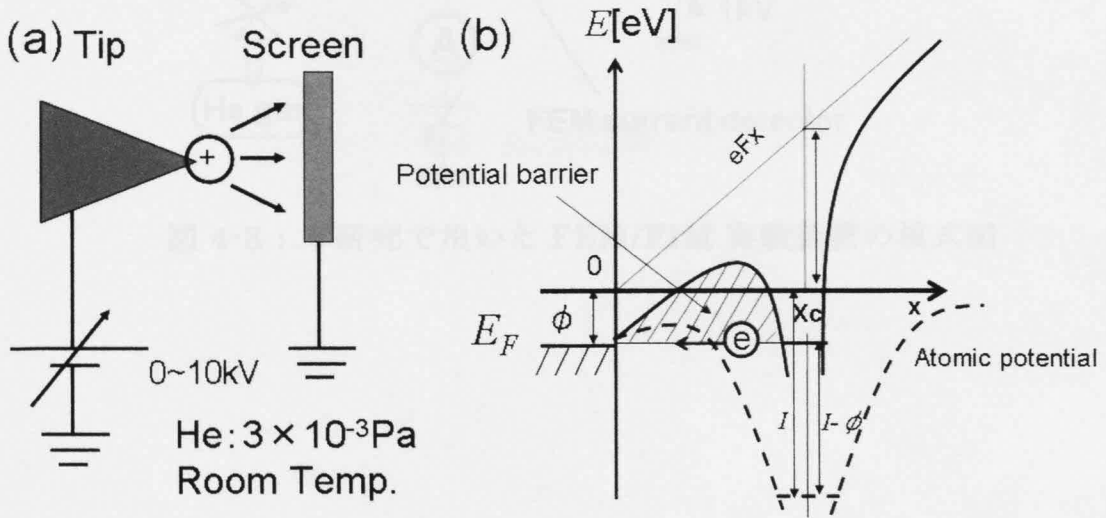


図 4-2 : (a)FIM 装置の基本構造の模式図,(b)FIM 原理図

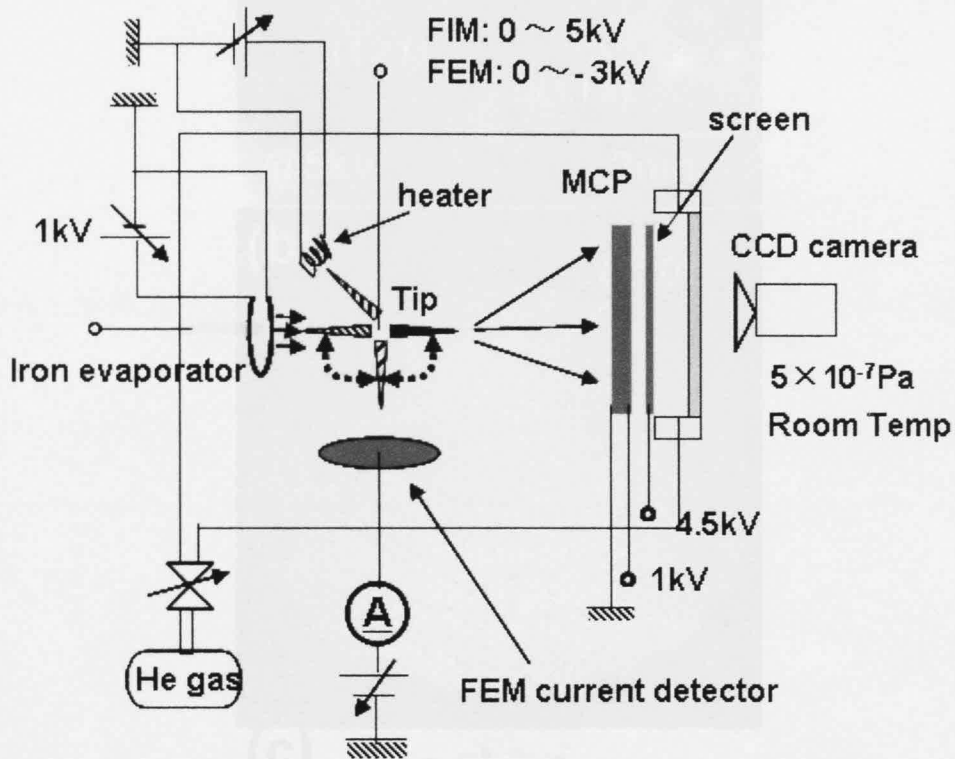


図 4-3 : 本研究で用いた FEM/FIM 実験装置の模式図

図 4-4 : (a)半球型 W 径の FIM 像, @6kV (b)先端に(011)面を持つ半球型
 bcc 構造のモデル像, @10kV (c)かみそり立方晶のモデル像, @10kV

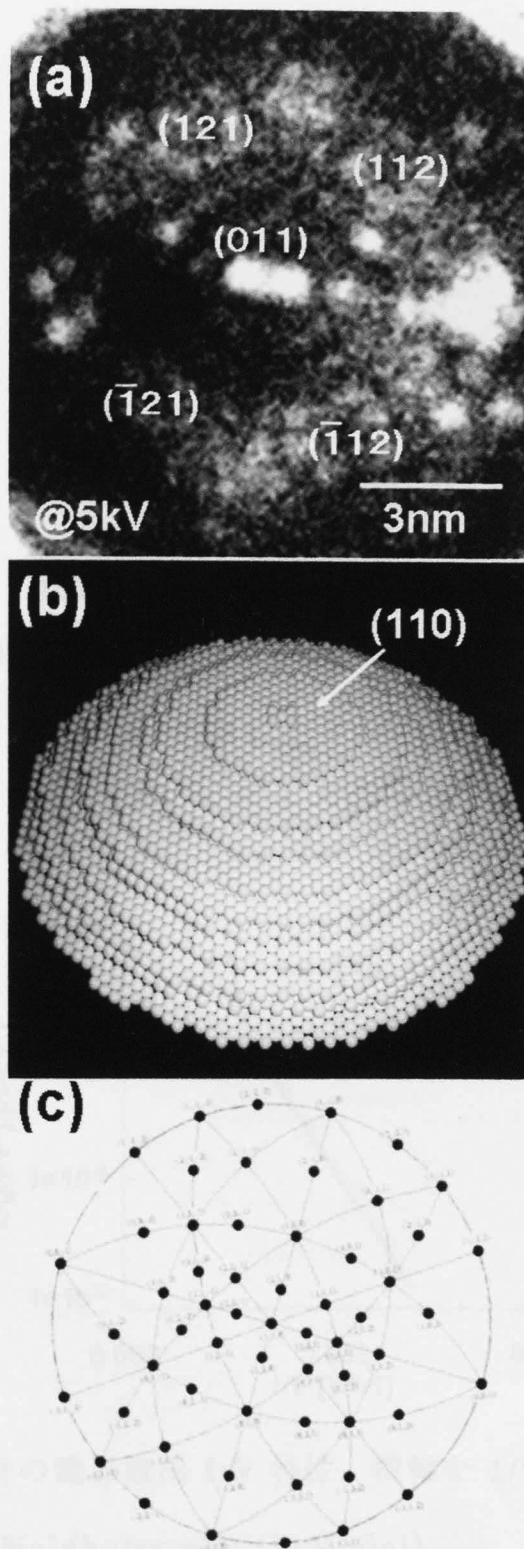


図 4-4 : (a)半球型 W 針の FIM 像. @5kV,(b))先端に(011)をもつ半球型 bcc 構造のモデル図,(c)[011]からみた立方晶のステレオ投影図

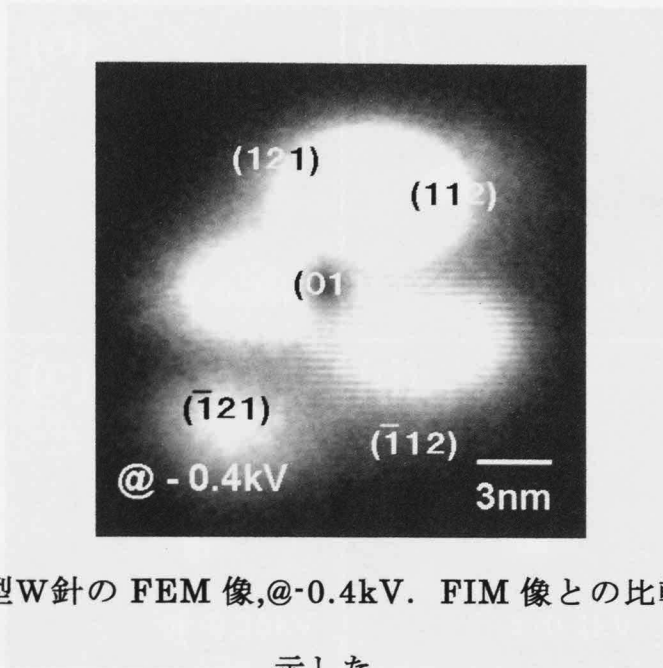


図 4-5 : 半球型W針の FEM 像, @-0.4kV. FIM 像との比較から面指数を示した.

図 4-7 : 針の各面指数に対応する Fowler-Noldheim 特性. (a) 0.25kV, (b) 0.2kV, (c) 0.15kV, (d) 0.1kV

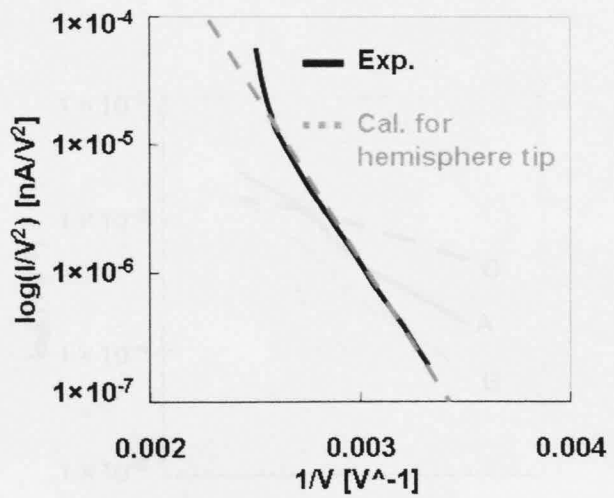


図 4-6 : 半球型W針の電界放出 I-V 特性. 横軸を $1/V$ 、縦軸を $\log(I/V^2)$ にとった Fowler-Noldheim plot (F-N plot).

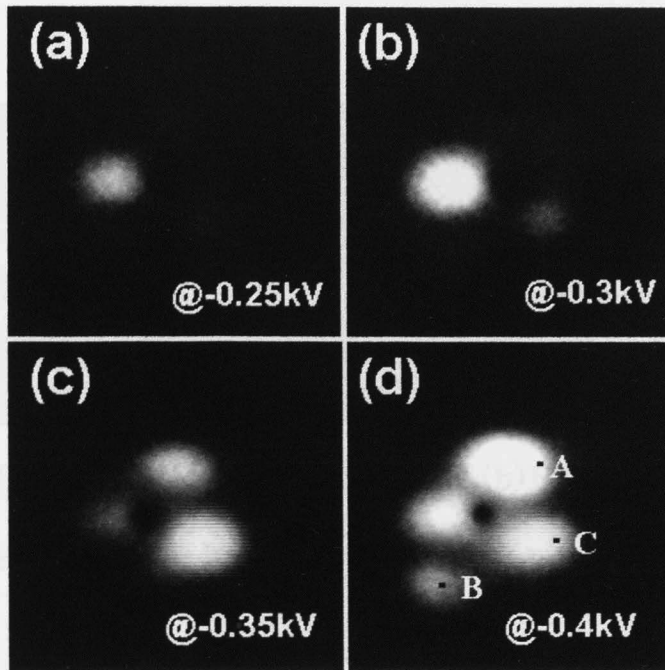


図 4-7 : 針の各印加電圧における FEM 強度像. (a)-0.25kV、(b)-0.3kV、(c)-0.35kV、(d)-0.4kV.

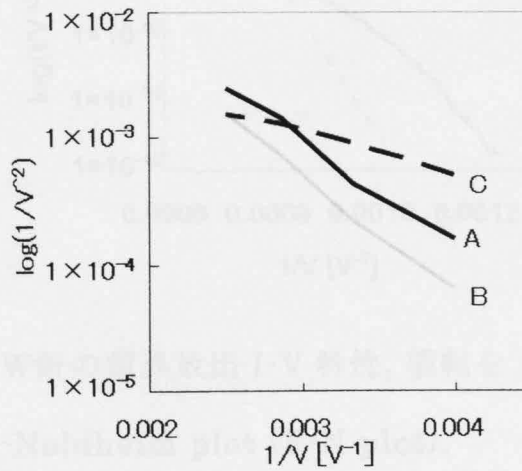


図 4-8 : 図 4-7(d)に示した各点 A,B,C での FEM 強度の F-N plot.

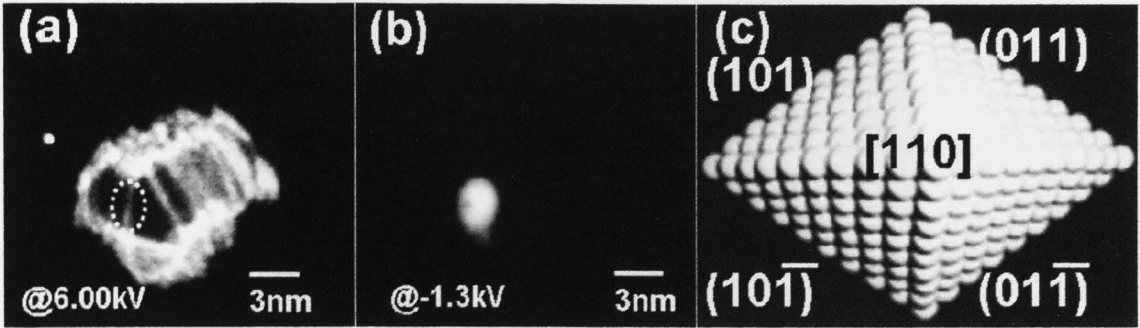


図 4-9 : (a)に四角錐型W針の FIM 像,@6kV,(b)FEM 像,@-1.3kV,(c) 先端に<011>をもつ四角錐型 bcc 構造のモデル図.

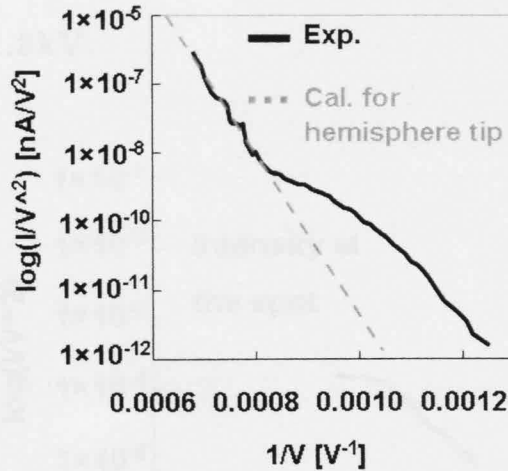


図 4-10 : 四角錐型W針の電界放出 I-V 特性. 横軸を $1/V$ 、縦軸を $\log(I/V^2)$ にとった Fowler-Nordheim plot (F-N plot).

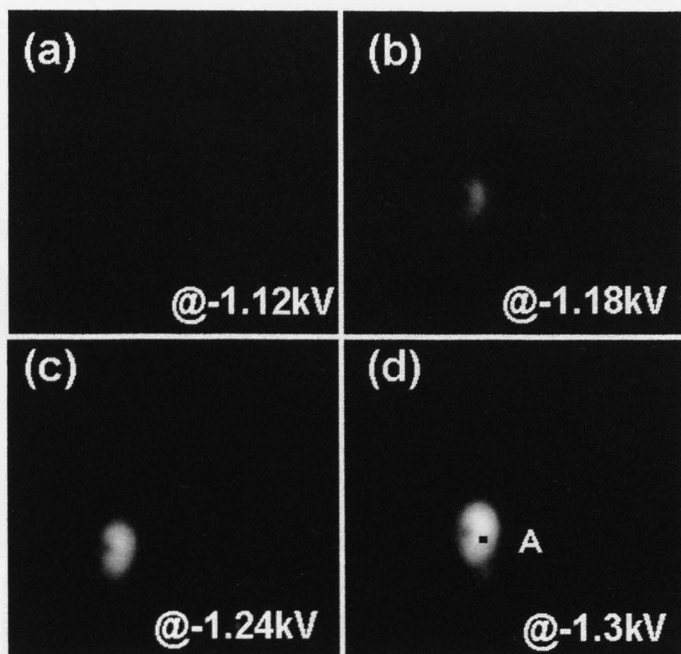


図 4-11: 針の各印加電圧における FEM 強度像, (a)-1.12kV、(b)-1.18kV、(c)-1.24kV、(d)-1.3kV.

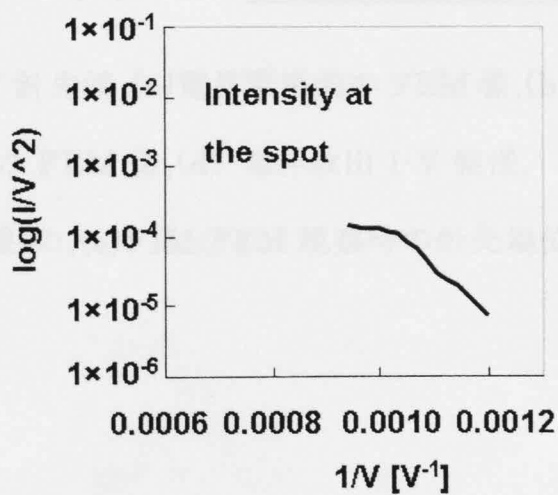


図 4-12 : 図 4-11(d)に示した点 A での FEM 強度の F-N plot.

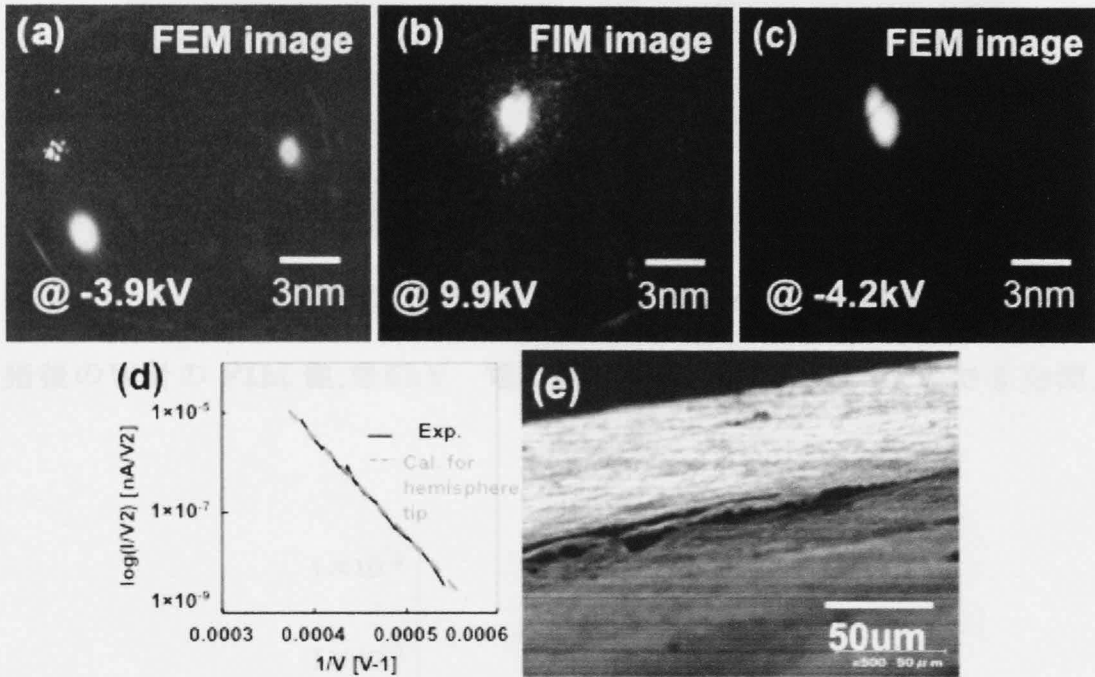


図 4-13: 扁平型 W 針先端, (a) 電界蒸発前の FEM 像, (b) 電界蒸発後の FIM 像, (c) 電界蒸発後の FEM 像, (d) 電界放出 I-V 特性. 電界蒸発前(黒線)、電界蒸発後(灰色線)の, (e) FIM/FEM 観察時の針先端位置による SEM 像

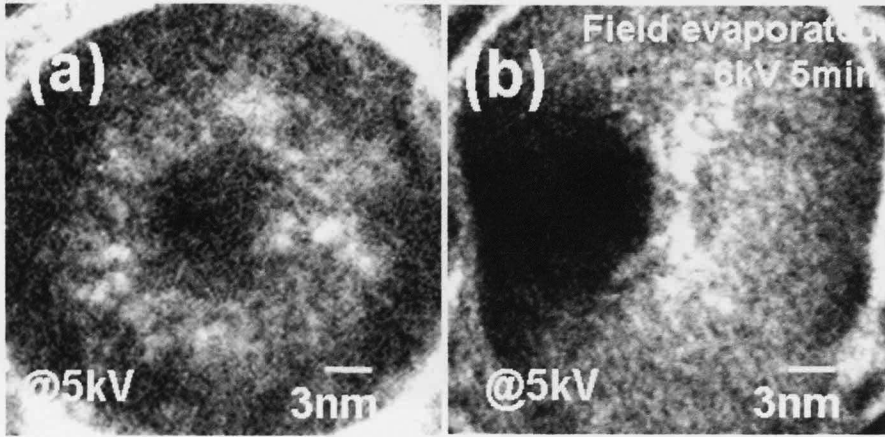


図 4-14:(a)半球型W針清浄表面の FIM 像,@5kV,(b)高電界による電界蒸発後のW針の FIM 像,@5kV. 電界蒸発条件 ; 印加電圧 6kV で 5 分間.

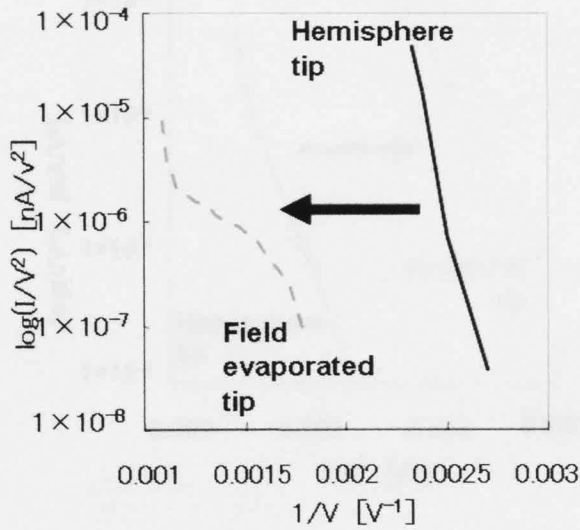


図 4-15 : 半球型W針の清浄表面における電界放出 I-V 特性と電界蒸発後の四角錐型W針の電界放出 I-V 特性.

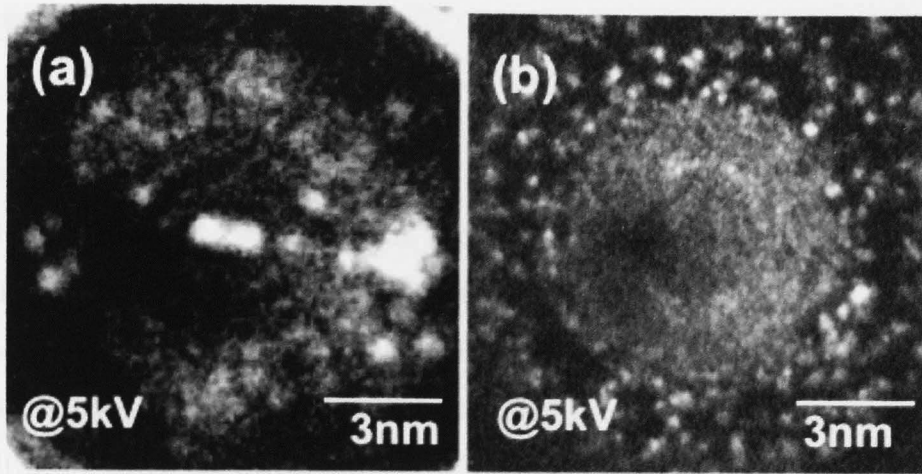


図 4-16 : (a)半球型W針清浄表面の FIM 像,@5kV,(b)半球型 Fe 50Å/W 針の FIM 像,@5kV.

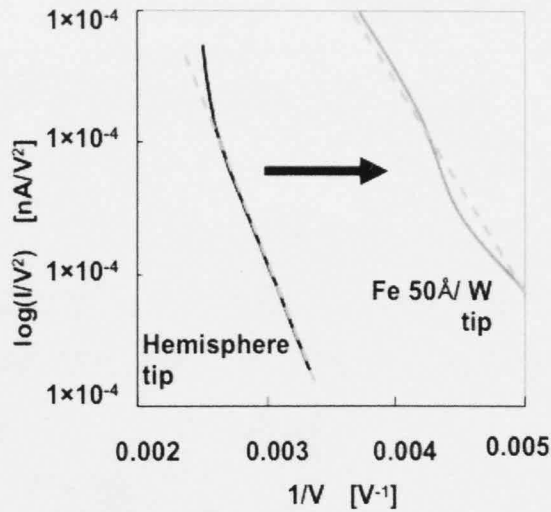


図 4-17:半球型W針の清浄表面における電界放出 I-V 特性と半球型 Fe 50 Å/W 針の電界放出 I-V 特性の F-N プロット.

第 4 章 参考文献

- [1] E. W. Müller, Z. Physik **106** (1937) 1
- [2] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc., London, **A119** (1928) 173
- [3] W. P. Dyke, J. K. Trolan, J. Appl. Phys. **24** (1953) 570
- [4] P. M. Koenraad, J. H. Wolter, J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (1999) 1949
- [5] E. W. Müller, Z. Physik **136** (1951) 131
- [6] 西川治, 科学, **49** (1979) 19
- [7] E. W. Müller, K. Bahadur, Phys. Rev. **102** (1956) 624
- [8] M.F.H van Tol, Surface Science 266(1992)529-537
- [9] J.P.Jones, Surface Science 78(1978)37-57
- [10] A.D.Adsool, Applied Surface Science 87/88(1995)37-44

第5章 CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器の

作製および較正

本論文の目的は、針先端からの電界放出電子のスピン偏極ベクトルを測定することである。本章では、そこで用いる実験装置の作製および較正について述べる。スピン偏極度の測定には Mott 型スピン偏極検出器を用いるが、Mott 型スピン偏極検出器は電子線の入射方向のスピン偏極度成分を測ることができない。電子の放出源と Mott 型スピン偏極検出器^{[1][2][3]}の間に CMA (cylindrical mirror analyzer)^[4]と呼ばれる、スピン方向を変えずに静電的に電子の軌道を直角に曲げる装置を挿入し、3次元のベクトル量であるスピン偏極度を測ることにした。

本章の目的は、その CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器を作製し、電子線の軌道調整を行ったのち、装置固有の値シャーマン関数と呼ばれるスピン偏極度の較正用のパラメータを測定することである。

5.1 Mott 型スピン偏極検出器

スピン偏極電子線をターゲットとなる金属に照射すると、右回りと左回りの散乱でスピン軌道相互作用によりポテンシャルが異なり、散乱強度が非対称となる。これが Mott 型スピン偏極検出器の基本的な原理となる。このスピン軌道相互作用によるポテンシャルは(5.1)式のように、

$$U = -\boldsymbol{\mu}_s \mathbf{H} = -\left(-\frac{g}{2} \frac{e\hbar}{2m} \mathbf{s}\right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{l}\right) = \frac{\mu_0}{8\pi} Z \left(\frac{e\hbar}{m}\right)^2 \frac{1}{r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \quad (5.1)$$

とかける^[5]、ターゲットの原子番号 Z に比例している。さらに、このスピン軌道相互作用は、電子線が照射されるターゲット表面に敏感なので、ターゲットは酸化しない原子量の重い金属を用いた方がよい。そこで本研究では Mott 型スピン偏極度のターゲットとして平坦な Au を用いた。

図 5-1 に Mott 型スピン偏極検出器の原理図を示した。(a)スピン偏極方向が紙面手前側を向いている up 状態,(b)スピン偏極方向紙面奥側を向いている down 状態とよぶ。ス

ピン偏極電子線をターゲットの Au に垂直に入射すると、電子線は左右に散乱される。up スピンの場合、左回り($l_y > 0$)に比べて右回り($l_y < 0$)の散乱強度が強い。down スピンの場合は逆に右回りに比べて左回りの散乱強度が強くなる。この非対称に散乱された電子線強度をチャンネルトロンという電子線検出器を用いてカウントした。

5.2 スピン偏極度測定

図 5-1 のように紙面垂直方向に向いたスピン偏極電子に対して考える。左右非対称に散乱した電子数をチャンネルトロンでそれぞれカウントし、左側のチャンネルトロンのカウント数を N_l 、右側のチャンネルトロンのカウント数を N_r とする。このときスピン偏極によるアシンメトリー A は

$$A = \frac{N_l - N_r}{N_l + N_r} \quad (5.2)$$

と定義できる。ここで完全にスピン偏極した電子線($P=1$)に対するアシンメトリーの値を S とおくと、スピン偏極度は

$$P = \frac{A}{S} \quad (5.3)$$

となる^[1]。この S はシャーマン関数と呼ばれ、装置固有の値をとる。つまりスピン偏極検出器を使用する場合、スピン偏極度が既知な電子線を用い、装置の較正を行う必要がある。

図 5-1 では紙面垂直方向のスピン偏極について考えた。紙面横方向のスピン偏極について考えると、チャンネルトロンを紙面手前と奥に設置することで同様にスピン偏極度を検出できる。電子線入射方向のスピン偏極の場合を考えると、スピン軌道相互作用による非対称性は生じないのでスピン偏極度を検出できない。つまり、Mott 型スピン偏極検出器はターゲット面に対して電子線を垂直に入射した際の、垂直面成分のスピン偏極度を検出できる。

5.3 CMA 付き Mott 型スピンの偏極検出器の作製

本研究の目的は、磁性体針先端からの電界放出電子のスピンの偏極ベクトルの測定である。磁性体からの電界放出電子のスピンの偏極度は、磁性体針先端の磁化に依存する。スピンの偏極度は3次元のベクトル量であるが、5.1節で述べたように、Mott型スピンの偏極検出器は電子線の入射方向のスピンの偏極成分を測ることができない。そこで電子の放出源とMott型スピンの偏極検出器の間にCMA (cylindrical mirror analyzer)^[4]と呼ばれる、スピン方向を変えずに静電的に電子の軌道を直角に曲げる装置を挿入した。

図5-2にCMA付きMott型スピンの偏極検出器の模式図を示した。真空チャンバーは大きく電子源チャンバー、アライナーやCMA等の静電レンズ系チャンバーおよびMott型スピンの偏極検出器チャンバーの三つに分かれる。それぞれのチャンバーは真空ゲートでつながっており、到達真空度は 7×10^{-8} Paである。電子線の調整はスピン情報に影響を及ぼさない静電レンズのみを用いていた。

実験座標系は電子源の電子放出方向をz軸に取り、z軸に直交する水平方向と鉛直方向をそれぞれx軸y軸とした。

Mott型スピンの偏極検出器はターゲットのAu、内球および外球、チャンネルトロンで構成されている。内球およびターゲットに30kVを与え、入口より入射した電子線は内球と外球間の静電界により、30kVで加速されターゲットのみに電子線が照射される。ターゲットから散乱した電子は再び内球と外球の電圧差で減速され、チャンネルトロンに取り込まれる。チャンネルトロンを 90° おきに対称的に4個配置し、電子数の非対称性を計測する。

図5-3(a)Mott型スピンの偏極検出器のチャンネルトロンの配置と実験座標系の関係を示した。入射電子線方向がx軸、それに垂直な水平方向がz軸、鉛直上向き方向がy軸となる。4つのチャンネルトロンはz軸方向からの傾きをそれぞれCH1： 67.5° 、CH2： 157.5° 、CH3： 247.5° 、CH4： 337.5° の位置に 90° おきに配置した。図5-9(b)にx軸とCH2,CH4の断面でみた、Mott型スピンの偏極検出器のチャンネルトロンの配置と実験座標系の関係を示した。チャンネルトロンはターゲットから入射電子線に対して 120° で散乱した電子線を検出する。

5.4 電子線軌道の調整

針からの電界放出電子は電子線量の径時変化の安定化が難しいので、電子線の調整に熱電子源を用いた。

電子源として(株)アプロコ社製 SEM用のヘアピン型 W フィラメント式電子銃を用いた。まず z 軸に向けて放出した電子線をウェーネルトにより絞り込み CMA の入口に集光する。電子線は電子源のぶれなどにより、そのままでは CMA の入口に入射しないので、アライナー①、②を用いて電子線の軸合わせを行う。CMA の入口に集光した電子線はスピンの情報を変えることなく、方向のみ 90° 偏向し、出口で再び集光する。電子線を効率良く Mott 型スピン偏極検出器に取り込むために、アライナー③、④を用いて電子線の軸合わせを行う。さらに Mott 型スピン偏極検出器の先端に取り付けた円筒型 3 段レンズを用いて検出器入口に電子線を集光する。

図 5-2 で示したとおり、電子線が通る順にアライナー①、②、CMA、アライナー③、④、円筒型レンズを用いている。Mott 型スピン偏極検出器に電子線を効率よく取り込むために、これらの調整を行った。

5.4.1 アライナー①、②の調整

電子線に用いるアライナーとは、電子線の輝度の高い位置をレンズの中心軸に合わせるものである。その基本的原理は向かい合う一組の平行平板による電子線の偏向と同じである。向かい合う一組の平行平板では電子線を一次元に振ることしかできないので、二次元的に偏向できるよう電子線軸対称に二組電極をセットする。さらに一段で構成された電極では電子線の向きのみ振ることしかできない。電子線の位置、向きを制御するには電極を二段取り付ける。

図 5-4 にアライナーの一般的な作用を 3 つ示した。(a)用いたい軸に対して電子線がずれている場合、(b)用いたい軸に対して電子線の方が曲がっている場合、(c)光源がレンズの中心を向いているが、用いたい軸に対して電子線がずれ、さらに方向も曲がっている場合である。二段のアライナーのうち一段目の電圧値を V_U 、二段目の電圧値を V_L とした。電子線源から一段目のアライナーまでの距離を a 、一段目から二段目までの

距離を b 、二段目からレンズまでの距離を c とした。このとき一段目と二段目のアライナーによる電子線の偏向角をそれぞれ θ_1 、 θ_2 とする。

アライナーは静電偏向板であるので電圧値と電子線の偏向角は比例関係である。そこで、 θ_1 、 θ_2 と V_U 、 V_L と a 、 b 、 c の関係は幾何学的に

$$(a)\text{Shift} \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{V_U}{V_L} = 1 \quad (5.4)$$

$$(b)\text{Trans} \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{V_U}{V_L} \cong \frac{(a+b)}{a} \quad (5.5)$$

$$(c)\text{Trans} \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{V_U}{V_L} \cong \frac{c}{(b+c)} \quad (5.6)$$

とかける。

アライナーは x,y 軸に二段、計 8 電極からなる。電子線源とアライナーまでの距離は $a=150\text{mm}$ 、アライナー①②間の距離が $b=30\text{mm}$ 、アライナーから CMA 入口が $c=180\text{mm}$ である。電子源が CMA 入口から十分に遠いので、図 5-4(c)のモードを選択して電圧値を設定した。

CMA は 2 枚の半円筒で、電子線軸に対してその円筒軸を 45° 傾けて配置した。CMA は内筒側が入口および出口でそれぞれ $\phi 4\text{mm}$ にした。電子線軸と外筒の交点の位置にも $\phi 4\text{mm}$ の穴をあけた。電子線の軸が合えば、この穴から電子線が通過しスクリーンに映し出される。

電子線のアライナーによる調整手順を以下に示す。

1. 電子銃から電子線を照射する。
2. ウェーネルトを用いて、電子線を絞り込む
3. V_U を x,y 軸に対して与えて、スクリーン上に電子線が届くように調整する。
4. V_L を x,y 軸に対して与えて、電子線がスクリーンの中心にくるように調整する。
5. V_L を調整する際、(5.6)式を満たすように V_U の電圧も微調整する。

以上の手順を踏まえて、CMA までの電子線を調整した。アライナーの調整は、電子線のエネルギー、電子線源の位置に敏感であるので、この調整は毎回の実験でその都度行わなければならない。

5.4.2 CMA の調整

CMA(cylindrical mirror analyzer)^[4]は静電分光器のうちの一つである。静電分光器とは、電界のみ用いる分光器であり、スピンの方向は変えない。これを電子線に用いると、軌道は入射電子線のエネルギーのみに依存する。

図 5-5 に本研究で用いた CMA の模式図を示した。二つの円筒を中心軸に配置し、内筒、外筒の半径をそれぞれ r_{In}, r_{Out} とした。円筒は中心軸から下部のみ用い、内筒をアースとし、CMA への印加電圧を V_1 とした。点 P に集光した電子線を入射角 α で CMA に入射すると、点 Q に集光することができる。点 P, Q 間の距離を L とした。この系における点 Q への集光条件は入射電子線エネルギー E_0 を用いて、

$\alpha = 45^\circ, r_{In} = 14mm, r_{Out} = 42mm, L = 6.12r_{In},$ のとき

$\Delta V = V_1$ で

$$e\Delta V = \frac{E_0}{K_0} \log \frac{r_{Out}}{r_{In}} = 0.830E_0 \quad (5.7)$$

となる^[6]。

電子線のライナー③,④による調整について以下に述べる。ライナー①,②により CMA 入口に軸合わせした電子線は、CMA により 90° 軌道が曲がる。CMA 出口より出た電子線はライナー③,④を用いて電子線軸を調整した。さらに Mott 型スピン偏極検出器前に取り付けられた円筒型 3 段レンズを用いて、ターゲットである金に集光させた。Mott 型スピン偏極検出器のターゲットおよび内球に取り付けた電流計で取り込まれた電子線量を測定した。

ライナー③,④の調整は 5.4.1 節で述べたライナー①,②の調整方法と同じである。円筒型 3 段レンズは 2 段目に与える電圧によって 1 段目と 2 段目および 2 段目と 3 段目の間にレンズ作用が生じ焦点に電子線を集光できる。その調整方法は、電子線のエネルギーで決まる。調整は毎回の実験でその都度行わなければならない。

図 5-6(a)に入射電子線エネルギー 600eV のときの CMA 印加電圧と Mott 型スピン検出器に取り込まれた電子線量の関係を示した。熱電子銃からの総電子線量は 1mA とした。CMA 印加電圧 440V のときに最も効率良く電子線を Mott 型スピン偏極検出器に取り込むことができた。その電子線量は $3.2\mu A$ であった。ウェーネルトにより CMA

入口に集光した電子線の径は 10mm 程度である。CMA 入口径は 4mm である。その面積比より CMA に取り込まれる電子線量は総電子線量に対して 16%となる。アライナー、CMA、円筒型 3 段レンズは静電レンズである。静電レンズは電子線軸に対して近軸のみ作用する。ゆえに Mott 型スピン偏極検出器に取り込まれる電子線量は総電子線量に対して 0.3%となった。

図 5-6(b)に入射電子線エネルギーと最も効率よく電子線を Mott 型スピン偏極検出器に取り込める CMA 印加電圧の関係を示した。入射電子線エネルギーと CMA 印加電圧は比例関係になっており、その関係は(5.7)式と一致した。

以上のように熱電子源を用いて電子線軌道の調整を行った。

5.5 チャンネルトロンの調整

電子検出器としてチャンネルトロンを用いた。以下にチャンネルトロンの調整について述べる。

図 5-7 にチャンネルトロン計測制御系の概略図を示した。本研究では SJUTS 社製 CEM series KBL チャンネルトロンを用いた。チャンネルトロントとは電子増倍管の一つである。三つの電極からなり、入口に取り込まれた電子は、出口に向かい加速されながら内壁に衝突を繰り返し、増幅されてコレクターで検出される。一個の電子が 10^7 から 10^8 個に増幅される。

コレクターによって集められた電子は一つの電流パルスとして検出でき、そのパルスをプリアンプで電流増幅する。図 5-8(a)にプリアンプ後(図 5-7 中の(a)の位置)のパルス波形を示した。この時点ではパルスはのこぎりの波形になっていた。その後メインアンプによりパルスを更に増幅した。図 5-8(a)中に示した矢印のような強度の弱い信号は、チャンネルトロンに電子線を取り込んでいないときにも観察されたことから、ノイズと考えられる。そこでアンプの入力ゲートを調整し設定した電圧間の値をもったパルスのみ出力パルスとして取り出した。アンプのゲートを low レベル 0.2V、up レベル 10V とした。図 5-8(b)にアンプ後(図 5-7 中の(b)の位置)のパルス波形を示した。高さ 5V、長さ 500ns の矩形パルスとして検出された。CH 1 ~ 4 から得られたそれぞれの出力パルスは、National Instruments 社製 Lab View を用いた自作プログラムにより多チャ

ンネルパルスカウンターを介してカウントした。

熱電子源を用いてチャンネルトロンのカウント数の調整を行った。実験装置はすでに図 5-2 に示してある。5.4 節で調整した電子線を用いて実験を行った。このときターゲットの Au および内球へ取り込んだ電流値は 0.03 nA で、ターゲットへの加速電圧は 30kV とした。

図 5-9 にチャンネルトロンへの印加電圧の値と CH 1 ~ 4 のカウント数の関係 (a)Mott 型スピン偏極検出器に電子線を取り込んだ場合、(b)電子線を取り込まない場合 (ノイズ)、を示した。(a)の場合、チャンネルトロンへの印加電圧を上げていくと 2.1kV まではカウント数が上がり、その後飽和した。さらに、飽和電圧以上の電圧を用いるとカウント数が不安定になったことから、今後の実験では飽和電圧以下で電子線検出効率の高い電圧でチャンネルトロンのカウント数を調整する。(b)に示したように、チャンネルトロンへの印加電圧以下で、ノイズは全く検出されない。

5.6 GaAs(100)表面からのスピン偏極電子線を用いた

シャーマン関数の測定

5.2 節で述べたとおり、Mott 型スピン偏極検出器によるスピン偏極度測定を行う場合、スピン偏極度のわかった電子線源を用いてシャーマン関数という装置固有の値を測定し較正しなければならない^[1]。

GaAs に円偏光を照射した際、バンド間遷移の選択則による光励起により、その光電子がスピン偏極することが知られている^{[7]~[15]}。GaAs(100)の清浄表面上に Cs-O 層を形成することを NEA(Negative electron affinity)処理といい、その表面に円偏光を照射して得たスピン偏極光電子のスピン偏極度はこれまでの報告によると 25~40%である。^{[16][17][18][19]}。35%を越える高スピン偏極度は窒素点以下の低温実験でのみえられていることから、本研究では 25~35%と見積もった。この NEA によるスピン偏極電子線を用いて装置の較正を行った。

5.6.1 GaAs(100)NEA(Negative electron affinity)表面を用いた

シャーマン関数測定装置

図 5-10 に GaAs(100)NEA 表面を用いたシャーマン関数の測定装置の模式図を示した。図 5-8 の熱電子源の位置に p 型 GaAs(100)を z 軸に向けてセットした。GaAs(100)にバイアス電圧機能付きピコアンペアメータを取り付けた。Cs ディスペンサーという蒸着源を用いて GaAs(100)に Cs が蒸着できる。さらに GaAlAs 半導体レーザー(波長 780nm)、偏光子、 $\lambda/4$ 波長板をセットし、窓から円偏光レーザーとして入射できるようにした。円偏光レーザーは CMA 裏側にあけた $\phi 4\text{mm}$ の穴、 $\phi 4\text{mm}$ 入口をとおり抜け GaAs(100)に垂直入射する。GaAs(100)から放出した光電子は円筒型 3 段レンズを用いて CMA 入口に集光する。その後、5.4 節で調整した静電レンズ系の電圧値を用いて Mott 型スピン偏極検出器に電子線を取り込む。

5.6.2 シャーマン関数測定装置の光学系

図 5-10 中に本研究で用いた円偏光レーザーの光学系を示した。励起光源として GaAlAs レーザー(波長 780nm, 強度 2.4mW)を用いた。円偏光を作製するために、偏光子(グラントムソンプリズム)と $\lambda/4$ 波長板(適応波長 780nm)を用いた。光学系は x-y ステージにセットし、GaAs(100)にレーザー光を照射するように微調できる。

この光学系を用いて円偏光を作製した。図 5-11 に円偏光度の測定に用いた実験光学系を示した。GaAlAs 半導体レーザー、偏光子、 $\lambda/4$ 波長板、検光子、ダイオード型光量計の順に配置した。以下に、円偏光の作製手順を述べる。

1. レーザーの強度が最大になるようにレーザーの絞りを調整する。
2. 偏光子を取り付け、光量が最大になるように角度を設定する。(最も強度の強い直線偏光を得る。)
3. 検光子を取り付け、クロスニコル(光量が最小)を作る。
4. 偏光子、検光子の間に $\lambda/4$ 波長板を取り付け、強度が最大になるように調整する。($\lambda/4$ 波長板を用いた直線偏光となる。)

5. $\lambda/4$ 波長板を左周り、右回りに 45° ずつ回転すると、それぞれが左右円偏光となる。

以上の手順により作製した左右円偏光の円偏光度を測定した。円偏光を作製後、検光子を回転させたときの強度の最大値を I_{max} 、最小値を I_{min} とすると、円偏光度は

$$P_p = \frac{2(I_{max} I_{min})^{1/2}}{I_{max} + I_{min}} \quad (5.8)$$

と定義される^[20]。

図 5-12 に作製した直線偏光および左右円偏光の光量と検光子の角度の関係を(a)検光子の直後の位置、(b)図 5-10 の GaAs(100)の位置として示した。円偏光度は(a)の位置で 99.98%、(b)の位置で 99.6%であった。GaAs(100)の位置で円偏光度が 0.38%低下した原因は、レーザー光の端が CMA の穴や入口などに反射してしまったことが上げられる。いずれにせよ、高い円偏光度をもった円偏光を作製することができた。

5.6.3 GaAs(100)NEA の作製

GaAs(100)NEA の作製について述べる。GaAs 試料は日本電線社製の単結晶 p 型 GaAs(100)ウェハー(厚さ 0.35mm)(ドーピング元素: Zn を $1.0 \sim 4.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)を用いた。

大気に暴露した GaAs 表面は、酸素や炭素、またこれらの化合物によって覆われている。そのため、そのままでは表面に NEA 状態を作製できない。そこで以下のような大気中における下処理を行った。

1. GaAs(100)ウェハーを $5 \times 15 \text{mm}$ に切り出す。
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1 : 1$ の割合のエッチング溶液を作製する。
3. 2 の溶液に 30 秒間ゆっくり攪拌しながら浸す。
4. 3 が終了後直ちに沸騰した蒸留水に 30 秒間浸して洗浄する。
5. 沸騰した蒸留水から取り出した後、瞬時に GaAs 表面を乾燥させる。

GaAs 表面は金属に反応しやすく表面が反応した金属で覆われやすい。そこで 1~5 の工程は全てセラミックピンセットを用いて行った。

以上の下処理により、GaAs 表面を清浄にエッチングし、更に酸化膜を保護膜として形成することができる。

大気中の下処理を行った後、直ちに GaAs をサンプルホルダーに取り付け、真空チャンバー内にセットした。図 5-13 に GaAs サンプルホルダーの模式図を示した。GaAs は二本のネジで固定された Ta 箔で固定した。真空中で通電加熱を行うためセラミック碍子を用いて GaAs の絶縁を取った。GaAs は非常に抵抗値が高いので、通電加熱の際の伝導性をよくするために Ta と GaAs の間に In を挟みこんだ。後の熱処理により、In が GaAs 表面に達しないように、GaAs 表面の裏側に用いることと、その量に十分注意した。

図 5-18 に示した装置を用いて NEA 処理を行った。以下に NEA 処理の手順を述べる。

1. 装置を超高真空にする。(到達真空度 7×10^{-8} Pa)
2. GaAs を通電加熱により 580°C で 30 分加熱する。GaAs 表面の保護膜である酸化層は 500°C 以上で表面から脱離する。これにより清浄な GaAs(100)を得る。p 型 GaAs は 600°C 以上でドープ元素である Zn が脱離してしまうので注意する。
3. 加熱終了と同時に Cs ディスペンサーにより Cs を蒸着する。Cs ディスペンサーは 600°C から 700°C (赤色)とした。
4. 本研究で用いた装置の真空度における残留ガスはほぼ O_2 と考えられる。そのため、表面に Cs-O 層が形成される。
5. 円偏光レーザーを GaAs(100)に対して垂直に照射する。

図 5-14 に、本研究での NEA 処理による光電子量の径時変化を示した。バイアス電圧として、GaAs に -200V 与えた。Cs を蒸着してから約 600 秒後から光電子が放出され、徐々に光電子量が増え、約 1400 秒後に 190 nA 程度で安定した。

光電子量是用いる GaAs 表面に非常に敏感である。そのため毎回の NEA 処理ごとに、光電子量が安定してからの寿命が異なる。本研究では光電子量は $100\text{ nA} \sim 1\ \mu\text{A}$ 程度、寿命は $600\text{ sec} \sim 3600\text{ sec}$ 程度であった。5.4 節にて電子線を調整した結果、電子線源から放出した電子のうち 0.3% を Mott 型スピン偏極検出器に取り込むことができる。さ

らに、5.5節の実験で、Mott型スピン偏極検出器のチャンネルトロン調整の際、取り込んだ電子線量は0.04nAであった。本研究で得たNEAによる光電子線量は、Mott型スピン偏極検出器での測定に十分である。

5.6.4 シャーマン関数の測定

得られた、GaAs(100)からの光電子を用いてシャーマン関数の測定を行った。

(5.2)式ではスピン軌道相互作用(5.1)式の軌道角運動量*l*の異なる左右のチャンネルトロンのカウント数の非対称性でアシンメトリーを定義した。今度はスピン偏極方向を左右円偏光の向きにより反転することができるので、(5.1)式のスピン角運動量の異なる左右円偏光におけるチャンネルトロンのカウント数 N_{ilcp}, N_{ircp} の非対称性でアシンメトリー A_i を

$$A_i = \frac{N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}}{N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}} = \frac{N_{ilcp} - N_{ircp}}{N_{ilcp} + N_{ircp}} \quad (i = 1 \sim 4) \quad (5.9)$$

とかける。各チャンネルで、左右円偏光に対してMott型スピン偏極度のカウント数を計測し、アシンメトリーを求めた。

図5-15(a)に左右円偏光に対する各チャンネルのカウント数、左回り円偏光(●),右回り円偏光(○)としてそれぞれ示した。横軸はチャンネルの位置である。全てのチャンネルのカウント数がおおよそ揃うようにチャンネルトロンへの印加電圧を調整した。カウントを100000カウントまで積算した。このときの統計誤差は0.27%となる。(a)に示したように左右円偏光において、積算カウント数が異なった。測定は左回り円偏光、右回り円偏光の順で行っている。そのため、レーザーの微小なブレによる左右円偏光の強度が異なり、光電子量も異なる。そこで、図5-15(b)に示したように、各チャンネルのカウント数をCH1~4の総カウント数で割って規格化した。左右円偏光のカウント数を相対的にそろえることができた。この(b)に示した値を各チャンネルのカウント数、 N_{ilcp}, N_{ircp} とした。

この N_{ilcp}, N_{ircp} に(5.9)式を用いて各チャンネルトロンにおいてアシンメトリーを計算した。図5-16にその結果を示した。実線で示したようにアシンメトリーはsin関数でフィッティングできた。振幅の最大値の位置はスピン偏極方向を意味し、その値から

(5.3)式を用いてシャーマン関数を計算できる。

結果、振幅最大値の位置は 0° であり、これは図 5-3(a)より z 軸方向である。つまり、GaAs からの光電子はレーザー入射方向にスピン偏極していることを実証している。さらにその値は先に述べたとおり $0.25 \sim 0.35$ ^{[16][17][18][19]}であることが知られているので、それを(5.3)式に代入し、シャーマン関数は

$$S = \frac{A}{P} = \frac{0.036}{0.25 \sim 0.35} = 0.10 \sim 0.14 \quad (\because P_{GaAs} = 25 \sim 35\%) \quad (5.10)$$

となった。但し、今後は P_{GaAs} の不確定幅によるシャーマン関数の幅に十分に注意しつつ、 $S=0.12$ とする。

以上より、電界放射顕微鏡・電界イオン顕微鏡付き Mott 型スピン偏極検出器の装置の較正をした。

5.7 第5章のまとめ

CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器の作製、電子線の軌道調整、およびスピン偏極度の較正を本章で行った。以下にまとめを述べる。

- 磁性針先端からの電界放出電子のスピン偏極ベクトルを 3 次元的に検出するために CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器を作製した。この装置は、スピン方向を変えずに静電的に電子の軌道を直角に曲げる CMA を取り付け、さらに針を針軸を中心に回転することで、スピン偏極方向を 3 次元的に検出できる。この測定原理はこれまでに無い新しい手法である
- 熱電子源を用い電子線軌道の調整を行った。加速電圧に対して、アライナー、CMA、円筒型 3 段レンズの電圧の最適化を行った。電子線源からの総電子線量に対して、CMA の入口に 16%、Mott 型スピン検出器のターゲットに 0.3% の電子線を取り込むことができた。
- 熱電子源を用いチャンネルトロン調整を行った。プリアンプ後の出力パルスを測定し、0.2V 未満の出力パルスはノイズであることを確認した。アンプのゲートを 0.2V 以上に設定し、ノイズによるパルスを除去した。チャンネルトロンに取り込まれた電子数に比例した数の矩形パルス信号をカウンターボード介して自作した Lab View プログラムで計測した。チャンネルトロン印加電圧に対するカウント数特性を測定し、チャンネルトロンのカウント数の飽和電圧を調べた。チャンネルトロンの飽和電圧以下で、ノイズが全く検出されないことを確認した。
- GaAs(100)NEA からスピン偏極光電子を得た。GaAlAs レーザー、偏光子、 $\lambda/4$ 波長板を用いて、99.6% の円偏光を作製した。GaAs(100)を NEA 処理し、100nA 以上で 10~50 分ほどの寿命で安定なスピン偏極電子線を得た。電子線源の総電子線量に対して、Mott 検出器に取り込まれる電子線量は 0.3% の 0.03 nA であるので、Mott 型スピン偏極検出器の測定に十分な電子線量であった。
- GaAs(100)NEA から得たスピン偏極電子線を用い、Mott 型スピン偏極検出器の較正(シャーマン関数の測定)を行った。GaAs(100)NEA からの光電子のスピン偏極度を 25~35% として測定を行ったところ、シャーマン関数は 0.10~0.14 であった。

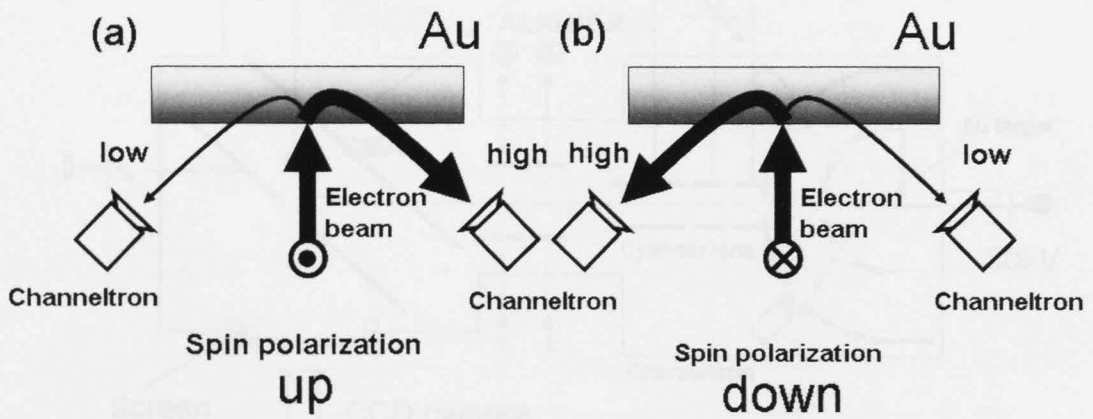


図 5-1 : Mott 型スピン偏極検出器の原理図. (a)スピン偏極方向が紙面手前側を向いている up 状態,(b)スピン偏極方向紙面奥側を向いている down 状態



図 5-3 : (a)X 軸方向から見た Mott 型スピン偏極検出器のチャンネル検出器の配置と実験座標系の関係、(b) X 軸と CH2,CH4 の検出面としてみた。

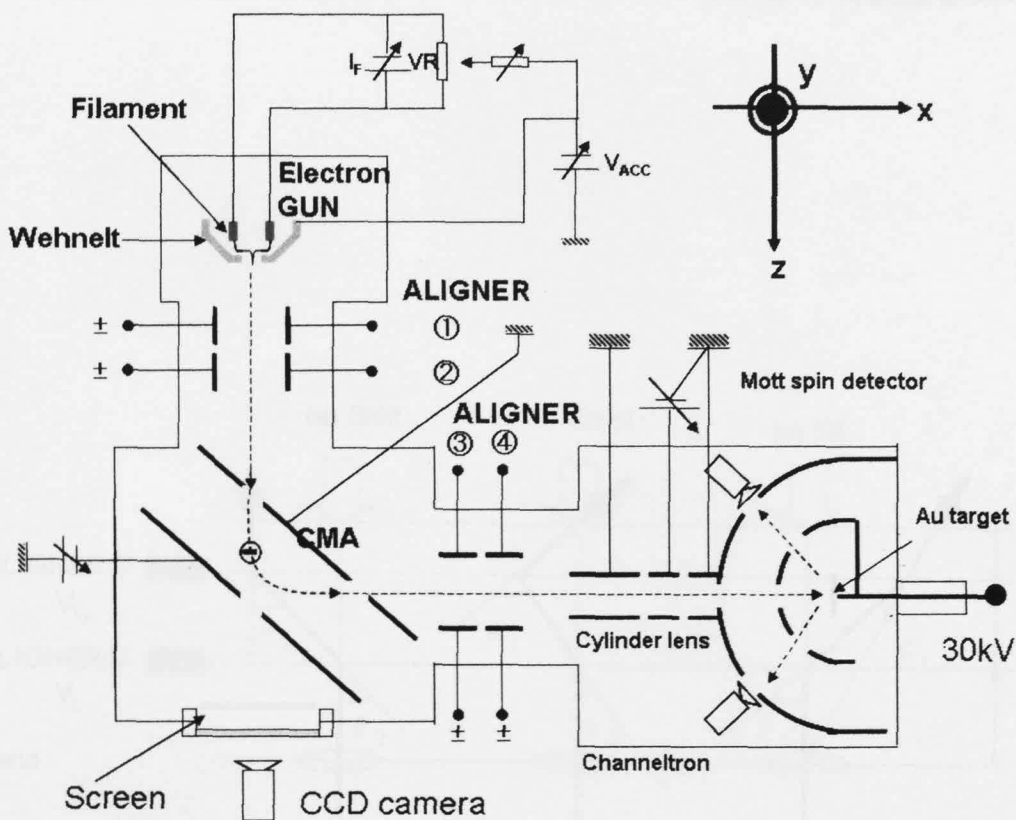


図 5-2 : CMA 付き Mott 型スピン偏極極検出器の模式図

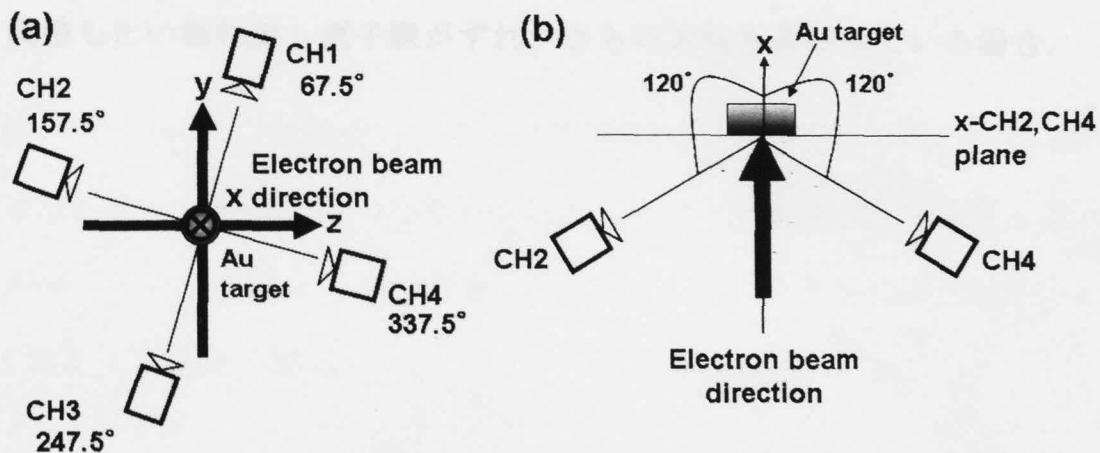


図 5-3 : (a)x 軸方向から見た Mott 型スピン偏極検出器のチャンネルトロンの配置と実験座標系の関係,(b) x 軸と CH2,CH4 の断面図としてみた、

Mott 型スピソ偏極検出器のチャンネルトロソの配置と実験座標系の関係.

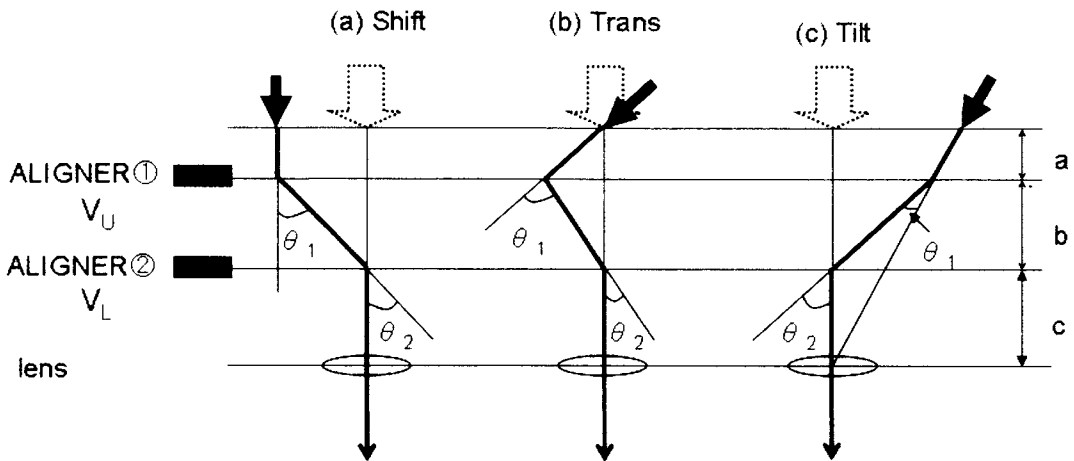


図 5-4 : アライナーの一般的な作用. (a)調整したい軸に対し電子線がずれている場合,(b)調整したい軸に対し電子線の方が曲がっている場合,(c)調整したい軸に対し電子線がずれ、さらに方向も曲がっている場合.

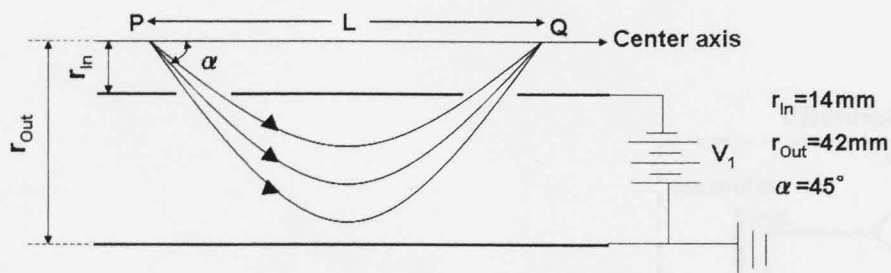


図 5-5 : CMA の模式図

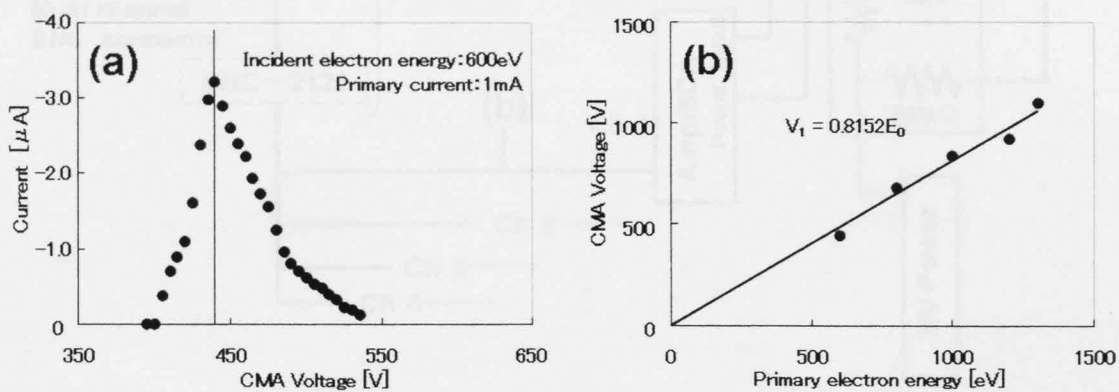


図 5-6 : (a)に入射電子線エネルギー600eV のときの CMA 印加電圧と Mott 型スピン検出器に取り込まれた電子線量の関係,(b)入射電子線エネルギーと最も効率よく電子線を Mott 型スピン偏極検出器に取り込める CMA 印加電圧の関係

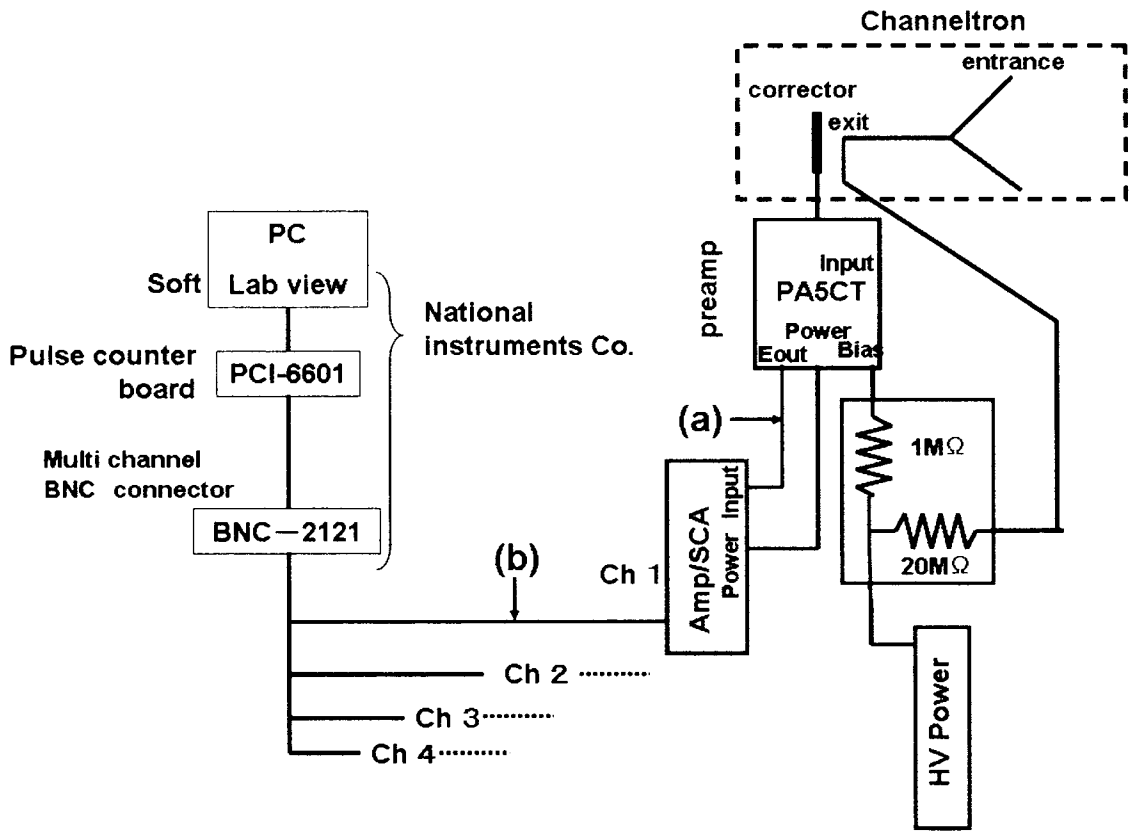


図 5-7 : チャンネルトロンを用いた電子検出器の概略図

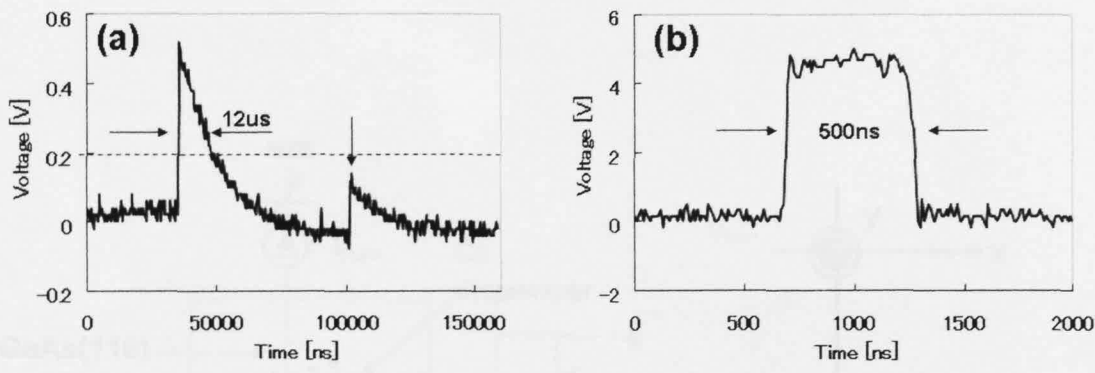


図 5-8 : チャンネルトロン出力に対する波形. (a)プリアンプ後(図 5-14 中の(a)の位置),(b) アンプ後(図 5-7 中の(b)の位置)

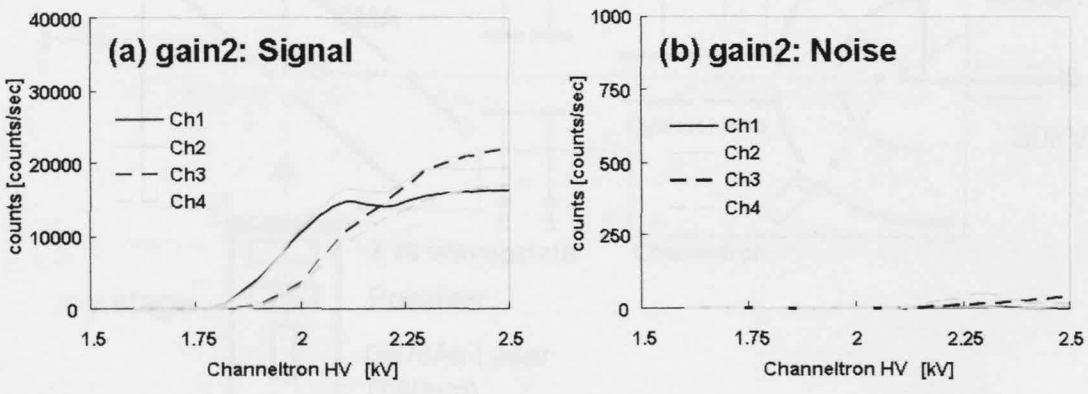


図 5-9 : チャンネルトロンへの印加電圧の値と CH 1 ~ 4 のカウント数の関係. (a)電子線を取り込んだ場合,(b)電子線を取り込まない場合(ノイズ)

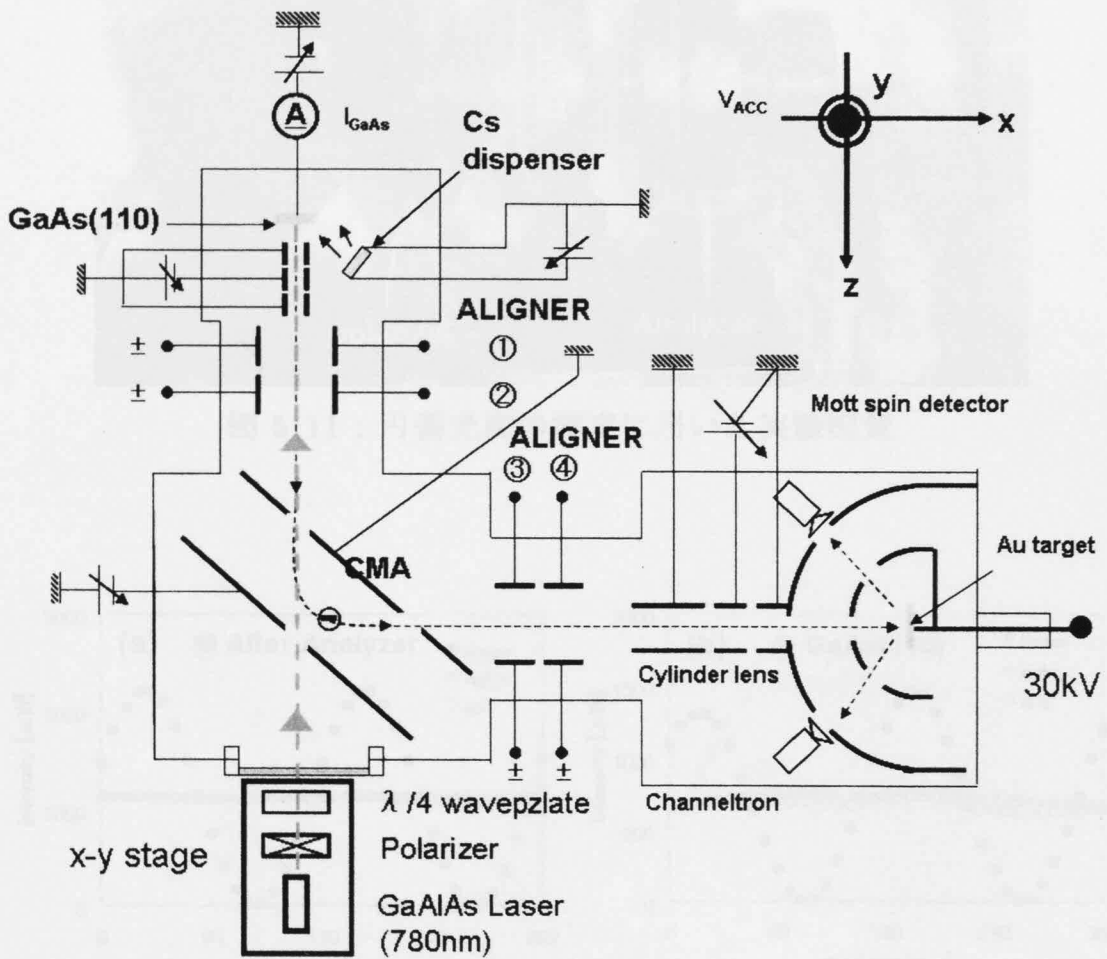


図 5-10 : GaAs(100)NEA 表面を用いたシャーマン関数測定装置

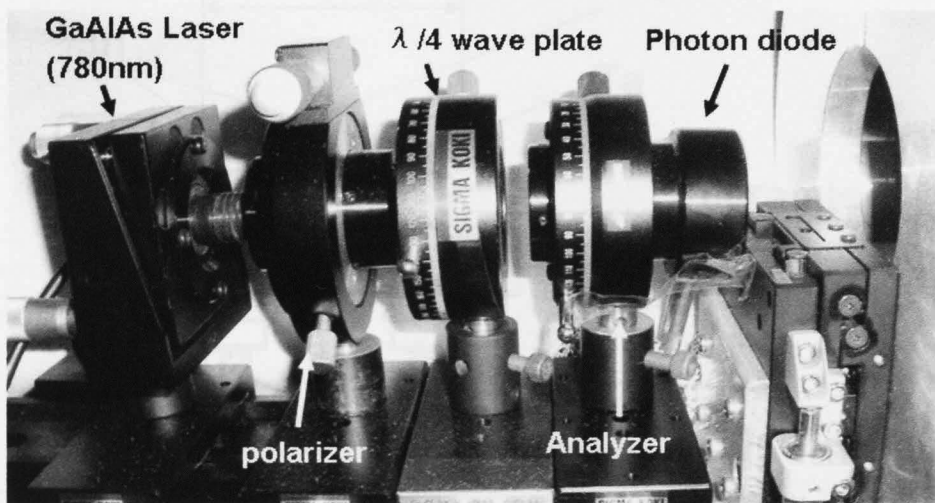


図 5-11 : 円偏光度の測定に用いた実験配置

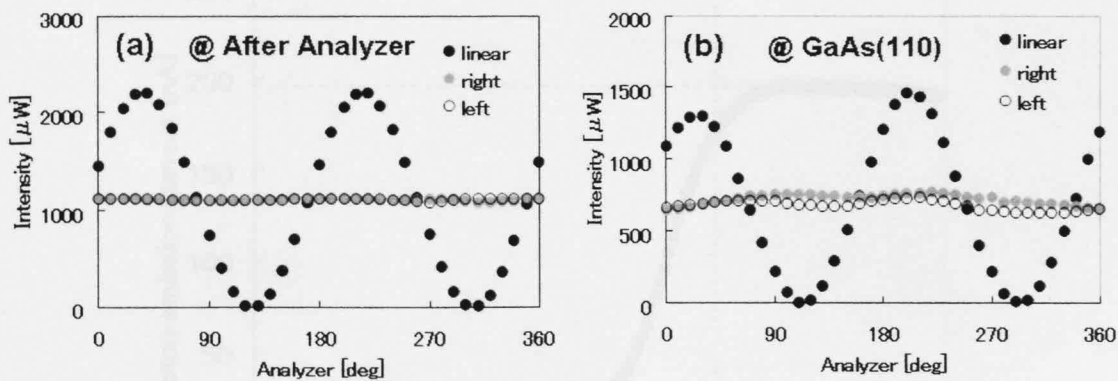


図 5-12 : 円偏向度測定. 直線偏光および左右円偏光の光量と検光子の角度の関係. (a)検光子の直後の位置,(b)図 5-10 の GaAs(100)の位置

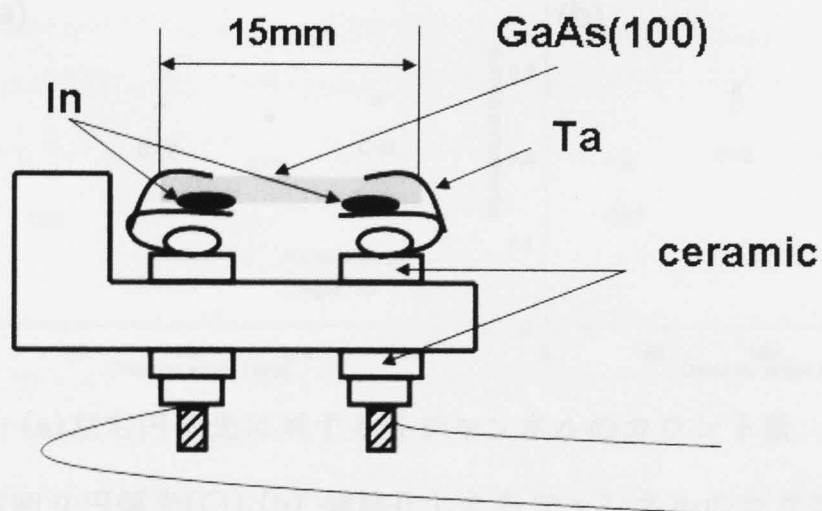


図 5-13 : GaAs サンプルホルダー模式図

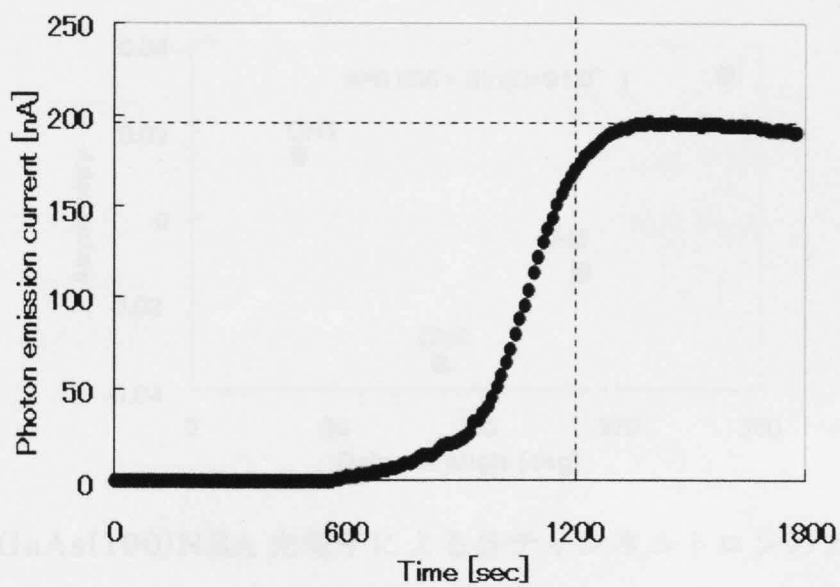


図 5-14 : GaAs(100)NEA 表面からの光電子量の径時変化

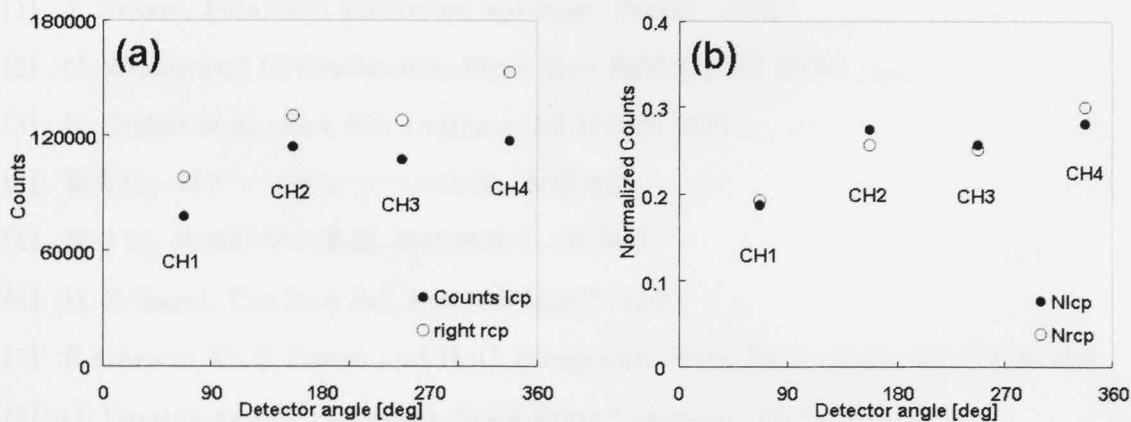


図 5-15 : (a)左右円偏光に対する各チャンネルのカウント数. 左回り円偏光(●),右回り円偏光(○),(b) 規格化した各チャンネルのカウント数. 各チャンネルトロンのカウント数を CH1~4 の総カウント数で割った.

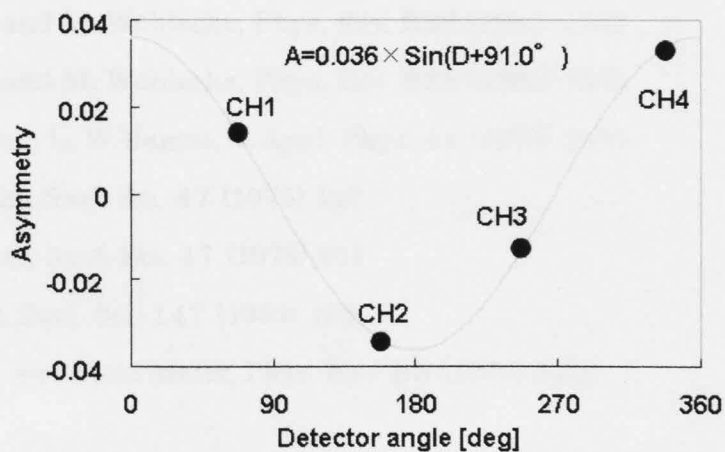


図 5-16: GaAs(100)NEA 光電子による各チャンネルトロンのアシンメトリー.

第 5 章 参考文献

- [1] J. Kessre, Polarized Electrons, springer. Berlin. 1982
- [2] G. Waiier and U. Gradmann, Phys. Rev. **B26** (1982) 6330
- [3] E. Kisker et al., Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 1137
- [4] 裏克己, 電子・イオンビーム光学, 岩波出版
- [5] 溝口正, 物質科学の基礎 物性物理学, 裳華房
- [6] H. Z. Sarel, The Rev. Sci. Inst, **38** (1967) 1210
- [7] F. Garwin, D. T. Pierce and H. C. Siegmann, Helv. Phys. Acha. **47** (1974) 393
- [8] G. Lample and C. Weisbuch, Solid State Commun. **16** (1975) 877
- [9] D. T. Pierce and F. Meier, Phys Rev, **B13** (1976) 5458
- [10] D. Conrath, T. Hermanni, N. Ludwing and E. Reichert, Appl. Phys. **20** (1979) 155
- [11] J. Kirschner, H. P. Open and H. Ibeeh, Appl. Phys. **A30** (1983) 177
- [12] C. Y. Prescott, *et al*, Phys. Lett. **B77** (1978) 347
- [13] G. Borstel and M. Wöhlecke, Phys. Rev. **B24** (1981) 2321
- [14] G. Borstel and M. Wöhlecke, Phys. Rev. **B26** (1982) 1148
- [15] G. Borstel and M. Wöhlecke, Phys. Rev. **B28** (1983) 1983
- [16] J. J. Vebbing, L. W. James, J. Appl. Phys. **41** (1970) 4505
- [17] B. Goldstein, Surf. Sci. **47** (1975) 143
- [18] B. J. Stocher, Surf. Sci. **47** (1975) 501
- [19] D. Rodway, Surf. Sci. **147** (1984) 103
- [20] D.P. Pierce and Felix Meier, Phys. Rev. **B3** (1976) 5484

第 6 章 Fe/W 針先端からの電界放出電子の

スピン偏極度

本研究の目的は、Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピン偏極度の測定とその制御である。電界放出電子のスピン偏極度は針先端の磁化の向きに依存するため、針先端の磁化を制御することにした。本研究の背景として、磁性探針を用い SP-STM の平面試料の面内成分の磁気像を得ることに興味がある。その原理上、針の軸方向と垂直成分、つまり針先端面の面内成分にスピン偏極方向を制御できると、もっとも大きい磁気コントラスを得ることが出来る。よって、針先端面の面内成分にスピン偏極度を制御したい。

磁化の向きは、結晶磁気異方性と形状磁気異方性の足し合わせで決まる。そこで本章では、第 4 章にて針先端の結晶配列を調べた半球型 W 針と、先端形状に異方性をもたせた扁平型 W 針を下地に用いることにした。

スピン偏極度測定には第 5 章で述べた CMA 付き Mott 型スピン偏極検出器を用いる。スピン偏極度は 3 次元のベクトル量であるが、Mott 型スピン偏極検出器は電子線の入射方向のスピン偏極度成分を測ることができないため、電子の放出源と Mott 型スピン偏極検出器の間に CMA を用い、スピン方向を変えずに静電的に電子の軌道を直角に曲げた。針を針軸のまわりに回転し、その都度スピン偏極度を測定することで電界放出電子のスピン偏極度を 3 次元的に測定する。

6.1 電界放出電子のスピン偏極度実験の手順

図 6-1 に本研究で用いた実験装置の模式図と実験室系での x, y, z の座標軸を示した。第 5 章で調整を行った CMA 付き Mott 型スピン検出器と第 4 章で述べた Fe 蒸着器付き FIM/FEM 装置を合体させた。その時、針先端の位置が図 5-10 のときの GaAs 表面と同じ位置に来るようにした。第 5 章で述べたように、この系での Mott 型スピン偏極検出器のシャーマン関数は $S=0.12$ と求められている。

実験座標系は針の軸を z 軸に取り、この z 軸に直行する水平方向と鉛直方向をそれぞれ x 軸 y 軸とした。針は FIM/FEM チャンバーの中心にセットし、回転導入器を用いて y 軸と z 軸で回転可能である。

針を z 軸に向けて電界放出する。電界放出電子は第 5 章で与えられた条件の静電レンズをとおり、Mott 型スピン偏極検出器に取り込まれる。Mott 型検出器はこの実験系ではスピン偏極の x 成分は検出できないため、針先端のスピン偏極度を 3 成分で求めるには針を z 軸を中心として回転させる。

本研究の目的は Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピン偏極度ベクトルの絶対値と方向を針に固定した座標系で求めることである。

実験室系でのスピン偏極ベクトルの 3 成分は極座標表示で

$$P_x = P \sin \theta \cos \varphi \quad (6.1)$$

$$P_y = P \sin \theta \sin \varphi \quad (6.2)$$

$$P_z = P \cos \theta \quad (6.3)$$

と書ける。ここで P_z は CMA でスピン方向が変わらないので、Mott 検出器で直接測ることができる。

図 6-2(a)に示したように、針軸に対する回転角を φ_a とする。たとえば扁平型針の場合、この φ_a は、針軸方向からみた楕円の長軸(a 軸)と x 軸とのなす角である。そして、

$$\varphi - \varphi_a = \varphi_p \quad (6.4)$$

は 針に固定した座標系での偏極ベクトルと a 軸のなす角の x-z 面内成分となる。針を z 軸を中心として回転させると φ_a, φ が変化し、 $P_y = P \sin \theta \sin \varphi$ が変化する。 P_y が最大、 $P_{y\max}$ になるのは $\varphi = 90^\circ$ のときであるから、それを与える針の回転角を φ_{am} とすれば、

$$\varphi_p = 90 - \varphi_{am} \quad (6.5)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{P_{y\max}}{P_z} \right) \quad (6.6)$$

$$P = \sqrt{P_{y\max}^2 + P_z^2} \quad (6.7)$$

と、すべてを実験によって求めることができる。以下この手順にそって実験結果を示す。

図 6-2(b)に Mott 型スピン偏極検出器のチャンネルトロンの配置と実験座標系の関係を示した。入射電子線方向が x 軸、それに垂直な水平方向が z 軸、鉛直上向き方向が y

軸となる。

Fe/W 針先端からの電界放射電子のスピンの偏極の向きを調べる場合、新たにアシンメトリーを対角対のチャンネルトロン同士のカウント数 N_i を用いて、

$$A_{13} = \frac{N_1 - N_3}{N_1 + N_3} \quad (6.8)$$

$$A_{42} = \frac{N_4 - N_2}{N_4 + N_2} \quad (6.9)$$

とした。

針先端からの電界放射電子のスピンの偏極方向は P_x , P_y , P_z の 3 次元の成分を持つ。電界放出電子を直接 Mott 検出器に入れた場合、(6.8)式、(6.9)式より A_{13} 、 A_{42} が求まるのみで、3 次元ベクトルに対して 2 つ情報しか得られないため、すべてのベクトル成分を求めることができない。そこで、CMA を入れて水平面内で正電場により電子の軌道を直角に曲げた。このとき電子のスピンの方向は保存される。その上で針を z 軸を中心として回転させた。チャンネルトロンによるアシンメトリー A_{13} 、 A_{42} を φ_a の関数として測定を行う。この結果を解析し、針先端からの電界放射電子のスピンの偏極度方向を求める。

スピンの偏極 STM/STS の探針は、W 針の上に強磁性 Fe 薄膜を蒸着したものが用いられている。従来の研究で W 表面に Fe を 3nm 以上蒸着することで、磁化が磁化容易軸方向に固定されることが報告されている。そこで本研究では W 針先端に Fe を 10nm 蒸着した。

磁性針先端からの電界放射電子のスピンの偏極方向を調べるために針軸を z 軸として a 軸を x 軸から φ_a だけ回転させる。そのときのわずかな偏芯により針軸の振れが生じ、電界放射電子の発生位置が動く可能性があるため、非磁性針を用いた場合もアシンメトリーが検出される恐れがある。そこで本研究では、まず半球型 W 針先端からの電界放射電子の測定を各 φ_a に対して行った。その後針を Fe 蒸着源に向け、Fe を蒸着スピード $0.17\text{\AA}/\text{sec}$ にて 10nm 先端に蒸着した。その後、この Fe/W 針を z 方向に戻してから、先端からの電界放射電子の測定を各 φ_a に対して行った。

W 針の測定で全てのチャンネルのカウント数が同じ計数率になるようにチャンネル

トロンのゲインを調整した。全てのチャンネルにおいて積算カウント数がおおよそ 10000 カウントたまるまで測定した後、チャンネルトロンの設定を変えないで、Fe/W 針に対して測定を行った。

6.2 実験結果および考察

6.2.1 半球型 Fe/W 針

半球型針はその先端形状が軸対称であるため、針回転角 φ_a の基準位置をどこに取るか決める必要がある。そこで、針をセットした際のその位置を $\varphi_a=0^\circ$ とする。

表 6-1, 表 6-2 にそれぞれ半球型 W 針, 半球型 Fe/W 針の針軸回転角 φ_a と各チャンネルのカウント数の関係を示した。 $\varphi_a = -90^\circ, -45^\circ, -0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 以外では信頼できるデータがとれなかった。

各チャンネルのカウント数 $N_i (i=1\sim 4)$ を (6.2), (6.3) 式に代入し、対角にある CH1 と CH3 および CH2 と CH4 のカウント数のアシンメトリー A_{13} および A_{42} を求めた。図 6-3 に (a) W 針、(b) Fe/W 針における、 φ_a とアシンメトリー A_{13} (●) および A_{42} (○) の関係を示した。非磁性の W 針でもアシンメトリー A_{13} および A_{42} として検出される。しかしながら、針を回転してもアシンメトリーの値が変化していないことから、これはスピン偏極によるものではなく、非磁性 W 針先端の電子源位置の偏芯に依存するものと考えられる。

強磁性体を蒸着した Fe/W 針ではアシンメトリー A_{13} および A_{42} は電界放出電子のスピン偏極により生じているものと考えられるが、電子源の偏芯の効果も排除できない。そこでこの非磁性 W 針のアシンメトリーを、磁性針である Fe/W 針のアシンメトリーから差し引いて、スピンに依存するアシンメトリーとした。図 6-4(a) にこの補正したアシンメトリー A_{13} (●) および A_{42} (○) を示した。

校正後のアシンメトリーを第 5 章で求めたシャーマン関数 ; $S=0.12$ で割って、スピン偏極度の成分 P_{13} (●) および P_{42} (○) を求め図 6-4(b) に示した。

この P_{13} および P_{42} は Fe/W 針からの電界放出電子のスピンの偏極ベクトルを x 軸方向から観察し、それぞれのチャンネルトロン CH1 と CH3, CH2 と CH4 方向の成分を求めたものである。次に P_{13}, P_{42} を z 軸成分と y 軸成分として P_y, P_z に書き直す。

図 6-5 にスピンの偏極ベクトル P と P_{13}, P_{42} 成分および P_y, P_z 成分の関係を示した。スピンの偏極ベクトルの yz 面内成分 $P \sin \theta$ と CH4 方向のなす角を ψ とすれば、

$$P_{13} = P \sin \theta \sin \psi \quad (6.10)$$

$$P_{42} = P \sin \theta \cos \psi \quad (6.11)$$

$$P \sin \theta = \sqrt{P_{13}^2 + P_{42}^2} \quad (6.12)$$

$$\psi = \tan^{-1} \left(\frac{P_{13}}{P_{42}} \right) \quad (6.13)$$

である。これを実験室座標系で表せば、

$$P_z = P \sin \theta \cos(\psi - 22.5^\circ) \quad (6.14)$$

$$P_y = P \sin \theta \sin(\psi - 22.5^\circ) \quad (6.15)$$

となる。

結果は表 6-2 にまとめた。

図 6-6 に半球型 Fe/W 針による電界放射電子のスピンの偏極ベクトルの P_z (●), P_y (○) 成分を示した。針の実験座標系での配置から P_z は針軸方向のスピンの偏極を示す。針軸方向のスピンの偏極度は z 軸に関する針の回転角 φ_a を変えても変化しない。図 6-6 中の黒色実線で示したように P_z を直線でフィッティングすると、スピンの偏極度は

$$P_z = P \cos \theta = 0.28 \quad (6.16)$$

であった。

実験座標系での配置から P_y は針軸に対して垂直面内方向のスピンの偏極度の y 軸への射影成分である。そこで針軸を z 軸として回転角 φ_a だけ変化させると、 P_y は sin 関数的に変化する。図 6-6 の灰色実線で示したように P_y は

$$P_y = -0.30 \sin(\varphi_a + 31^\circ) + 0.13 \quad (6.17)$$

と、sin 関数でフィッティングできた。しかし、ここで本来原理的には検出されない底

上げ定数が検出されていることがわかる。前述のとおり、非磁性針のアシンメトリーを差し引くことにより、偏芯による電子線強度差に依存したアシンメトリーの補正は行った。針先端の磁化が偏芯により回転軸対象に回転しないため、この底上げ定数が生じたと考えられる。そこでこの回転軸のぶれを P_z の変化量として \sin 関数フィッティングで求め、実際のスピン偏極度から補正した。この補正後の P_z, P_y も表 6-2 に示した。

図 6-7 に補正後の半球型 Fe/W 針による電界放射電子のスピン偏極ベクトルの P_z (●), P_y (○) 成分を示した。黒色実線で示したように P_z を直線でフィッティングすると、スピン偏極度は

$$P_z = P \cos \theta = 0.31 \quad (6.18)$$

であった。

また、補正後の P_y の振幅は針軸と垂直方向のスピン偏極度の最大値を示し、

$$P_{y \max} = P \sin \theta = 0.31 \quad (6.19)$$

であった。また位相

$$\varphi_a = -120^\circ \quad (6.20)$$

で最大値を示した。

半球型 Fe/W 針先端のスピン偏極度の絶対値は

$$P = \sqrt{P_{y \max}^2 + P_z^2} = 0.44 \quad (6.21)$$

となる。

平坦な Fe 表面のスピン偏極度は様々な報告がされているが、その値はおおよそ 30% から 50% である。本研究の値もそれらとおおよそ一致した。針先端のスピン偏極度の針軸方向 P_z 、針軸に対して垂直方向の P_y 、さらに P_y が最大になる φ_a が求まった。そこで針先端のスピン偏極ベクトルを求めることができる。結果として、半球型 Fe/W 針先端のスピン偏極方向は針軸に垂直な面内方向で、から $\varphi_p = 90^\circ - (-120^\circ) = 210^\circ$ 、針軸 (z 軸) から $\theta = 45^\circ$ 傾いた方向であった。

本研究にて半球型 Fe/W 針先端のスピン偏極ベクトルの測定に成功した。これは、針先端のスピン偏極ベクトルを 3 次元全て測定した初めての例である。

半球型 Fe/W 針のような軸対称な形状の場合、その針表面の Fe は先端の結晶配列に

より磁化容易軸方向に磁化しやすいと考えられる。しかしながら、第4章で述べたとおり、本研究において半球型 Fe/W 針先端の原子配列について明確な情報は得られておらず、その先端の結晶磁気異方性によるスピン偏極ベクトルの制御は現在のところ困難である。

6.2.2 扁平型 Fe/W 針

前節にて、半球型 Fe/W 針のスピン偏極ベクトルの測定について述べた。本節では、同様に扁平型 Fe/W 針のスピン偏極ベクトルについて測定する。

表 6-3 に(a) W 針、(b) Fe/W 針における、針軸回転角 φ_a と各チャンネルのカウンタ数の関係を示した。 $\varphi_a = -135^\circ, -90^\circ, -45^\circ, 45^\circ$ 以外では信頼できるデータがとれなかった。

各チャンネルのカウンタ数 $N_i (i=1\sim 4)$ を(6.2),(6.3)式に代入し、対角にある CH1 と CH3 および CH2 と CH4 のカウンタ数のアシンメトリー A_{13} および A_{42} を求めた。図 6-8 に (a) W 針、(b) Fe/W 針における、 φ_a とアシンメトリー A_{13} (●) および A_{42} (○) の関係を示した。半球型針の場合と同様に、非磁性の W 針ではアシンメトリー A_{13} および A_{42} は小さいが、完全にゼロではない。今回も、非磁性 W 針のアシンメトリーは電子源の位置の偏芯に依存するものと考えられる。

Fe/W 針においても、非磁性 W 針のアシンメトリーを、磁性針である Fe/W 針のアシンメトリーから差し引いて、スピンに依存するアシンメトリーとした。図 6-9(a),(b) にそれぞれ、補正したアシンメトリー A_{13} (●), A_{42} (○) および、アシンメトリーから計算したスピン偏極度の成分 P_{13} (●), P_{42} (○) を示した。さらに、 P_{13}, P_{42} を z 軸成分と y 軸成分とした P_z, P_y に書き直し、結果を表 6-4 にまとめた。

図 6-10 に扁平型 Fe/W 針による電界放射電子のスピン偏極ベクトルの P_z (●), P_y (○) 成分を示した。半球型 Fe/W 針と同様に P_z は針軸方向のスピン偏極を示す。針軸方向のスピン偏極度は z 軸に関する針の回転角 φ_a を変えても変化しない。図 6-10 中の黒色実線で示したように P_z を直線でフィッティングすると、スピン偏極度は

$$P_z = P \cos \theta = 0.12 \quad (6.22)$$

であった。

また、 P_y に関しても、半球型 Fe/W 針と同様に針軸に対して垂直面内方向のスピ
ン偏極度の y 軸への射影成分であるため、針軸を z 軸として回転角 φ_a だけ変化させると、
 P_y は \sin 関数的に変化する。図 6-10 灰色実線で示したように P_y は

$$P_y = 0.35 \sin(\varphi_a + 29^\circ) + 0.071 \quad (6.23)$$

と、 \sin 関数でフィッティングできた。やはり、ここでも底上げ定数が存在する。そこ
で半球型 Fe/W 針の場合と同じ方法で補正を行い、補正後の P_y, P_z も表 6-4 に示した。
図 6-11 に補正後の扁平型 Fe/W 針による電界放射電子のスピ
ン偏極ベクトルの P_z (●), P_y (○)成分を示した。黒色実線で示したように P_z を直線
でフィッティングすると、ス
ピン偏極度は

$$P_z = P \cos \theta = 0.16 \quad (6.24)$$

であった。

また、補正後の P_y の振幅は針軸と垂直方向のスピ
ン偏極度の最大値を示し、

$$P_{y \max} = P \sin \theta = 0.36 \quad (6.21)$$

であった。また位相

$$\varphi_a = 62^\circ \quad (6.22)$$

で最大値を示した。

扁平型 Fe/W 針先端のスピ
ン偏極度の絶対値は

$$P = \sqrt{P_{y \max}^2 + P_z^2} = 0.39 \quad (6.23)$$

となる。

この値は、半球型 Fe/W 針の結果ともおおよそ一致している。

針先端のスピ
ン偏極度の針軸方向 P_z 、針軸に対して垂直方向の P_y 、さらに P_y が最
大になる φ_a が求まった。そこで針先端のスピ
ン偏極ベクトルを求めることができる。

針軸に対して垂直な断面は非常に細長い楕円形となっており、長軸を a 軸とした。

結果として、扁平型 Fe/W 針先端のスピ
ン偏極方向は針軸に垂直な面内で a 軸から
 $\varphi_p = 90^\circ - 62^\circ = 28^\circ$ 、針軸 (z 軸) から $\theta = 66^\circ$ 傾いた方向であった。

この扁平型 Fe/W 針のような軸対称性を持たない形状を取ったとき、表面の Fe は先

端の長軸方向に形状異方性により磁化しやすい。今回測定された扁平型 Fe/W 針からの電界放出電子のスピンの偏極方向は針軸に垂直な面から 24° 立ち上がった方向、面内で長軸 (a 軸) から 28° 傾いている。

針先端からの電界放出電子のスピンの偏極度は、半球型 Fe/W 針、扁平型 Fe/W 針ともにこれまでの平坦な Fe 表面のスピンの偏極度の値とおおよそ一致していることから、本研究で行ったスピンの偏極度測定の結果は信用できる値である。さらに、半球型 Fe/W 針に比べ、扁平型 Fe/W 針を使用したほうが、スピンの偏極ベクトルの針軸と垂直成分(針先端面内成分)が大きい。しかしながら、電界放出点における Fe からの放出電子のスピンの方向は形状による全体の磁気異方性の方向とは異なっていた。

本研究で用いた扁平型 W 針の先端の結晶方位は針軸に対して垂直な長軸方向に $\langle 110 \rangle$ 配向している。しかしその上の Fe の原子配列に関しては今のところ明確な情報は得られていない。

6.3 第6章のまとめ

本章では、Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピンの偏極ベクトルを測定することと、そのスピンの偏極度を制御することを目的とした。半球型 Fe/W 針と扁平型 Fe/W 針どちらの針においても、その先端からの電界放出電子のスピンの偏極度を 3 次元的に測定することに成功した。以下にそのまとめを述べる。

- 針先端の電界放出電子のスピンの偏極度を 3 次元的に解析する手順を示した。
- 本研究にて、初めて磁性針先端のスピンの偏極度を 3 次元的に測定することに成功した。
- 半球型 Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピンの偏極ベクトルを測定した。スピンの偏極度は 44% で、その方向は針軸に垂直な面から 45° 立ち上がった方向に傾いていた。
- 半球型 Fe/W 針はその先端の結晶配列が明らかでないこと、形状が針軸に対して対称的あることから、スピンの偏極方向は制御できない。
- 扁平型 Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピンの偏極ベクトルを測定した。スピンの偏極度は 39% で、その方向は針軸に垂直な面から 24° 立ち上がった方向、面内で、楕円長軸から 28° 傾いていた。半球型 Fe/W 針に比べて、スピンの偏極ベクトルが針軸に対して垂直成分(針先端面成分)に大きい。しかしながら、電界放出点における Fe からの放出電子のスピンの偏極方向は形状による全体の磁気異方性の方向とは異なっていた。

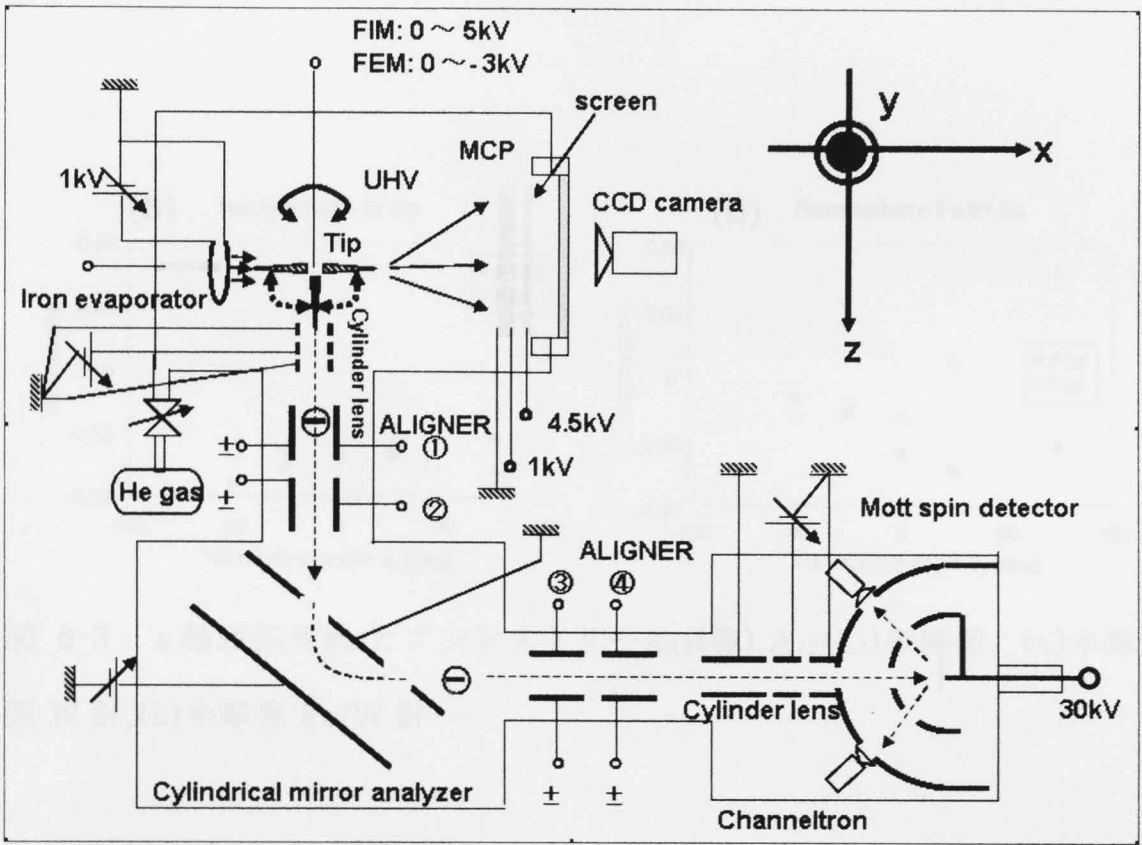


図 6-1 : 電界放出電子のスピンの偏極度測定装置の模式図。

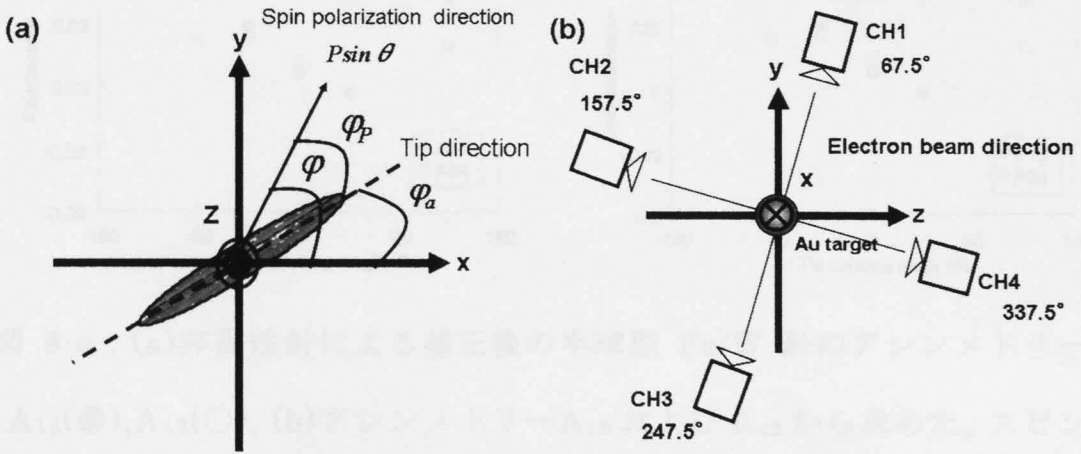


図 6-2 : (a) z 軸方向から扁平型針を見たときの実験座標における針先端のスピンの偏極ベクトル, 針の回転角の関係, (b) Mott 型スピンの偏極検出器のチャンネルトロン配置と実験座標系の関係。

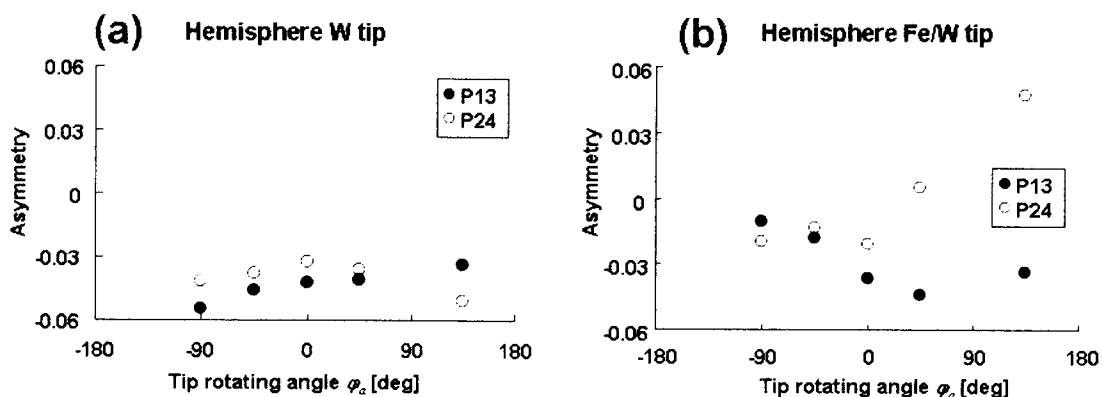


図 6-3 : z 軸回転角 ϕ_a とアシンメトリー A_{13} (●), A_{42} (○) の関係. (a) 半球型 W 針, (b) 半球型 Fe/W 針

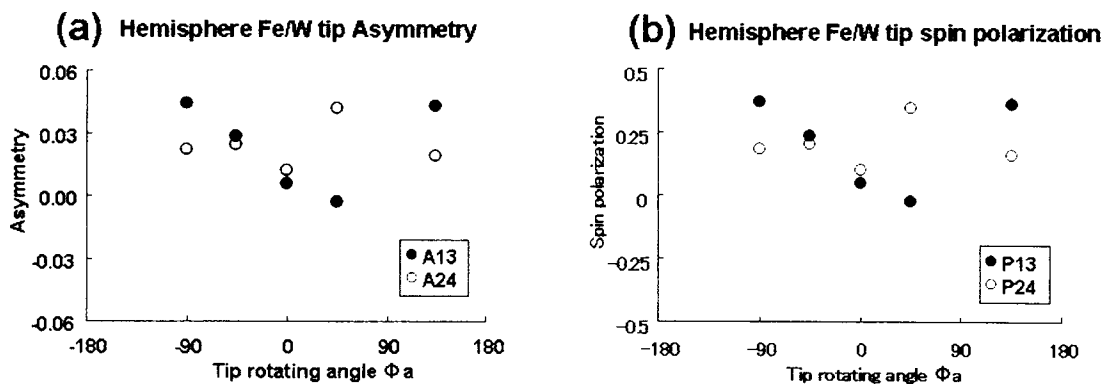


図 6-4 : (a) 非磁性針による補正後の半球型 Fe/W 針のアシンメトリー. A_{13} (●), A_{42} (○), (b) アシンメトリー A_{13} および A_{42} から求めた、スピン偏極ベクトル, P_{13} (●), P_{42} (○). CH 1 と CH3, CH2 と CH4 方向の成分.

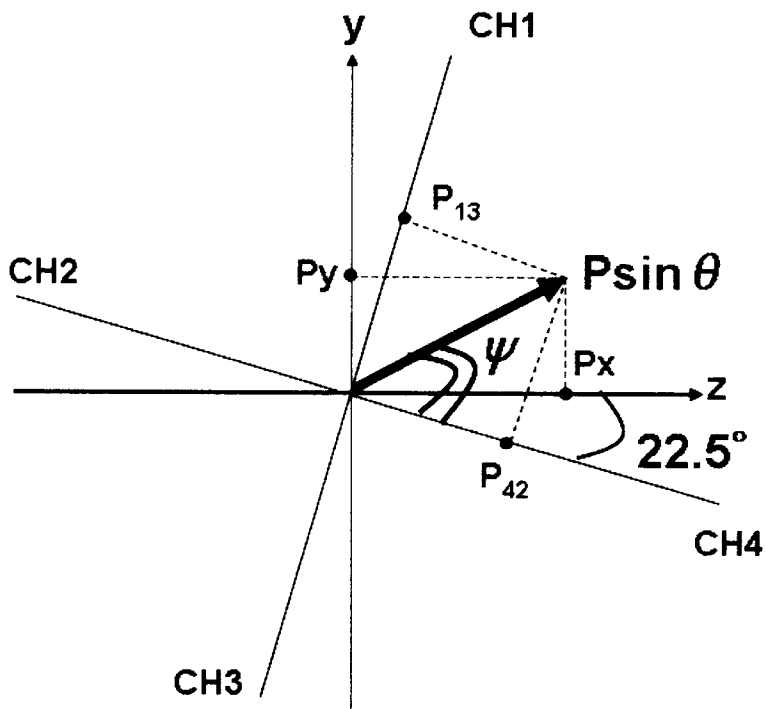


図 6-5 : スピン偏極ベクトル P と P_{13}, P_{42} 成分および P_y, P_z 成分の関係.

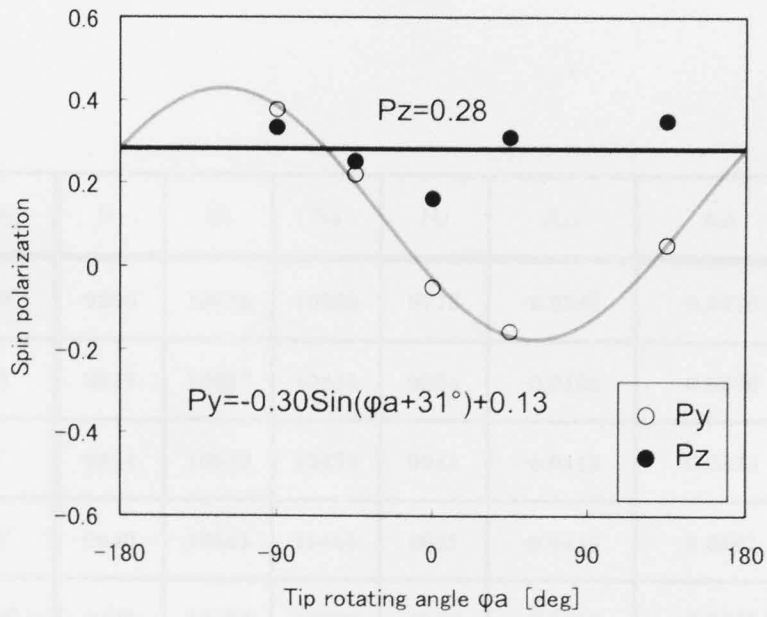


図 6-6 : 半球型 Fe/W 針からの電界放射電子のスピンの偏極ベクトル。

P_z (●), P_y (○)成分. 点線は P_y を定数で, 実線は P_y を \sin 関数で, フィッティングしたもの.

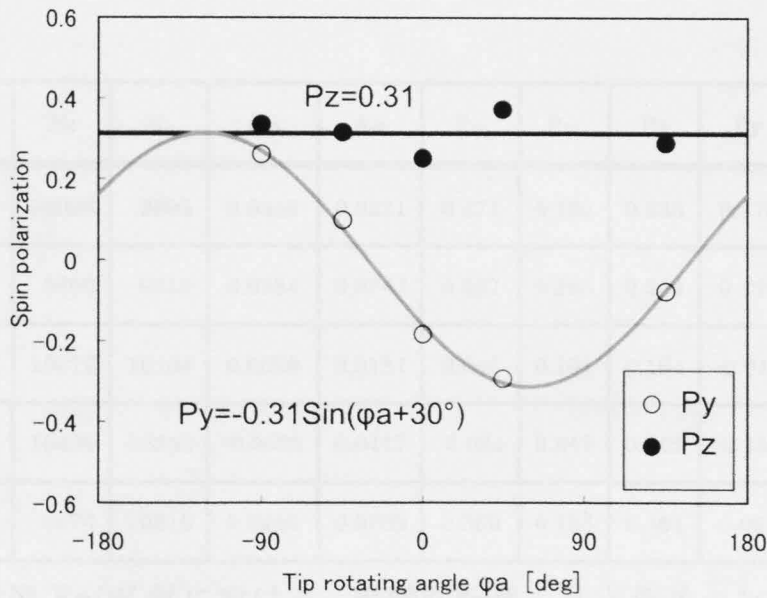


図 6-7 : 偏芯補正後の半球型 Fe/W 針からの電界放射電子のスピンの偏極ベクトル. P_z (●), P_y (○)成分. 点線は P_y を定数で, 実線は P_y を \sin 関数で, フィッティングしたもの.

φ_a	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	A ₁₃	A ₄₂
-90°	9260	10625	10332	9776	-0.0547	-0.0416
-45°	9529	10657	10445	9884	-0.0458	-0.0376
0°	9634	10612	10478	9945	-0.0419	-0.0324
45°	9640	10581	10465	9842	-0.0410	-0.0361
135°	9428	10532	10088	9518	-0.0338	-0.0505

表 6-1 : 半球型 W 針。針軸回転角 φ_a と各チャンネルのカウント数, アシンメトリーの関係. 信頼できる $\varphi_a = -90^\circ, -45^\circ, 0^\circ, 45^\circ, 135^\circ$ のみ示す.

φ_a	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	A ₁₃	A ₄₂	P ₁₃	P ₂₄	P _z	P _y	P _z 補正後	P _y 補正後
-90°	9893	10289	10096	9895	0.0446	0.0221	0.371	0.184	0.335	0.378	0.336	0.261
-45°	9473	10075	9809	9810	0.0284	0.0243	0.237	0.203	0.254	0.222	0.316	0.099
0°	9923	10523	10672	10104	0.0056	0.0121	0.047	0.101	0.164	-0.049	0.251	-0.184
45°	9533	10240	10409	10353	-0.0029	0.0417	-0.024	0.347	0.312	-0.155	0.373	-0.294
135°	9332	9919	9974	10915	0.0432	0.0189	0.360	0.158	0.351	0.053	0.289	-0.077

表 6-2 : 半球型 Fe/W 針における、針軸回転角 φ_a と各チャンネルのカウント数, アシンメトリー, スピン偏極度の関係.

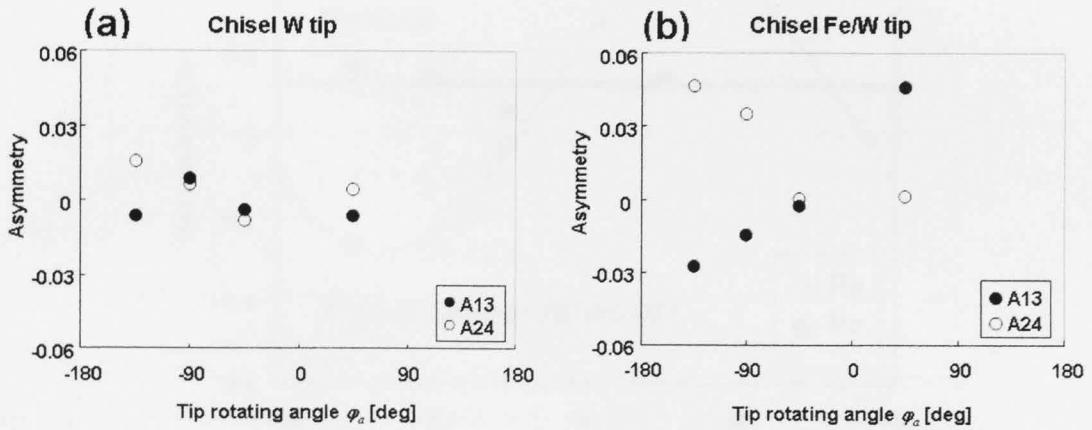


図 6-8 : z 軸回転角 ϕ_a とアシンメトリー A_{13} (●), A_{42} (○) の関係. (a) 扁平型 W 針, (b) Fe/W 扁平針.

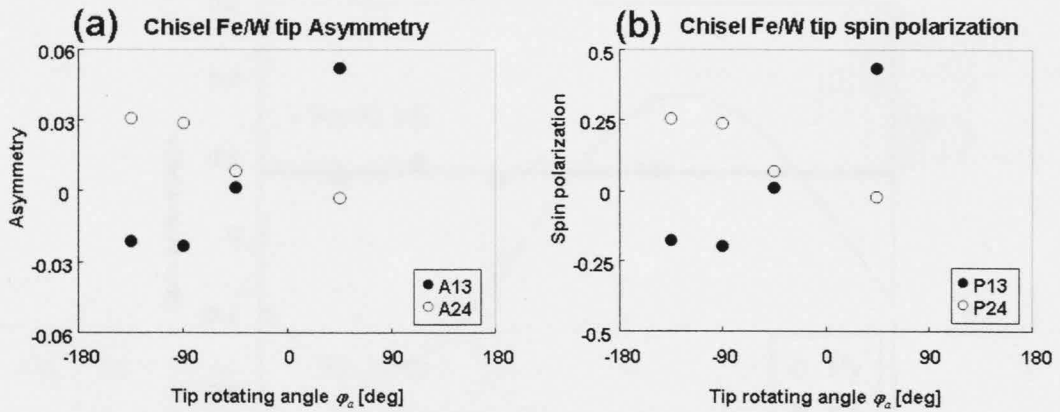


図 6-9 : (a) 非磁性針による補正後の扁平型 Fe/W 針のアシンメトリー. A_{13} (●), A_{42} (○), (b) アシンメトリー A_{13} および A_{42} から求めた、スピン偏極ベクトル, P_{13} (●), P_{42} (○). CH 1 と CH3, CH2 と CH4 方向の成分.

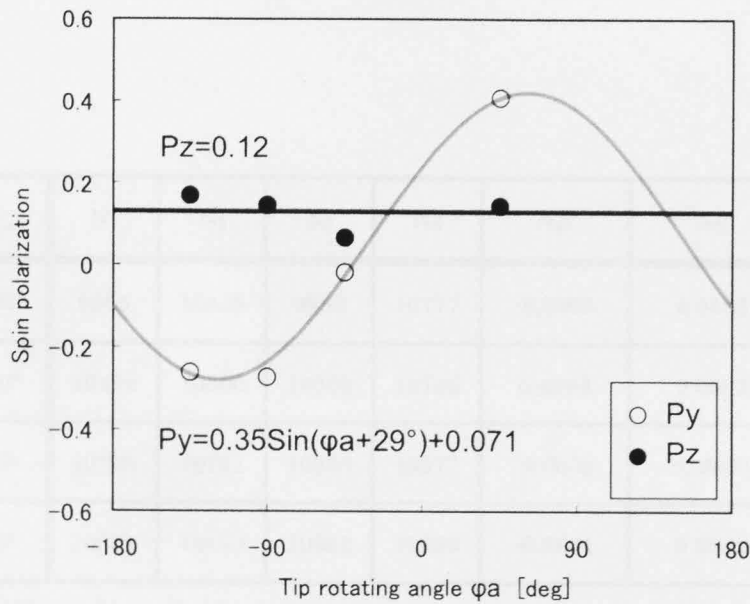


図 6-10：扁平型 Fe/W 針からの電界放射電子のスピンの偏極ベクトル。

P_z (●), P_y (○)成分. 点線は P_y を定数で, 実線は P_y を \sin 関数で, フィッティングしたもの.

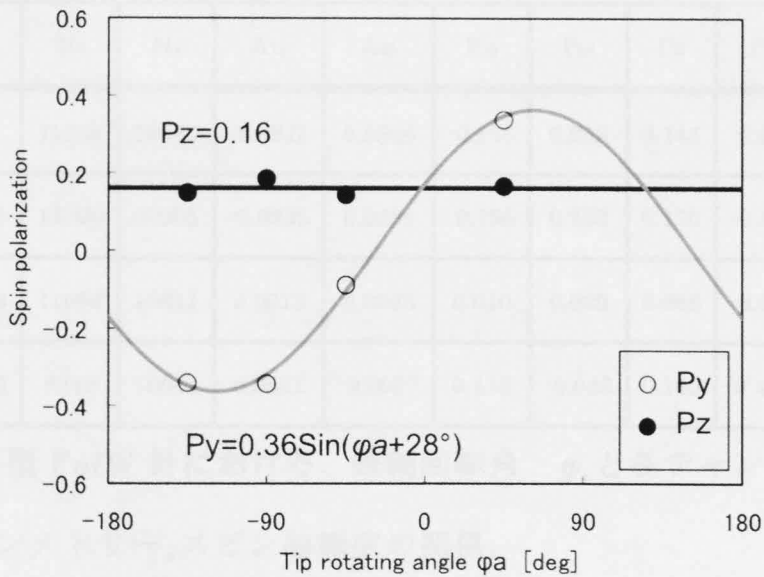


図 6-11：偏芯補正後の扁平型 Fe/W 針からの電界放射電子のスピンの偏極ベクトル. P_z (●), P_y (○)成分. 点線は P_y を定数で, 実線は P_y を \sin 関数で, フィッティングしたもの.

φ_a	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	A ₁₃	A ₄₂
-135°	9855	10448	9985	10777	-0.0065	0.0155
-90°	10492	10600	10308	10736	0.0088	0.0063
-45°	10305	10751	10385	10577	-0.0038	-0.0081
45°	10551	10813	10682	10905	-0.0061	0.0042

表 6-3 : 扁平型 W 針。針軸回転角 φ_a と各チャンネルのカウント数, アシンメトリーの関係。信頼できる $\varphi_a = -135^\circ, -90^\circ, -45^\circ, 45^\circ$ のみ示す。

φ_a	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	A ₁₃	A ₄₂	P ₁₃	P ₂₄	P _Z	P _Y	P _Z 補正後	P _Y 補正後
-135°	10650	9977	11255	10946	-0.0211	0.0308	-0.175	0.256	0.145	-0.261	0.149	-0.341
-90°	11751	10308	12100	11055	-0.0235	0.0286	-0.195	0.238	0.170	-0.272	0.185	-0.343
-45°	11033	10009	11090	10011	0.0013	0.0083	0.010	0.069	0.068	-0.017	0.144	-0.088
45°	9038	10012	8244	10041	0.0521	-0.0027	0.433	-0.023	0.145	0.410	0.166	0.337

表 6-4 : 扁平型 Fe/W 針における、針軸回転角 φ_a と各チャンネルのカウント数, アシンメトリー, スピン偏極度の関係。

第7章 結論

本研究の前半では W 針先端の原子配列と仕事関数に関して研究した。

W 細線は引き伸ばしの作成過程で、線引き方向につよく $\langle 110 \rangle$ 配向する。購入した W 細線を 2000K, 100 時間以上通電加熱することにより、径全体を一つの単結晶とすることができた。軸方向には 2mm 程度まで成長していることが、自作したマイクロビーム X 線回折で確認された。

一方、圧延薄板では圧延方向に $\langle 110 \rangle$ 配向する。したがって圧延方向と直角に切り出した細長い短冊状の薄板をエッチングすれば、先端の結晶粒の $\langle 110 \rangle$ 方向は短冊の長手方向と垂直となる。

W 針の作成には、従来の NaOH 水溶液を用いた電界エッチングと、食卓塩が飽和したアンモニア水を用いた電解エッチングの 2 通りを試みた。後者のほうが反応がおそく熟練すればより鋭い針（先端曲率半径 100nm 以下）ができる。

多結晶 W 線、単結晶 W 線、短冊状 W 薄板、それぞれから半球型、4 角錐型、扁平型の 3 種類の先端形状をもつ W 針を作製できた。これらの針先端からの電界放射顕微鏡 (FEM) と、電界イオン顕微鏡 (FIM) の実験を行った。

半球型 W 針の FIM 像は先端に (110) をもち、これに平行な (110) の円盤面の端のステップ原子が同心円状につらなって明るくみえた。単結晶 W 針の 4 角錐は [110] 方向を向いているが、単純に {101} 4 面ではなく、稜とステップ原子が連なった複雑な線分が明るくみえた。扁平針の FIM 像は電界蒸発後単一のスポットとなった。

半球型 W 針の FEM は先端の (011) は暗く (121), (112), (-121), (-112) 面が明るくみえた。放電特性は高圧部をのぞいて針先端を半球型のモデルとしたときの F·N (Fowler-Nordheim) plot によく一致した。4 角錐型 W 針の放電特性はこれと大きく異なり、高電圧側で F·N plot にのるが低電圧側では大きくはずれ、F·N plot の 10 倍程度まで放電電流が上がった。稜からの電子放出が面からのそれより格段に容易であることを示唆している。扁平型 W 針では電界蒸発後、尾根部の最も鋭い 1 点のみから電子放出された。F·N plot は電界蒸発によって、高電圧側にシフトした。

半球型 W 針軸正面から Fe を 5 nm 真空蒸着した。W 清浄表面の結晶方位に依存した Fe のエピタキシャル成長は観測されなかった。Fe/W の FIM 像の中心は暗く、その

まわり径 8~18nm の円環部が明るい。電界放出電流の F-N プロットは清浄 W より低電圧側にシフトした。針先の半球径の変化は無視できるので、このシフトは Fe の仕事関数が W より低いことに起因するといえる。

本研究の後半は、Fe/W 針先端からの電界放出電子のスピンの偏極度測定に関するものである。スピンの偏極度の測定はモット検出器を用いるのが標準的であるが、これでは電子線の進行方向のスピンの偏極度を求めることができない。そこでそのまえに電子線の軌道を静電的に直角にまげる CMA (cylindrical mirror analyzer) をいれて、さらに針を軸の周りに回転できるような装置を自作した。

GaAs (110) NEA 表面に円偏光を入射して発生するスピンの偏極度 $P=0.3$ の光電子を用いて装置の較正を行い、非対称性 $A=0.036$ を観測したので、この装置のシャーマン関数は $S=A/P=0.12$ と求められた。

半球型 Fe/W 針に関しては、針の軸方向の成分が $P_z=0.31$ 、これに垂直な成分の最大値は $P_{max}=0.31$ 、偏極度の絶対値は $P=0.44$ となった。偏極方向は針軸から 45° 傾いた方向である。半球型では外見上軸対称であり、針先の結晶方位は推定できない。圧延した W 薄板では、圧延方向に $W\langle 110 \rangle$ が配向するので、圧延方向に垂直に細い短冊を切り取りこれをエッチングして扁平な針をつくれば、扁平方向に $\langle 110 \rangle$ となる。外見上も異方的で形状異方性も期待できる。このような W 扁平針の先端に Fe を蒸着した針を作成し、電界放出電子のスピンの偏極測定を行った。

Fe/W 扁平針のスピンの偏極度の絶対値は 0.39 となった。その偏極ベクトルの方向は針軸と 66° 、垂直面内で楕円長軸と 28° をなしていた。

以上の結果より W 上の Fe からの電界放出電子のスピンの偏極度は $P=0.42$ となっていることは注目に値する。しかしながらその偏極ベクトルは針ごとに異なった方向をとっている。今後さらに測定をかさね、針先の形状、結晶方位との関連を調べることが望まれる。さらに興味あることは、これがスピンの偏極トンネル顕微分光に關与する電子のスピンの偏極ベクトルと同一かどうかである。後者に関しては、超高真空中で壁開した GaAs (110) に円偏光を照射して得られるスピンの偏極電子をもちいてトンネル分光の測定が独立になされている。超高真空槽内で同一の針を用いて FIM/FEM と SP-STIS が測定できる装置の開発が期待される。

付録 A

A.1 ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験

A.1.1 実験および手順

図 A-1 にガラスキャピラリー引き伸ばし実験の実験配置(a)模式図、(b)装置図を示した。円筒型電気炉を用いた。円筒型電気炉の温度は電気炉の中心部に取り付けられた K 型熱電対を用いて測定した。電気炉電源は AC 電源を用いた。円筒型電気炉は外径 $\phi 65 \times 145\text{mm}$ で内径が $\phi 13\text{mm}$ である。円筒型電気炉は上下に 0.01mm おきに 300mm 可動なステッピングモーター駆動型ステージに取り付けた。ガラス棒の伸びた長さは精度 1mm で測定した。

ガラスキャピラリーは長さ 400mm で切り出した。ガラスキャピラリーは円筒型電気炉の中心軸にセットした。上端をチャックで固定し、下端を重りで引っ張った。

円筒型電気炉に与えた電力と電気炉中心温度の関係を図 A-2(a)に示した。このように円筒型電気炉温度は電気炉に与える電力で制御できた。この中心部の電気炉温度をセット温度として用いる。図 A-2(b)に円筒型電気炉の中心軸上における温度分布を示した。●と○はそれぞれセット温度 328°C と 642°C に対応する。図 A-2(b)の縦軸は左側が 328°C 、右側が 642°C の場合である。横軸は円筒型電気炉の上端を 0mm とし、そこからの距離とした。

結果、温度勾配はセット温度で変わらなかった。円筒型電気炉上端から 40mm の位置が最も温度が高かった。その最高温度は、セット温度より 3% 高かった。ガラスキャピラリーは、温度の最も高い円筒型電気炉上端より 40mm 付近でセット温度にて引き伸ばされると推測される。

A.1.2 ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験の結果および考察

外径φ3mmのストレートキャピラリーからテーパキャピラリーを作製した。全ての実験においてストレートキャピラリーを長さ400mmで切り出し、520mmまで、伸び長さにして120mm引き伸ばした。

図A-3にガラスキャピラリーの引き伸ばし実験およびシミュレーションにおける、時間と伸び長さの関係を示した。このときの重りは71.8g、セット温度は761°Cとした。×は実験値、2本の実線はシミュレーション結果である。時間に対する伸び長さの関のシミュレーションを行った。シミュレーションは2次元モデル^{[1][2]}と3次元モデル^{[3]~[7]}に対して行った。2次元モデルの計算は、ニュートンの2次元せん断変形方程式(A.1)を用いた。ガラスキャピラリーの軸方向の張力の応力を σ_{zz} 、張力による圧力を p_{zz} 、ガラスの粘度を η とすると、

$$\delta\epsilon_{zz}/\delta t = \sigma_{zz}/(3\eta) \quad (\text{A.1})$$

とかける^[2]。3次元モデルの計算は、さらにガラスキャピラリーの3次元的な変形を考慮に入れた。つまり(A.1)式をzに対して水平方向のx,yに対しても加える。

図A-3の黒線と灰色線に、単軸有限要素を用いた2次元モデルと3軸有限要素を用いた3次元モデルによるシミュレーションの結果を示した。どちらのシミュレーション結果でも、伸び長さにして30mm程度までしか一致しなかった。

図A-4に同じ重りでセット温度を712°C(●)、731°C(▲)、760°C(×)と変えて引き伸ばし実験を行った結果を示した。重りは46.8gを用いた。この傾きから伸び速度を求め、図A-5に示した。同じく、セット温度を712°C(●)、731°C(▲)、760°C(×)における結果である。セット温度を高温に設定すると伸び速度が速くなった。さらに伸び速度はセット温度が712°Cと731°Cの場合で1000秒後、760°Cの場合1200秒後にほぼ一定速度になった。図A-3より、伸び長さが短い領域ではシミュレーション結果と一致する。そこで、図A-4の結果と式(A.1)より使用したボロシリカガラスの粘度を求めることができる。図A-6に各温度に対するボロシリカガラスの粘度の値を示した。×は実験値、実線は計算より求めた結果である。実験結果は計算結果とわずかに異なった。この違いは、ガラスキャピラリーの熱伝導による熱リークやガラスの3次元応力により生じたと考えられる。

図 A-7 に同じセット温度を用い、重りを 46.8 g (●), 71.8g (▲), 96.8g (×) と変えて引き伸ばし実験を行った結果を示した。縦軸は伸び長さを重りの重さで規格化したもので示した。セット温度は 760°C である。全ての重りに対して結果が一致した。これは伸び速度が重さに比例することを意味する。

作製したテーパーキャピラリーの外径を測定した。図 A-8(a), (b) に作製したテーパーキャピラリーの軸方向の位置と外径の関係を示した。円筒型電気炉上端を 0mm とした。(a) は図 A-4 により引き伸ばしたキャピラリーで、それぞれが 712°C (●), 731°C (▲), 760°C (×) である。(b) は図 A-7 により引き伸ばしたキャピラリーで、それぞれが (●), 71.8g (▲), 96.8g (×) である。全てのキャピラリーに対してそのテーパー形状が同じであった。ゆえに、キャピラリーを引き伸ばしたときの形状は、引き伸ばす温度、重りの重さに依存しないことがわかった。引き伸ばす温度と重りの重さは伸び速度のみ制御できることがわかった。

次節でパラボラキャピラリーの作製方法について述べる。

A.2 パラボラキャピラリーの作製

A.2.1 実験および手順

実験装置は図 A-1 を使用した。テーパーキャピラリーの作製には外径 $\phi 3\text{mm}$ のストレートキャピラリーを用いた。内径は $\phi_{\text{in}}25\mu\text{m}$ と $\phi_{\text{in}}100\mu\text{m}$ のものを用意した。電気炉はセット温度 760°C とした。重りは 46.8 g を用いた。キャピラリーはセット温度に到達後、すばやく電気炉内にセットした。電気炉は上下可動で、PC を用い速度制御を行った。電気炉の移動精度は 0.01mm/pulse である。テーパーキャピラリー作製後、円筒型電気炉温度を室温まで下げた。

A.2.2 電気炉速度とテーパーキャピラリーの関係

図 A-9 に電気炉速度 0.54mm/sec (●), 0.3mm/sec (●), 0.26mm/sec (◆), 0.19mm/sec (▲), 0.11mm/sec (○), 0.05mm/sec (*), 0mm/sec (×) で作製したテーパーキャピラリーの軸方

向の位置と外径の関係を示した。電気炉は定速で動かした。正の電気炉速度は電気炉が下る方向に対応する。全ての実験においてガラスキャピラリーを長さ 400mm で切り出し、460mmまで伸び長さにして 60mm 引き伸ばした。

テーパーキャピラリーとしてその径が最も細いところから上端側を用いる。上端側は図 A-9 で最細部から左側に対応する。

電気炉速度を遅くするとキャピラリー軸に対する外径の傾きで表されるテーパー角が急になることがわかった。

この様にして、電気炉速度でテーパーキャピラリーのテーパー角を制御できた。しかし、どの速度に対するテーパーキャピラリーもその形状はパラボラではなかった。そこで電気炉速度を段階的に変化させ、パラボラキャピラリーを作製することにした。

A.2.3 電気炉速度のコントロールによるパラボラキャピラリーの作製

パラボラキャピラリーを作製する 1 つの方法について述べる。図 A-10(a)に図 A-9 の関係より作製した電気炉の移動距離と電気炉速度の関係を示した。電気炉速度を段階的に遅くしていく。この場合、キャピラリーの上側から下側に向けそのテーパー角が連続的に急になっていき、パラボラ形状を得られると推測した。

図 A-10(a)の電気炉速度を用いて、実際にパラボラキャピラリーを作製した。図 A-10(b)にキャピラリーの軸方向の位置とパラボラキャピラリーの外径の関係を示した。本研究では内径が $\phi_{in}25\mu\text{m}$ (●)と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ (▲)のストレートキャピラリーから作製した。両方のキャピラリーでその形状が一致した。さらに、そのキャピラリーの形状はパラボラ関数でフィッティングできた。パラボラキャピラリー軸方向の距離、外径をそれぞれ $Z[\text{mm}]$ 、 $R[\text{mm}]$ として

$$Z = -19.21R^2 + 215.5 \quad (\text{A.2})$$

となった。

さらにキャピラリーの内径を測定した。図 A-11(a)(b)にパラボラキャピラリー軸方向の位置における内径および外径の関係を示した。(a)は内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリー。(b)は内径 $\phi_{in}100\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーである。外径と内径の比は一定でないこと

がわかった。その比はパラボラキャピラリーの出口に近いほど大きくずれていた。そこで図 A-12 に、パラボラキャピラリーの軸方向の位置における外径と内径の比の関係を示した。それぞれ内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ (●)と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ (○)のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーに対応する。どちらのパラボラキャピラリーも入口から 40mm ほどは外径と内径の比が一定であった。その比は入口から 40mm~160mm まで徐々に大きくなった。また、外径と内径の比の変化は明らかに●のほうが大きかった。これはおそらく表面張力による効果であると考えられる。ガラスキャピラリーの場合、内径が小さいほどその効果は大きくなる。

図 A-11(a)(b)中それぞれのパラボラキャピラリーの内径を軸方向の位置に対してパラボラ関数でフィッティングしたものを実線で示した。外径と内径の比の関係が異なっても、それぞれの内径はパラボラ関数でフィッティングできた。内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$ と $\phi_{in}100\mu\text{m}$ のストレートキャピラリーから作製したパラボラキャピラリーのパラボラ関数はパラボラキャピラリー軸方向の距離、内径をそれぞれ $z[\text{mm}]$ 、 $r[\mu\text{m}]$ としてそれぞれ(A.3)(A.4)式

$$\phi_{in} = 25\mu\text{m} : \quad z = -941234r^2 + 189.98 \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_{in} = 100\mu\text{m} : \quad z = -71740r^2 + 241.84 \quad (\text{A.4})$$

となった。以上のようにパラボラキャピラリーを作製した。

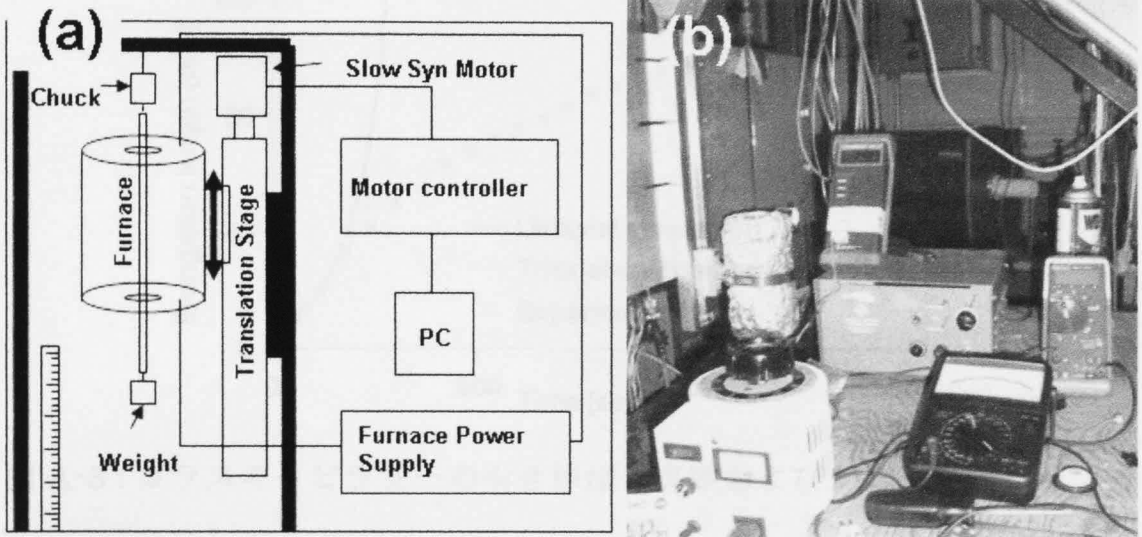


図 A-1: ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験配置. (a) 模式図, (b) 装置図.

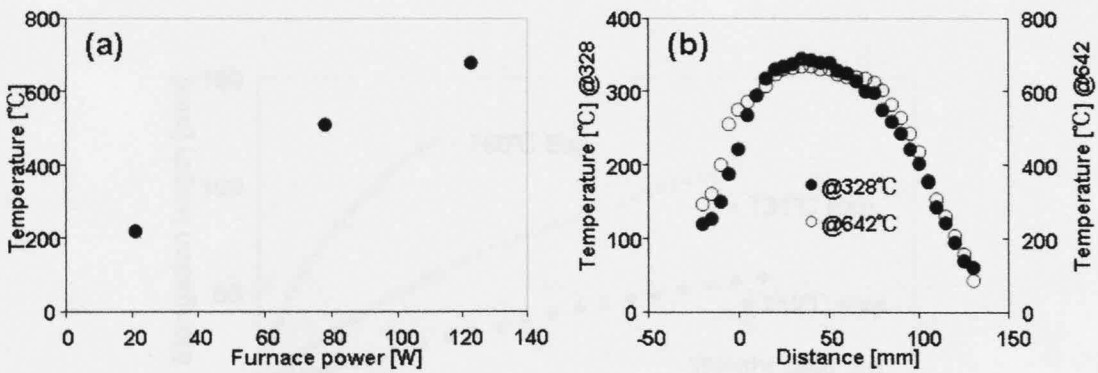


図 A-2: (a) 円筒型電気炉に与えた電力と電気炉中心温度の関係, (b) セット温度 328°C (●), 642°C (○) 円筒型電気炉中心軸上の温度分布.

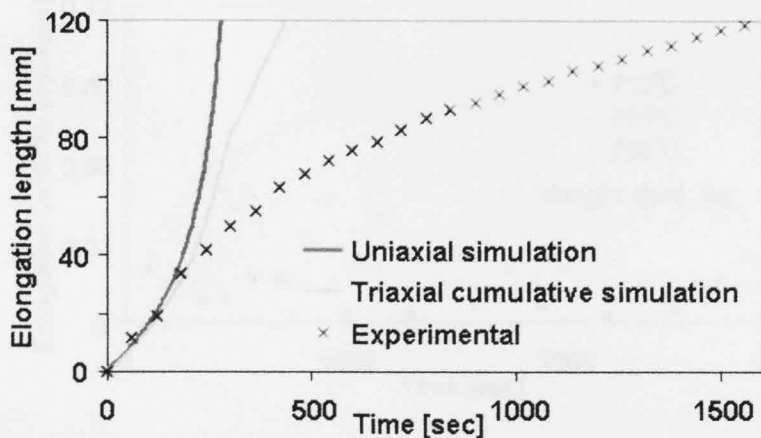


図 A-3 : ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験およびシミュレーション結果. 時間と伸び長さの関係. 重り 71.8g、セット温度 761°C. ×は実験値, 黒線は 2 次元モデル、灰色線は 3 次元モデルでのシミュレーション結果.

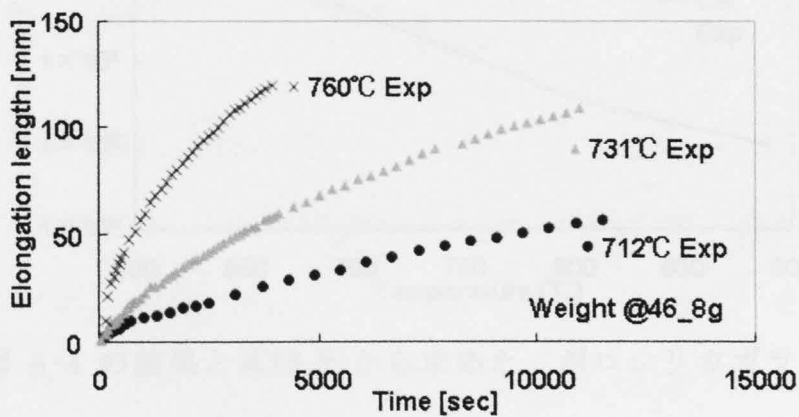


図 A-4 : ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験における時間と伸び長さの関係. セット温度 712°C(●),731°C(▲),760°C(×). 重りは 46.8g.

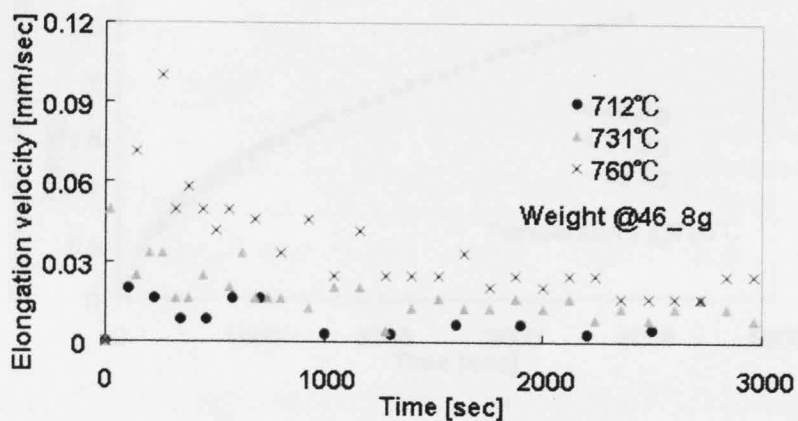


図 A-5 : 図 A-4 から求めた、引き伸ばし伸ばし時間と伸び速度の関係。セット温度 712°C(●), 731°C(△), 760°C(×)。重りは 46.8g。

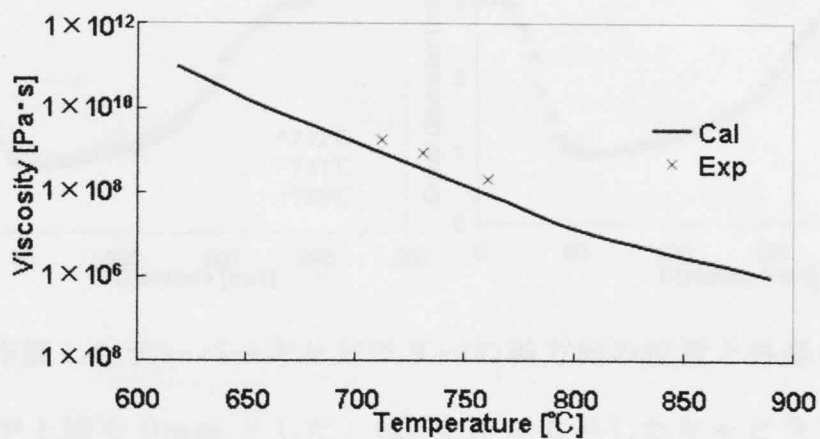


図 A-6 : 図 A-4 の結果と式(3.2)から求めた、ボロシリカガラスの温度に対する粘度。×は実験値, 実線は計算値。

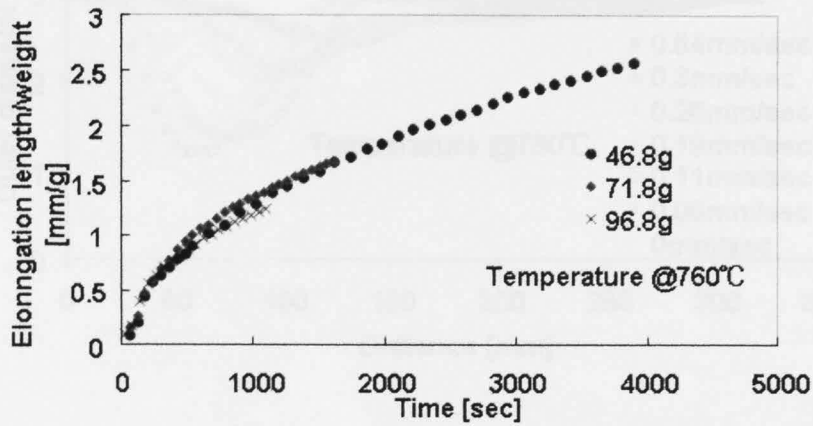


図 A-7: ガラスキャピラリーの引き伸ばし実験における時間と伸び長さの関係。重り 46.8 g (●), 71.8g (○), 96.8g (×)。セット温度は 760°C。

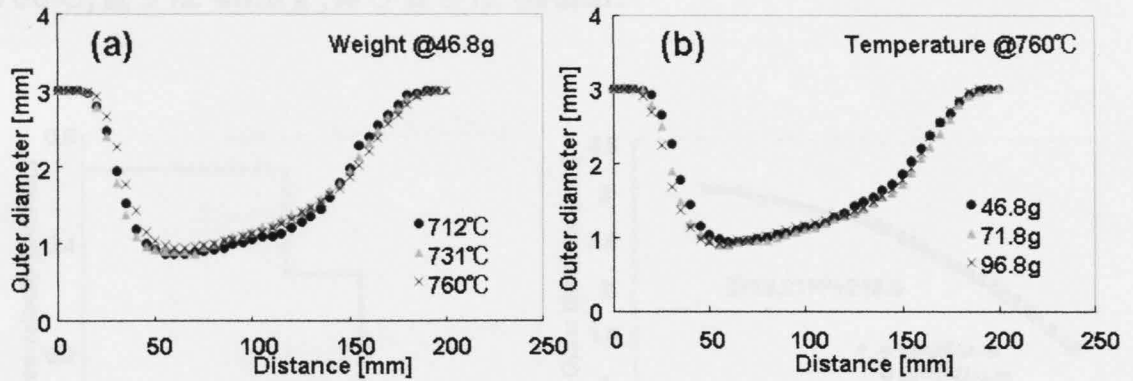


図 A-8: 作製したテーパキャピラリーの軸方向の位置と外径の関係。円筒型電気炉上端を 0mm とした。(a)図 A-4 に示したキャピラリー。それぞれ 712°C (●)、731°C (▲)、760°C (×)の結果、(b)図 A-7 に示したキャピラリー。それぞれ (●), 71.8g (▲), 96.8g (×)の結果。

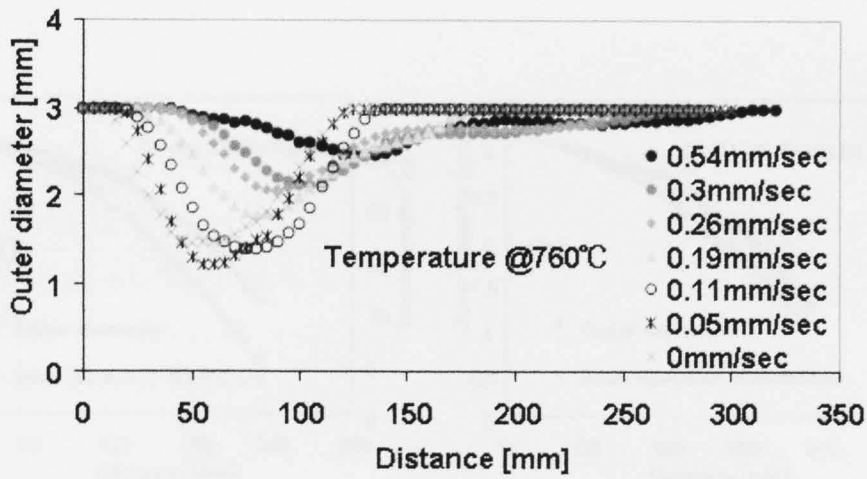


図 A-9 : 電気炉速度 0.54mm/sec(●),0.3mm/sec(●),0.26mm/sec(◆)、0.19mm/sec(▲),0.11mm/sec(○),0.05mm/sec(*),0mm/sec(×)で作製したテーパキャピラリーの軸方向の位置と外径の関係. セット温度 760℃,重りは 46.8 g,伸び長さは 60mm.

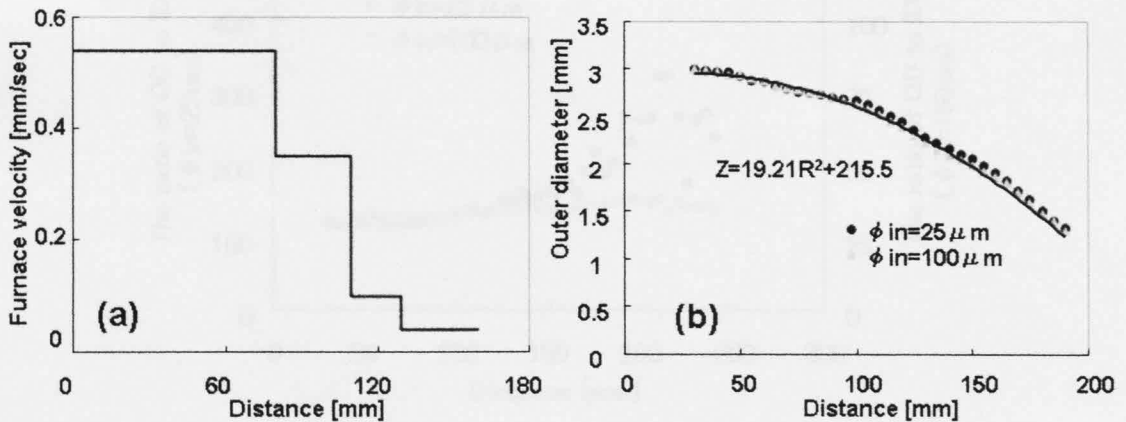


図 A-10 : (a)図 A-9 の関係から求めたパラボラキャピラリー作製用、電気炉移動距離と電気炉速度の関係. (b)(a)の電気炉速度で作製したパラボラキャピラリー. 内径 ϕ 25 μ m (●),内径 ϕ 100 μ m(▲)ストレートキャピラリーから作製.

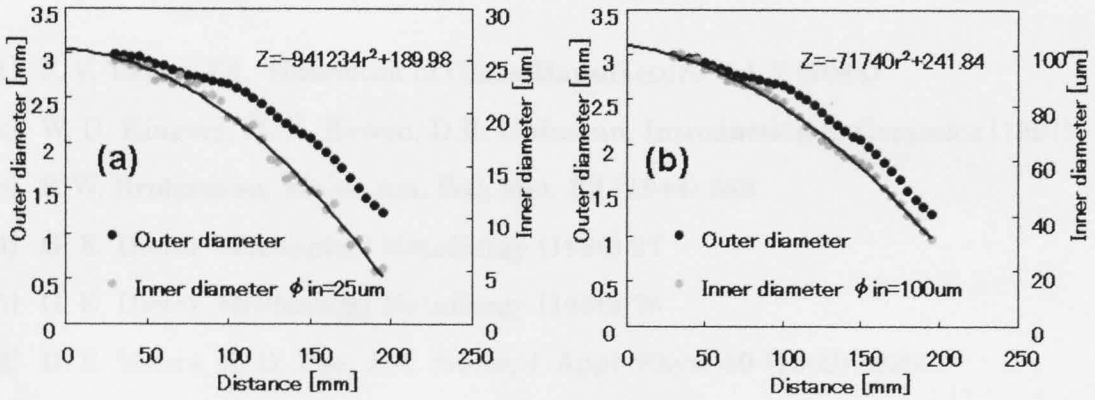


図 A-11 : パラボラキャピラリーの軸方向の位置における内径(○)および外径(●)の関係. (a)内径 $\phi_{in}25\mu\text{m}$, (b)内径 $\phi_{in}100\mu\text{m}$,ストレートキャピラリーから作製.

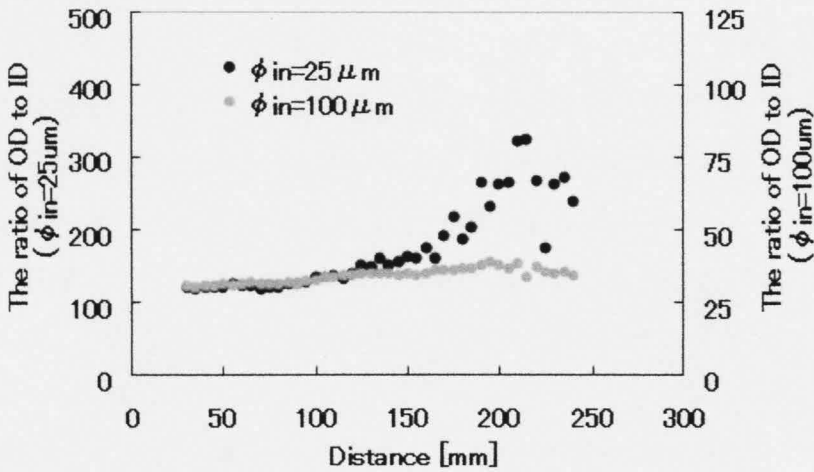


図 A-12 : パラボラキャピラリーの軸方向の位置における外径と内径の比の関係. 内径 $\phi 25\mu\text{m}$ (●),内径 $\phi 100\mu\text{m}$ ストレートキャピラリーから作製.

付録 A 参考文献

- [1] F. V. Tooley, Ed., Handbook of Glass Manufacture Vol. 2 (1984)
- [2] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics (1991)
- [3] P. W. Bridgeman, Trans. Am. Soc. Met. **32** (1944) 553
- [4] G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy (1986) 27
- [5] G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy (1986) 76
- [6] D. R. Mears, K. D. Pae, J. A. Sauer, J. Appl. Phys. **40** (1969) 4229
- [7] R. D. Cosaro, J. Am. Ceram. Soc, **59** (1976) 115

謝辞

学習院大学理学部の溝口正教授には、大変やりがいのある研究テーマと素晴らしい研究環境を与えていただきました。また、4年生以来から常に熱心な指導と激励を賜りました。心から御礼申し上げます。

学習院大学理学部の荒川一郎教授、平野琢也教授には、本研究について有益なご指導ならびにご助言頂きました。厚く御礼申し上げます。

溝口研究室の山田豊和助教には研究方針の相談に乗っていただくとともに、実際に実験の指導、実験結果の議論をして頂きました。大変感謝しております。

マイクロビーム X 線用キャピラリーの作製および評価は『Fabrication of tapered glass capillary for micro X-ray beam』というテーマにて、学習院版 COE プロジェクトとアメリカ合衆国の Lehigh University International Materials Institutes for New Functionality in Glass の支援の下、Lehigh University にて行いました。ご指導頂きました、Lehigh University の Professor. Slade Cargill に御礼申し上げます。シミュレーションおよび、キャピラリー作製に関する PC プログラムの作成を行ってくださった Mr. Mark McQuaig、アメリカ合衆国での生活、英語の指導、研究に関する議論を頂きました Mr. Matthew Kampner に感謝いたします。学習院版 COE のご支援を頂きました、学習院大学理学部の高橋利宏教授には深く御礼申し上げます。

石井康行前助手には学生時代から著者が4年生から修士1年生までの間、研究指導をして頂きました。また学生生活についても相談に乗って下さいました。厚く感謝いたします。

工作工場の下川祐司助手、栗原雅哉助手には装置の設計から作製までご指導頂きました。さらに、研究に悩んだ際の精神的な支えを頂きました。心より有難うございました。

曙ブレーキ工業(現新日鉄株式会社)の高木康夫博士には4軸 X 線回折装置とイメージングプレートリーダーを使用させていただきました。また、その実験の際に、実験指導から実験結果の議論までして頂きました。深く感謝しております。

同じく曙ブレーキ工業の高木順子様には X 線実験にて、多大な指導頂きました。大変有難うございました。

学習院大学赤荻正樹教授、糝谷浩助教には SEM の使用を認めていただき、実際に観察の際に指導頂きました。有難うございました。

研究室での修士時代の同期の安生光一氏、奥山大輔氏には研究生生活を共にし、議論を交わし、大変支えになっていただきました。本当に有難うございました。

研究室の後輩の岸本智秋氏、宍戸基行氏には X 線回折の実験で手伝って頂きました。前川祐樹氏、斉藤直哉氏、中村博氏には実験パートナーとして実験を手伝っていただきました。水野直澄氏には有益な議論を頂きました。とても有難うございました。

溝口研究室の卒業された先輩方、同期の皆様、そして後輩の皆様には著者の研究生生活の支えになって頂きました。感謝しております。

最後になりましたが、経済的にも精神的にも支えになってくれた両親、兄弟に心から厚く御礼申し上げます。