タングステン表面上への鉄の吸着*

金 鉉 佑**・佐々木貴英**・奥野 公夫**

(昭和52年12月20日受理)

Adsorption of Fe on W

Hyonu KIM, Takaei SASAKI and Kimio OKUNO

(Nagasaki Institute of Technology, 536 Abamachi, Nagasaki)

(Received December 20, 1977)

W, Ta, Mo, Re 等の高融点金属は、高温加熱や電界蒸発により容易に清浄表面が得られるので、これらの金属表面上における諸現象については多くの研究がなされている。しかし、低融点金属 (Fe, Al, Cu, Ti 等) は酸化物が純金属より融点が高いとか、高電界の応力に耐えられないなどの理由により上記の方法では清浄表面を得ることが困難であるため、FEM法によるこれらの金属表面の研究は少ない¹⁾。そこで、ウィスカー法²⁾あるいは高融点金属チップ上にエピタクシャル膜^{3,4)}を作成すると、その表面はW表面同様な各種の単結晶面から構成されるのでFEMの特徴をいかすことができる。従来は、電気的陽性金属 Cs, Ba, Sr, Th, Na 等のW表面への吸着の研究が多く行なわれたが、最近では、Ge, Si, Al, Cu, Ag⁵⁾などのW表面での奇妙な振舞が FEM, AES⁶⁾等により調べられている。

筆者らは、低融点金属表面上でのガス反応を研究するために、Wチップ上に鉄を蒸着してその吸着特性に関するいくつかの知見を得、更にエピタクシャル膜の形成について調べた。

実験装置は、鉄の蒸着源をもつ通常の FEM を用いた (Fig. 1)。蒸着源は、ヘアピン状のW線に高純度の鉄線を密着して巻いたもの、またはW線バスケットに鉄線をまるめて入れたものを用い、蒸着中でも圧力を 10^{-8} Pa オーダーに保てるまで十分なガス出しを行なった。

鉄を室温で任意の時間蒸着し、チップの温度を上げてW表面に拡散させた後に、F-N プロットによって仕事関数 ϕ を求めた結果と、各吸着量に相当する FEM 像を Fig. 2 に示す。

鉄はW表面に均一に吸着し、吸着の初期には ϕ が増加

するけれども像の変化は少ない。吸着量の増加にともない稠密な面{211}、{110}等の端が成長する。前者は成長してその面積が大きくなるが、後者では{001}、{110}帯の高指数面{331}、{230}、{33T}、{320}に相当する場所が成長することにより{110}は小さくなる(c)。更に吸着が進むと、一時{211}は鉄で被覆されるが(d)、この面が再び成長するとともに{100}は小さくなる(e)。吸着量が更に増すと、{111}面上に六角形の面が成長する(f)。ある被覆度 (現在は定量的に決定していない) で吸着表面の ϕ は最大となるが、吸着量の増加に従って約 4.2 eV まで減少し、鉄の ϕ となる。Fig. 2 では、蒸着源からのガス汚染を完全に無視できないが、鉄を多量に吸着した表面を高温加熱(1000~1800K)により脱離させても ϕ の変化は Fig. 2 と同様の傾向がみられた。Cs, Ba, Th 等がW表面に吸着すると、表面に外側が正の電気二重層が形成され ϕ が低下する。Cs の場合は $\phi_w > I_c$ (第一イオン化電圧) の関係から定性的説明がなされているが、Ba や Th の場合は量子論的方法^{7,8)}により解釈される。一方、電気陰性度 χ の概念を用いて現象的に説明しようと

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

*昭和52年12月20日 第24回応用物理学関係連合講演会で発表

**長崎造船大学 (長崎県長崎市網場町 365)

Fig. 2 Change in work function with the amount of Fe adsorption on W, and field emission patterns corresponding to marked points on the curve.

Fig. 3 Change in field emission current during surface diffusion, and field emission patterns corresponding to marked points on the curve.

する試みもある⁹⁾。Gordy と Thomas¹⁰⁾ は、仕事関数と表面を構成している元素の電気陰性度との関係式 $\chi = 0.44 \phi - 0.15$ を実験的に得た。W表面上に吸着した鉄の場合、各々の電気陰性度は(ポーリングの尺度で) $\chi_W = 1.7$, $\chi_{Fe} = 1.8$ であるから、被覆度の小さい時は吸着表面の ϕ は増加し、被覆度が増すにつれて ϕ_{Fe} に漸近する。このようにW表面上の種々の吸着質について χ の大小により表面電位の正負が説明されているが、例外的なものもあり¹¹⁾、また Ag では被覆度によっても異なっている¹²⁾。

結晶表面における吸着の異方性を調べる他の方法は表面拡散の観察である。鉄を室温で Fig. 2(c) の量だけ吸着させた後、チップ温度を 830 K としたときの表面拡散

と、それにともなう FE 電流の変化を **Fig. 3** に示す。

{100}, {211}, {110} 以外の面では、吸着した鉄は均一に表面移動を起こす。測定された表面拡散エネルギーは 0.72 eV であった。鉄の被覆面積が大きくなるにつれて FE 電流は増加し、約60%で最大となり(d)、拡散が終了して全面に薄い均一な層で被覆されると FE 電流は減少する(f)。これは、Fig. 2の吸着量の小さいところ ($\theta \leq 1$) で ϕ が最大となることに対応する。そこで、一定量 ($\theta > 1$) の吸着表面を 1400~1500 K で加熱し被覆度を減少させていくと、FE電流は加熱の初期には低下するが、脱離が更に進むと上昇する。電流の減少・増加の領域で熱的に脱離エネルギーを測定して各々 3.41, 3.76 eV を得た。

Fig. 4 FEM patterns of clusters formed by deposition at 630 K. Deposition time (a) 10 min (b) 20 min.

Fig. 6 (a) FEM pattern of Fe crystal grown on W. (b) Photograph printed by superposing the clean W pattern on Fe crystalline pattern (a).

Fig. 5 FEM patterns of Fe epitaxial growth at 850 K. Deposition time (a) about 70 min (b) about 80 min (c) about 110 min (d) about 160 min

Ge¹³⁾, Th 等のWチップ上への吸着の場合、吸着、熱脱離を多数回繰返した後は、吸着質と基質との反応によりW清浄表面のFEM像を得ることが困難になることが観察されている。鉄とタンゲステンとは高温で合金となることが知られているが、本研究においては、チップ表面に吸着される鉄の量は少なく、鉄の吸着、熱脱離を繰返した後もFEMのみによる観察によっては表面に合金が形成されたかどうか判断できなかった。このことを明らかにするにはFES (Field Emission Spectroscopy) AES (Auger Electron Spectroscopy)等の手段が有効と思われる。

以上の如く、吸着の基本的特性を調べた後、基質表面の温度・蒸着量を変化させてエピタクシャル膜成長の様子を調べた。基質温度を630 Kに保って蒸着量を変えたときのFEM像を**Fig. 4**に示す。

この温度以下では、Ge¹³⁾の場合と同じく、単原子層上にクラスターや不完全なウィスカーが成長するのみである。基質温度850 Kで鉄の蒸着量を増していくと、**Fig. 5**の様にb. c. c.に近い構造を有するエピタクシャル膜が成長した。

基質を清浄に保って蒸着速度を大きくすると、**Fig. 6**の如く僅かに歪んではいるがほぼ完全なb. c. c構造の像が得られた。

一般に、La, Th, Cs等電気的陽性物質(原子半径が大きい)は、W表面では吸着異方性が大きく特徴的なFEM像を示すが、吸着原子の半径が基質表面原子と同等か、

またはそれより小さいとき、換言すれば、格子間隔より小さく電気陰性度に大きな差がない物質(例えばSi, Ge, Cu, Ag, Al, Se, Fe)は均一に吸着し、吸着像に特徴がない。これらの物質は、基質表面上で2層目から核またはクラスターを生じ、数層以上で比較的容易にエピタクシャル膜を形成する。

〔文 献〕

- 1) E. -L. Richter and W. A. Schmidt: *Surface Sci.* **15** (1969) 498.
- 2) A. J. Melmed and R. Gomer: *J. chem. Phys.* **34** (1961) 1802.
- 3) A. J. Melmed: *J. appl. Phys.* **36** (1965) 3585.
- 4) A. J. Melmed: *Surface Sci.* **7** (1967) 478.
- 5) J. P. Jones: *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **284** (1964) 469.
- 6) E. Bauer, H. Poppa, G. Todd and F. Bonczek: *J. appl. Phys.* **45** (1974) 5164.
- 7) R. W. Gurney: *Phys. Rev.* **47** (1935) 479.
- 8) J. W. Gadzuk: *Surface Physics of Materials II* ed. J. M. Blakely (Academic Press 1975) p. 339.
- 9) B. J. Hopkins and K. R. Pender: *Surface Sci.* **5** (1966) 316.
- 10) W. Gordy and W. J. O. Thomas: *J. chem. Phys.* **24** (1956) 439.
- 11) 宇佐美誠二: *応用物理* **42** (1973) 787
- 12) J. Kolaczkiwicz and Z. Sidorski: *Surface Sci.* **63** (1977) 501.
- 13) H. Kim, H. Araki and E. Sugata: *J. J. appl. Phys.* **9** (1970) 1445.