FIM による Ga-W および Ga-Mo 界面の研究*

(II) 蒸発電界の温度依存性

小西 守一**・和田 稔**・西川 治**

(昭和54年8月16日 受理)

Field Ion Microscopy of Ga-W and Ga-Mo Interfaces

(II) Temperature Dependence of Evaporation Field

Morikazu KONISHI, Minoru WADA and Osamu NISHIKAWA

(Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute
of Technology Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama 227)

(Received August 16, 1979)

Ga atoms on a W surface exhibit various structures; superstructure, pseudomorph and an overlayer that retains its own lattice structure. The evaporation field of Ga forming these structures varies more significantly with temperature than that of the substrate W, which indicates that the valency of W ions is higher than that of Ga ions.

At lower temperatures, the evaporation field is less dependent on temperature. The observed result can be attributed to the increase in the number of atoms which are evaporated by the tunneling process through a potential barrier reduced by a high field.

The evaporation fields of the superstructure and the pseudomorph contacting the substrate W surface are found to be more dependent on temperature than the overlayer.

1. 序

表面上に印加された電界が充分高いと、表面原子が陽イオンとなって表面より脱離する電界蒸発と呼ばれる現象が起こる¹⁻³⁾。これは、イオン結合状態にある表面原子に対するポテンシャル障壁が電界により引下げられ、その結果、表面原子が熱活性化またはトンネル効果により、障壁を通過して外部に放出される蒸発であるから、蒸発速度は、障壁の形を与える電界強度、表面原子と下地との結合力、イオン化エネルギー、仕事関数そして温度等によると考えられている。このことは、一定の蒸発速度を与える蒸発電界の温度依存性⁴⁻⁶⁾調べることににより、蒸発の機構、および、表面原子の下地面への結合状態を解明する手掛りが得られることを示唆している。本研究は報告(1)で示された放射電流の変化より蒸発電界を見出す手法により、Ga-W 界面における Ga の蒸発電

界の温度依存性を各結晶面について調べ、下地のWに付着した Ga 原子の配列と、これら異金属原子間の結合状態について新たな知見を得ることを目的としている。

2. 実験方法

使用された実験装置、並びに実験方法は報告(1)に述べられたものと同じであるが、ここでは特に本研究の目的のために用いられた手法を中心に述べることにする。下地のW上に付着した Ga の低温領域における蒸発電界の温度依存性を明らかにするためには、試料であるWの針状電極 (Tip) の温度を調節する必要がある。この針状電極は、U字型の Mo ループに点溶接されており、小型冷凍機 (大阪酸素社製: クライオミニ) により20K以下に冷却されている。冷却された電極を通電加熱することにより任意の温度に高めているが、この針状電極の温度測定に際しては、いくつかの問題がある。それは、加熱される試料が高真空中にあり、極めて小さいこと、さらに実験中には試料に高電圧が印加されていることなどが

* 昭和54年3月28日 第25回応用物理学関係連合講演会で講演

** 東京工業大学総合理工学研究科 (227 横浜区緑区長津田)

Fig. 1 Variation of the evaporation field of W(011) with temperature. The abscissa and the ordinate represent tip temperature and the ratio of the evaporation fields at a certain temperature to that at 78K, respectively. The present results, filled circles, and those of Nakamura and Kuroda, open circles, agree well at the temperatures, $T > 70\text{K}$. Below 70K, the present result indicates that the evaporation field is less sensitive to temperature than that of Nakamura's.

挙げられる。従って、電極より絶縁された箇所に装着された熱電対のみによる測定では、通電加熱された電極の温度は知り得ない。そこで、本研究ではまずWの蒸発電界の温度依存性を調べておき、この関係を標準として通電加熱された針状電極の温度を蒸発電界から見出すことにした。

Wの蒸発電界をFIM像の観察によって測定するにさきだち、始めに鏡体内に $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ のHeを導入し、電界蒸発により試料を清浄化した。次に、冷凍機を作動させ、試料の冷却を開始した。温度測定は試料保持台に取りつけたAu + 0.07 at%Fe対chromel熱電対により行われ、試料が最低温度(約20K)になるまで、各温度においてW(011)面の蒸発する電圧を、印加電圧を微調整しながら測定した。この場合、蒸発速度は印加電圧に非常に強く依存するので²⁾、各測定時の多少の蒸発速度の差は蒸発電圧の測定に大きな影響は与えないが、ここでは約20秒間でW(011)面の一原子層が蒸発する時の電圧を基準の蒸発電圧とした。次に最低温度に到達後、冷凍機を作動を止め、試料温度が時間とともに緩やかに上昇する期間にも蒸発電圧の温度変化を引続いて測定した。その結果、蒸発電圧が温度上昇時に測定された場合と温度下降時に測定された場合とでほぼ同じ値を示し、熱電対により測定された温度が試料温度とよく対応している上に、蒸発による試料先端(tip)の形状変化が少なく、それによる影響も小さいことが分かった。**Fig. 1**は熱電対により測定された温度 T に対する蒸発電圧 V_E の変化を78Kにおける蒸発電界を基準としてプロットした

ものであって、各点は70K付近で曲る折線上にのっている。(Fig. 1にはNakamura⁵⁾等によるWの蒸発電圧の温度変化(破線)も示されているが、これについては後に述べる。)

次に冷凍機先端を最低温度に保ったまま試料を支えているMoループを高電圧絶縁トランスを用いて通電加熱しその際の交流電圧 V_h と、それにより上昇した試料温度 T での蒸発電圧 V_E を求めた。こうして求めた V_h - V_E 関係とFig. 1に示された V_E - T 関係から V_h - T 関係を得ることができる。ところで試料が点溶接されているMoループをサファイア支持台に固定する際、ループの長さは常に一定であるとは限らないので、このようにして得られた V_h - T 関係は試料を取り換えるごとに求め直す必要がある。

試料温度 T が低下するにつれて、蒸発電圧 V_E の温度依存性も低下することは、Fig. 1から明らかである。従ってこの温度領域での V_E の測定誤差が、先に述べた V_E - V_h 関係から温度 T を決定しようとする際の誤差に効いてくる。幸い、低温領域でのFIM像は鮮明であるので、注意深く観察を繰返すことにより、この温度領域での V_E 値を1%より高い精度で求めることができる。このような方法で試料を任意の温度にもたすことができるが、140K以上の温度では、針状電極の軸部から先端の方へGaが拡散流入するので⁸⁾、Gaの蒸発電界の温度依存性の測定は、20Kから140Kの範囲に限定された。

3. 実験結果および考察

Fig. 1で示されたWの蒸発電圧の温度変化において、Nakamura等⁵⁾の結果は温度の低下とともに蒸発電圧が一層急激に高まる傾向を示しており、本研究の結果である低温における温度依存性の低下と対照的である。一方、本研究で得られた $T=20\text{K}$ と $T=78\text{K}$ の蒸発電圧の比 $V_E(20\text{K})/V_E(78\text{K})$ は1.03で、Sakurai and Müllerが⁹⁾磁界型アトムプローブによる水素イオンのエネルギー分布の測定を基にして求めたこれらの温度での蒸発電圧の比にほぼ等しいが、Nakamura等の結果による比は1.06となり、この点でも大きな差異を示している。この差異の原因は実験方法の差、例えば映像ガスおよび汚染源となりうる残留ガスの圧力の相異などが考えられる。又、今回は像観察を容易にするためにchannel plateを使用した³⁾が、このような観察技術の向上も一つの原因として挙げられる。

表面原子が電界蒸発する場合のポテンシャル障壁の高さ Q は

$$Q \approx A + I_n - n\phi - (n^2 e^2 / 16 \pi \epsilon_0 r_0) - neFr_0 \quad (1)$$

で近似的に与えられる¹⁾。ここで、 A , I_n , n , ϕ , r_0 , e ,

Fig. 2 Variation of the emission current due to the field evaporation of Ga on W(011). At 20 K, a steep decrease in emission current at 20 V/nm is the result of the field evaporation of the Ga overlayer. A sharp current peak at 35 V/nm is the result of the field evaporation of the Ga atoms forming the superstructure. The curve shifts to a lower field side at a higher temperature. The field denoted by C, which is chosen to be the evaporation field of Ga, is the point where the emission current reduces to the average value of A and B.

F はそれぞれ表面原子と下地との結合エネルギー、表面原子の n 価のイオン化エネルギー、表面原子のイオン価数、下地の仕事関数、表面原子の原子半径、電子の電荷、電界強度を示す。もし電界蒸発が主に熱活性化過程で律速されていると蒸発速度 k はアレニウスの関係式を用いて

$$k = k_0 \exp(-Q/k_B T) \quad (2)$$

で記述できる。ここで k_0 は定数、 k_B はボルツマン定数である。従って温度 T において表面原子が蒸発速度 k で蒸発する場合の電界 F を

$$F = (A + I_n - n\phi - (n^2 e^2 / 16 \pi \epsilon_0 r_0) - k_B T \ln(k_0/k)) / n e r_0 \\ = A(n) - (B/n) T \quad (3)$$

と表わすことができる。ここで $A(n)$ は n の関数 B は温度 T によらない定数である。明らかに(3)式は、電界 F が温度 T とともに直線的に変化することを示している。Fig. 1 に示された V_E の T による変化は(3)式から予想されるものとは異なり、 $T=70$ K 付近で大きく変化している。その理由には次の2つのことが考えられる^{6,10}。第一は、蒸発する表面原子のイオン価数 n が70 K以下で大きくなり、(3)式の温度係数 B/n が減少すること。第二は70 K以下の温度領域では蒸発電界が高く、(1)式に示された障壁の高さ Q が低くなり表面原子が障壁をトンネル効果により通り抜けて蒸発する確率が熱活性化による蒸発の確率に比して無視しえない程大きくなることである。

Tsong は¹⁰、熱活性化による蒸発と、トンネル効果による蒸発とが等しい確率になる温度(臨界温度)が W で

Fig. 3 Variation of the evaporation field of the Ga overlayer and the layer in the superstructure on W(011) with temperature. The ratio of the slope of the curves for the overlayer and the superstructure layer to that of the substrate W(011) plane at $T > 70$ K is 1.4 and 2.2 respectively. Note that the slope of each curve decreases at a lower temperature.

は70 Kであると推論しているが、これはFig. 1の結果と一致する。第一の可能性についてはアトムプローブ型FIMによる蒸発イオンの価数の測定により、明確な結果が得られると考えられる。Fig. 1において $T < 70$ K、および $T > 70$ Kの各々の温度領域における蒸発電界の変化率を比較すると、 $T > 70$ Kでは $T < 70$ Kにおける場合の約1/4の勾配を示している。従って、 $T < 70$ Kにおいて仮に全てのW原子が2価のイオンとして蒸発すると考えれば、 $T < 70$ Kでは $2 \times 4 = 8$ 価のイオンとして蒸発することになり、実測されているWイオンの最大価数 $n=5$ より著しく大きい。Fig. 2はW(011)面上に付着したGaの電界蒸発により変化する放射電流を示したものである。Gaの蒸発電界の決定に際しては、放射電流の変化の始点Aと終点Bの中間の電流値を与える点Cに対応する電界を蒸発電界と定めた。 $T=20$ Kの場合、20 V/nmの電界における急激な放射電流の減少は、報告(1)で説明されているように、上層のGaの電界蒸発によるものであり、33 V/nm近傍の電界における電流の増減によるピークが現れるのは、 (3×3) 構造をもつGaの超格子層の蒸発によるものである¹¹。20 K以上の温度では付着Ga原子の蒸発電界は低下するので電流が急激に変化する電界は低電界側に移る(Fig. 2)。上層および超格子の蒸発により放射電流が増減する電界の温度による変化をプロットしたのがFig. 3であって、比較のために本研究で

Fig. 4 Variation of the field emission current due to the field evaporation of Ga on W(112). At 20K a sharp decrease at 20 V/nm is the result of the field evaporation of the Ga overlayer. The field evaporation of the Ga pseudomorph above 40 V/nm results in a sharp increase in the emission current. The curve shifts to a lower field side as temperature is increased.

得られた下地のW(011)面の蒸発電界も示されている。

(Fig. 2, Fig. 3 で電界 F は印加電圧 V より $F = \beta V$ の関係式を用いて決定した。ここで β は Sakurai and Müller⁹⁾ による $T = 21\text{ K}$ における W(011) 面の蒸発電界 $F_E = 57\text{ V/nm}$ および本実験で得られた 20 K における W(011) 面の蒸発電圧 V_E より $\beta = F_E/V_E$ として求めた。)

Fig. 3 より Ga の蒸発電界の温度依存性は W に比してはるかに大きいことが分かる。今、W が主として 2 価で蒸発し、Ga が 1 価で蒸発すると考えれば、(3)式より Ga の蒸発電界の温度係数は W の係数の 2 倍になるはずである。ところで、Fig. 3 において $T > 70\text{ K}$ の温度における W の蒸発電界の温度係数、即ちその勾配を 1 とすると Ga の温度勾配は超格子に対して 2.2 となり、予想にほぼ近い値になっている。又、W および Ga いずれの場合も蒸発電界の温度勾配が低温になるに従って次第に緩やかになっているが、これは電界が高くなるために、イオン価数の多い蒸発原子又はトンネル現象により蒸発する原子の増加によるものであると考えられる。

W(112) 面上に付着した Ga の電界蒸発による放射電流の変化を Fig. 4 に示す。(011) 面の場合と同様に 20 V/nm の電界強度で上層の Ga の蒸発による放射電流の低下が認められたが、(011) 面で観察された 33 V/nm における超格子層の Ga の蒸発による放射電流のピークはなく、37 V/nm 以上の電界強度で放射電流が増加している。FIM 像の観察では、(112) 面では超格子は認められず、仮晶の存在が確かめられており、放射電流が増加する電界は、この仮晶の蒸発する電界と一致している。こ

Fig. 5 Variation of the evaporation fields of the Ga overlayer and the Ga pseudomorph on the W(112) and W(111) planes with temperature. The slope of the curve for the pseudomorph is steeper than that for the over layer on both planes. The slope of each curve decreases with the decreasing temperature.

Fig. 6 Variation of the field emission current due to the field evaporation of Ga on W(111). At 20K a steep increase at 45 V/nm is the result of the field evaporation of the Ga pseudomorph. The curve shifts to a lower field side as temperature is increased. The fields at the points where line m intersects the field emission current curve are chosen as the evaporation fields. The irregular decrease in the emission current over the wide range of the field, 20 V/nm–35 V/nm, is due to the sporadic evaporation of the Ga overlayer.

のようにして得られた各温度における上層および仮晶の蒸発電界の温度変化を示しているのが Fig. 5 である。Fig. 3 の (011) 面の場合と同様に蒸発電界の温度勾配が低温になるに従って次第に緩やかになっている。又、上層の Ga の蒸発電界は、(011) 面と (112) 面の場合を比較してほぼ等しいことが分かる。(Fig. 3 参照)

Fig. 3 および Fig. 5 で (112) 面上の仮品の蒸発電界は、(011) 面の超格子の蒸発電界よりも高いが、いずれの場合においても上層の Ga の温度勾配に比べて超格子および仮品の温度勾配が大きいことは興味深い。この結果は、蒸発電界の高まりとともにトンネル効果により蒸発する原子の数が多くなり勾配が低下するという考察と対立するものである。超格子および仮品を形成している Ga は W と直接接しており、これら異金属間の特有な結合状態に対する蒸発過程は上層の Ga 或いは W の蒸発の場合のように同種の下地金属からの脱離の場合と著しく異なり、これが温度勾配を増大させる原因であるとも考えられるが、現在のところ満足な説明は得られていない。Fig. 6 は、W(111) 面上に付着した Ga の電界蒸発により変化する放射電流を示したものである。T=20K の場合、電界の増加とともに 20 V/nm 付近から放射電流の変化が始まり約 35 V/nm の電界に達するまで放射電流は小さな増減を繰り返しながら次第に減少する。この

増減の繰返しによる各々の小さなピークは報告(1)で説明されているように上層の Ga の電界蒸発によるものであるが、(112) および (011) 面の場合と異なり、(111) 面の場合にはこのような広範囲の電界領域で上層の Ga の蒸発が断続的に進行していることを示している。実際に (111) 面上に付着した Ga の FIM 像を観察することにより 20 K では約 20 V/nm から 40 V/nm までの広範囲の電界で上層の Ga が蒸発していることが分かる。Fig. 7 (a), (b), (c), (d) は Fig. 6 に矢印で示された電界 a, b, c, d で得られた FIM 像である。Fig. 7 (a) は清浄な W(111) 面付近の FIM 像であり、Fig. 7 (b) は 24 V/nm の電界における上層の Ga の FIM 像である。(111) 面上およびその近傍には Ga のクラスターによるものと思われる大きな輝点が観察される。電界の上昇につれてこれらが蒸発しては新たな輝点が現れる。より高い電界では、Fig. 7(c) で示されたような 3 Ga 原子による 3 角状の Ga のクラスターが観察される¹²⁾。更に電界が上昇するとク

Fig. 7 FIM images of the Ga covered clean W(111) plane. Micrographs (a) to (d) are taken at the fields designated a to d in Fig. 6.

- (a) An image of the clean W(111) plane area. The image field $F = 50$ V/nm.
- (b) The image of the Ga overlayer. Large and diffused spots are Ga culsters. $F = 24$ V/nm.
- (c) At a higher field, 38 V/nm, the clusters as in (b) are evaporated and triple spots appear.
- (d) The clusters evaporate and the layer of the Ga pseudomorph is obserbed at $F = 45$ V/nm. At the field of 50 V/nm, all Ga atoms are field evaporated and the clean W surface observed before the Ga diffusion is recovered. The recovered W surface is exactly identical to (a).

ラスターも蒸発し、仮晶層の Ga が観察される (Fig. 7 (d)) 仮晶状態 Ga 原子も、より高い電界ではすべて蒸発し、再び Fig. 7 (a) のような清浄な下地の W (111) 面が表われる。(111) 面上の Ga の蒸発電界の決定に際しては、仮晶の場合には (011) 面上の Ga の蒸発電界を求める方法を用いたが、上層の Ga の場合には仮晶の場合と異なり、放射電流が徐々に減少するのでこの方法を用いて正確な蒸発電界の値を求めることは困難である。ここでは Fig. 6 に示された直線 m と、放射電流の変化を示すそれぞれのカーブとの交点に対応する電界を、それぞれの温度に対する蒸発電界とした。Fig. 5 にこれら上層の Ga および仮晶の蒸発電界の温度変化が示されている。上層の Ga の蒸発電界が、(011) 面、(112) 面の場合より高いのは (111) 面上の Ga の蒸発電界を見出す方法が異なるためであると考えられるが、今後更に実験を重ねることにより、この点について明確な知見を得る必要がある。なお (111) 面上の仮晶の蒸発電界は (112) 面上の仮晶の蒸発電界よりも高いが、上層の Ga の温度勾配よりも大きな勾配を持っている。これは先に (112) 面の場合にも考察したように、表面原子と下地金属との結合状態の相異によるものと考えられる。

4. 結 論

清浄な W の蒸発電界の温度依存性は約 70 K で交わる 2 直線で示され、単純なアレニウスの関係式では十分に説明しきれないことを示している。蒸発電界の低温における温度依存性の低下は、1) Gomer¹³⁾ および Tsong¹⁰⁾ の提唱するトンネル効果による電界蒸発あるいは、2) 低温での高電界による蒸発原子のイオン価数の増加の 2 つの可能性が考えられる。この低温領域における蒸発電界の変化は Sakurai⁹⁾ の測定結果と一致するが Nakamura⁵⁾ 等の測定結果とは著しく異なっており、この点については、今後更に詳細な実験が必要である。又本研究では、

W 面上の Ga の蒸発電界の温度依存性が、W の場合に比べて、著しく大きいことを見出した。この点については、アトムプローブの結果から蒸発原子のイオン化の価数が蒸発電界とともに高まることが知られており、この場合も低電界で蒸発する Ga が Ga^+ として蒸発し、より高い電界で蒸発する W が W^{++} として蒸発するために温度依存性が大きく異なると考えられる。しかし上層の Ga の場合より高い電界で蒸発する超格子および仮晶を形成している Ga の蒸発電界の温度依存性は高く、これらの異金属界面にある Ga 原子の蒸発過程が同種の下地金属からの脱離の場合と著しく異なることを示唆している。

〔文 献〕

- 1) E. W. Müller and T. T. Tsong: *Field Ion Microscopy, Principles and Applications* (American Elsevier, New York, 1969).
- 2) E. W. Müller and T. T. Tsong: *Progress in Surface Science* (Pergamon Press, New York, 1973) vol. 4, part 1, 81.
- 3) 西川 治: 現代化学 **93** (1978) 38.
表面 **16** (1978) 427.
日本金属学会報 **17** (1978) 746.
- 4) E. W. Müller: Phys. Rev. **102** (1956) 618.
- 5) S. Nakamura T. Kuroda: Surface. Sci., **17** (1969) 346.
- 6) R. Gomer: J. Chem. Phys. **31** (1959) 341.
- 7) T. T. Tsong: J. Chem. Phys. **54** (1971) 4205.
- 8) O. Nishikawa and A. R. Saadat: Surface. Sci. **60** (1976) 301.
- 9) T. Sakurai and E. W. Müller: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 534.
- 10) T. T. Tsong: Surface. Sci. **10** (1968) 102.
- 11) Osamu Nishikawa and Manabu Yasuoka: Surface Sci. **87** (1979) L 239.
- 12) O. Nishikawa and T. Utsumi: J. Appl. Phys. **40** (1973) 945.
- 13) R. Gomer and L. W. Swanson: J. Chem. Phys. **38** (1963) 613.