時間分解型高分解能電子顕微鏡による タングステン原子の表面拡散現象の動的観察

田 中 信 夫* 木 全 英 明**
高 島 達 哉** 木 塚 徳 志***

1. は じ め に

原子の表面拡散現象は薄膜成長や触媒反応などの種々の表面関連の現象を理解するための重要な要素の一つである⁽¹⁾。このような拡散現象は、これまでは、マクロスケールで平均した流れとして、また数十秒以上の時間にわたる平均値として研究されてきた。近年、電解イオン顕微鏡(FIM)や走査トンネル顕微鏡(STM)の発達により、金属や半導体表面上を拡散する原子や原子クラスターの動きがとらえられるようになり、極めて局在化したデータからではあるが個々の原子の拡散定数が求められている⁽²⁾⁽³⁾。しかしながら、上記の装置の時間分解能は1秒程度であるため、表面拡散する原子を動的に観察することはできず、数秒間隔で記録された複数の原子像から変位量を求め、拡散定数を計算しているのが現状である。

本研究では、新しく開発した1/60秒時間分解型高分解能透過電子顕微鏡法(Time-resolved HRTEM)を用いて、酸化マグネシウム(MgO)(001)表面上を熱励起と電子線照射効果により拡散する1個のタングステン(W)原子を直接追跡し、その1/60秒時間分解能のデータから表面拡散現象を定量的に評価することに成功した⁽⁴⁾。ここではその結果と実験方法およびデータ解析方法について説明する。

2. 実 験 方 法

本研究では、MgO(001)単結晶蒸着膜上に金属タングステン(W)のクラスターおよび原子を真空蒸着したW/MgO試料を用いてW-原子の表面拡散現象を観察した。W/MgO試料は次の手順で作製した。まず超高真空チャンパー中で573 Kに加熱したNaCl(001)劈開面上に電子線加熱蒸発源からMgOを真空蒸着し、15~20 nmの厚さの単結晶膜を作製した⁽⁵⁾。この膜をNaClから水面上で剥離し、十分焼き出しされたモリブデン製マイクログリッドにのせてWクラスターを蒸着する基板とした。このMgO基板が載せられたグリッドは図1に示す高分解能電子顕微鏡に直結した試料トランスファーチャンパーに入れ、 10^{-6} Pa以下の超高真空中での973 Kの加熱による脱ガスの後、近傍に設置されたW線の焼き切りにより、Wを常温のMgO(001)膜上に蒸着した。

作製された試料は大気に触れることなく電子顕微鏡試料室に転送され、種々の温度(常温~673 K)にMgO基板を加熱しながらW原子の動きをその場で観察した。

動的観察は、カメラ室下部に高感度のTVカメラを取り付けた200 kVの加速電圧の電子顕微鏡(JEM-2010)を用いて行った。この装置の点分解能は0.19 nmである。観察の直接倍率は120万倍で行い、この時の照射電子線密度は試料上で200~700 kA/m²であった。

* 名古屋大学教授；大学院工学研究科応用物理学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町1)

** 名古屋大学大学院生

*** 名古屋大学講師；難処理人工物研究センター

Dynamic Observation of Surface-diffusion of Tungsten Atoms by Time-resolved High-resolution Electron Microscopy; Nobuo Tanaka*, Hideaki Kimata**, Tatsuya Takashima**, Tokushi Kizuka***(*Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya. **Graduate Student, Nagoya University, Nagoya. ***Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: surface diffusion, tungsten atoms, time-resolved high resolution electron microscopy; HREM, magnesium oxide, barrier potential
1999年3月17日受理

図1 本実験で用いた超高真空試料作製・転送チャンバーの模式図。

撮影されたTV-ビデオ像から必要な場面を選び出し、その像は、1/60秒毎のフィールド像としてビデオテープレコーダー内のデジタルフレームメモリーに一旦蓄えられ、その後モニター上に表示されたものをカメラで接写することによって最終の写真データとした。

3. 実験結果と討論

トランスファーチャンバー内でWが蒸着され、真空転送された試料の電子顕微鏡像から、MgO(001)薄膜上に1~3 nmの直径のWクラスターと単原子が多数吸着した試料ができていたのが観察された(図2矢印)。また電子回折図形からWO₃などの酸化物は生成していないことも確認した。

図3は491 Kの温度のW/MgO試料の時間分解型高分解能像(a-d)と試料表面の模式図(e)である。矢印Wで示した黒い点は、サイズと像のコントラストをマルチスライスシミュレーション像のそれと比較することにより、MgO(001)面上を表面拡散する1個のW原子に対応することがわかった。この黒点の移動を背景のMgOの(200)格子像をスケールにして0.2 nm空間分解能と1/60秒の時間分解能で解析したところ、次のことが判明した。(1) W原子はMgOの(001)表面上のMg原子サイトまたはO原子サイトに偏って吸着したり、表面拡散することはない。(2) W原子の移動過程は1/60秒の時間分解能で十分追跡することができる。(3) 一つの表面原子サイトから次のサイトのジャンプの頻度はMgO基板の温度と電子線照射量に依存する。

データ解析として、最初に1個のW原子の各原子サイトでの平均滞在時間を測定し、図4に示すように、430 kA/m²の電子線照射量の観察条件のとき、常温で0.5秒、491 Kで0.23秒、598 Kで0.2秒の値を得た。

次にこのW原子の移動現象の定量的評価を行った。まず電子線照射の影響を無視して、W原子が純粋な熱励起過程で表面拡散していると仮定して解析した。この条件下では、2次元の酔歩の理論より、次の式が成り立つ⁽¹⁾⁽⁶⁾。

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 4Dt \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp(-E_d/k_B T) \quad (2)$$

$$D = 0.25a^2\nu \quad (3)$$

図2 タングステン原子(矢印)を表面に吸着したMgO(001)単結晶膜の透過電子顕微鏡像。

図3 時間分解型高分解能電子顕微鏡像(a-d)とステップの模式図(e)。WはMgO表面上のステップに沿って拡散するタングステン原子。

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_d/k_B T) \quad (4)$$

ここで $\langle \Delta r^2 \rangle$ は時間 t の間の平均の原子の変位の二乗、 D_0 は拡散を特徴づける定数、 E_d は活性化エネルギー(=障壁エネルギー)、 k_B はボルツマン定数である。 a はジャンプする単位長さで、この場合はMgO(001)表面で2次元の格子を作る(200)面間隔である。 ν_0 は振動子強度である。本実験では Δr は、1/60秒毎の電顕像の中のW原子に対応する黒点の位置を背景のMgOの(200)格子縞を基準にして、座標 $(x_i(t), y_i(t))$ として求め、 $\Delta r_i^2 = (x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2$ の式から算出した。このようなデータは、ひとつのデータでは図

図4 MgO 基板の温度を変えた場合の MgO の表面原子サイトでのタングステン原子の滞在時間の分布.

5(a)のようにデータ点が離散的である。これは空間的に極めて局在化した領域から採取したデータであることと、データ点数の少なさによるものである。次に位置の原点(時間の原点) $(x_0(t_0), y_0(t_0))$ を少しずつかえながら Δr^2 を求め(図5(a)の“データ2”), それを計算機の中で加えて多数の拡散データとして平均化してゆくと, 図5(b)のように次第に滑らかな右上がりの直線が得られた。この直線の傾きは式(1)より $4D$ になるので, これから拡散定数を求めた。この操作は原子の局所の移動過程における, 個々の原子の“少し前の記憶”をなくしていることに相当する⁽⁷⁾。このようなデータ処理を, MgO の試料温度を変えると同時に試料への照射電流密度を変えながら行い, 各温度についてアーレニウス過程を仮定して計算を行った。そしてその傾斜を最小二乗法で求めることにより活性化エネルギー E_d を算出した。図6は電流密度 $j=430 \text{ kA/m}^2$ と 730 kA/m^2 の場合のアーレニウスプロットの一例である。この場合の活性化エネルギーの粗データは, $j=430 \text{ kA/m}^2$ のとき, $0.11 \pm 0.02 \text{ eV}$ であり, $j=730 \text{ kA/m}^2$ で, $0.09 \pm 0.06 \text{ eV}$ であった。このデータは, 照射電流を変化させても活性化エネルギーはあまり変化していないことを示している。図7は電流密度を変化させた場合の滞在時間を図4と同じスケールでプロットしたものである。このデータは, 照射電流密度の増加は MgO 基板の温度の増加として置き換えられる可能性を示唆している。したがって我々は一つの近似的方法ではあるが, 上記の活性化エネルギーの値を電子線照射効果の分だけ付加温度を導入することによって補正する試みを行った。まず, 付加温度 T_1, T_2 を 430 kA/m^2 と 730 kA/m^2 のそれぞれのデータについて式(5), (6)のように導入した。

$$D = D_0^* \exp(-E_d^*/k_B(T+T_1)) \quad (5)$$

$$D = D_0^* \exp(-E_d^*/k_B(T+T_2)) \quad (6)$$

そして T_2/T_1 の比は, 式(7)のように電子線の照射密度に比例すると仮定した。

$$T_2/T_1 = 73\text{A}/43\text{A} = 1.7 \quad (7)$$

式(5), (6)に前に述べた粗データを入れ, 補正値を導出すると, $j=430 \text{ kA/m}^2$ のデータから, $E_d^*=0.18 \text{ eV}$, $D_0^*=7 \times$

図5 表面拡散する原子の変位量と時間の関係。
(a) ひとつのデータ。
(b) 多数のデータを空間的(時間的)な原点をずらして重ねたもの(図5(a)の“データ2”の $P(t_2)$ を P_0 に重ねる操作の繰り返し)。

図6 試料への照射電流密度を2種類変えたときのアーレニウスプロット。

$10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$, $T_1=300 \text{ K}$ が得られた。 $j=730 \text{ kA/m}^2$ のデータからは, $E_d^*=0.16 \text{ eV}$, $D_0^*=2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。今回の場合の電子線照射の影響は 300 K (常温より少し高め) 程度の温度上昇として E_d の算出に 0.07 eV の影響を与えていることになる。

ここで算出された活性化エネルギーを FIM や STM で近年測定された活性化エネルギーと比較してみよう。FIM⁽²⁾や

図7 照射電流量による滞在時間の分布の変化.

STM⁽³⁾の測定によると, W(211)面上のレニウム(Re)原子では, $E_d=0.79$ eV, そして Re(111), (100)面上の白金(Pt)原子はそれぞれ 0.22 eV, 0.92 eV⁽⁸⁾ (FIM 観察), ゲルマニウム(Ge) (111) 面上での鉛(Pb)では $E_d=0.54$ eV (STM 観察) など, 今回得られた値より少し大きい値が報告されている. 今回の場合, E_d が 0.2 eV 程度である理由は, 基板がセラミックスの MgO のため, 金属との結合エネルギーが上記の Re/W(211) や Pb/Ge(111) に比べて小さいことが考えられる. また式(1)の指数関数の前の定数 D_0 の値は上記の FIM や STM の測定値と比べ $10^8 \sim 10^9$ 倍程度小さい. 今回測定された値はバルクのセラミックス中で金属原子が拡散する値とほぼ同じである⁽⁹⁾. この理由は現在までに明らかになっていないが, W 原子が拡散する MgO(001) 表面には, 強い電子線照射によって多数の格子欠陥が生成されている可能性がある. この格子欠陥の表面拡散におよぼす効果は定量的なデータが存在しないため, 今回付加温度を導入するという方法を用いてデータ解析を行った.

また本実験のデータは 1/60 秒の時間分解能の範囲でのデータであることを銘記する必要がある. 拡散現象のシミュレーションなどでは, 計算のステップは格子振動の一周期程度がとられているのが普通である. 当然本実験で観察されているジャンプは上記の素過程のジャンプが極めて多数合成されたものである. その意味で観察された素データがすでに 1/60 秒間の平均値になっている. ただ空間的にはまったく平均化されていないデータである.

4. まとめと今後の展望

本研究では, 1/60 秒時間分解型高分解能電子顕微鏡を用いて, MgO(001) 表面上を拡散する W 原子の動きを直接追跡し, そのデータから電子線照射の影響も考慮して, 拡散定数や活性化エネルギーを求めた. 本稿では MgO(001) 表面上のステップとステップにはさまれた“テラス”の領域を表面拡散するデータのみを挙げたが, 電子顕微鏡が 1 個の原子を実時間でかつ実空間で観察できる利点を用いて

MgO(001) 面のステップの上側と下側を拡散する原子のジャンプ頻度や滞在時間の差など, 拡散の理論モデルの中でのみ取り扱われていた物理量がすでに実際に測定されている⁽¹⁰⁾. また金属に媒介された非晶質 Ge 膜の結晶化を助長する金のクラスターの挙動⁽¹¹⁾や二つの金チップの接合に伴うチップ先端部での表面拡散⁽¹²⁾や水素吸蔵過程におけるパラジウムクラスターの構造変化⁽¹³⁾も, 1/60 秒の時間分解能と 0.2 nm の空間分解能で直接観察されている.

このような TV-ビデオテープレコーダーを駆使した時間分解型電子顕微鏡観察は, 我が国では藤田ら⁽¹⁴⁾や井村ら⁽¹⁵⁾の「その場観察」から始まり, 橋本による高分解能観察⁽¹⁶⁾, 飯島による超微粒子の挙動の観察⁽¹⁷⁾と続き, いま 1 個の原子の表面拡散をもとえられる段階に達した. 本研究では試料の温度を変えつつ測定を行ったが, 今後, 1970 年代の「その場観察」で行われたのと同様に, 外力, ガス, 電気, 磁気など種々の相互作用を各種の試料に与え, それに対する反応をより高い時間分解能と高空間分解能で観察する方向に進んでいくと考えられる. 高分解能電子顕微鏡研究では「構造像法」が完成され, その材料への応用が一段落した現在, このような原子直視型の“Active HRTEM”が来る 21 世紀の研究の中心になることが期待される.

大同工業大学教授であられた故美濱和弘教授には, 本研究の開始の時期から種々のご指導と助言を受けました. ここに改めて深謝申し上げます.

文 献

- (1) A. Zangwill: *Physics at Surface*, Cambridge University Press, (1988), Chapter 14.
- (2) W. E. Graham and G. Ehrlich: *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973), 1407.
- (3) E. Ganz, S. K. Theiss, I-S. Hwang and J. Golovchenka: *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1567.
- (4) N. Tanaka, H. Kimata and T. Kizuka: *J. Electron Microsc.*, **45**(1996), 113.
- (5) N. Tanaka, M. Nagao and K. Mihama: *Ultramicroscopy*, **25**(1988), 241.
- (6) A. Einstein: *Investigation on the theory of Brownian movement*, Dover Publishing, (1956).
- (7) 深井 有: 拡散現象の物理, 朝倉書店, (1998)
- (8) G. L. Kellogg: *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 11305.
- (9) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: *Introduction to ceramics*, John-Wiley & Sons, (1976), Chapter 6.
- (10) N. Tanaka, H. Kimata and T. Kizuka: *Surface Science*, **386**(1997), 216.
- (11) N. Tanaka and M. Kawahara: *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformation*, (1999), in print.
- (12) T. Kizuka, S. Deguchi, M. Naruse and N. Tanaka: *Phys. Rev.*, **B55**(1997), R. 7398.
- (13) 田中信夫: 特定領域研究「プロチウム」報告集, (1999年1月).
- (14) H. Fujita and H. Yamada: *Phys. Soc. Jpn.*, **29**(1970), 132.
- (15) T. Imura: *J. Electron Microsc.*, **19**(1970), 231.
- (16) H. Hashimoto, Y. Yokota, T. Takai, H. Endo and A. Kumao: *Chemica Scripta*, **14**(1979), 125
- (17) S. Iijima and T. Ichihashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), L126.