

電界放射計数相関法による表面拡散過程の研究

Field Emission Counting Fluctuation Method and Its Application to the Study on Surface Diffusion Process

岡野 達雄*・本田 融**

Tatuo OKANO and Tohru HONDA

表面・界面における原子操作を現実のものとするために必要な知識の一つに、表面における原子輸送過程（表面拡散）の解明がある。本解説では、清浄表面における原子拡散過程を研究する方法としてわれわれが近年開発した「電界放射計数相関法」の概略を説明し、この方法によって測定が可能となった半導体表面での金属原子の異方性拡散過程の研究成果を紹介する。

1. はじめに

固体表面に存在する原子が表面上を二次元的に運動することは、蒸着膜の島構造の観察などにより1920年代以来知られており¹⁾、吸着脱離過程、触媒反応、薄膜成長、焼結冶金など多くの表面が関与する現象の不可欠な素過程であると考えられてきた。近年では、表面を構成する個々の原子に人為的な操作を施すアトムマニピュレーションが走査トンネル顕微鏡の探針と平面基盤の組み合わせで現実を試みられるようになってきたが、この分野においても基盤表面や金属探針の先端領域における原子移動についての理解が必要とされている。表面拡散過程の研究は、久しく長い間、個々の材料に依拠するエンジニアリングデータの測定にとどまっていた。これは、表面拡散現象が表面の構造欠陥に敏感な現象であるために表面と分子の組み合わせを決めただけでは表面に固有の拡散係数のデータが得られないことによることが大きい。ここ10年来の実験技術の進歩により、表面に存在するステップや空格子点などの密度が定義できるような清浄結晶表面を用いた実験が比較的容易に行いうるようになってはじめて、表面拡散のモデルと対比し、定量的な議論を可能とするような測定データが取得できるようになった。小文では、表面拡散過程の実験的研究の1方法としてわれわれがここ何年かにわたって進めてきた「電界放射計数相関法」による研究成果を紹介する。

2. 表面拡散の実験的研究

清浄な固体表面での原子拡散を、個々の原子の表面上での酔歩運動で考える立場と吸着原子の濃度勾配による拡散として考える立場がある。前者の過程を律する表面

拡散係数をトレーサー拡散係数 (tracer diffusion coefficient)、後者に対応する表面拡散係数を化学拡散係数 (chemical diffusion coefficient) あるいは集団的拡散係数 (collective diffusion coefficient) と呼んでいる。トレーサー拡散係数 D^T は、単位時間あたりの隣接する吸着サイトへのジャンプ頻度を ν 、隣接サイト間の距離を a とすれば、

$$D^T = \frac{1}{4} a^2 \nu \quad (1)$$

$$= \frac{1}{4} a^2 \nu_0 \exp(-E_d/k_B T) \quad (2)$$

で定義される。(2)式は ν に吸着原子の振動数 ν_0 と表面拡散の活性化エネルギー E_d を含むボルツマン因子を代入したものである。一方、化学拡散係数 D^C は、吸着分子密度分布の勾配による原子の流れを律する輸送係数として次式で定義される。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D^C \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (3)$$

また、 D^T と D^C の間には、 θ を吸着分子の被覆率として次の関係が成り立つ²⁾。

$$D^C(\theta) = D^T(\theta) \frac{\partial (\mu/k_B T)}{\partial \ln(n)} \quad (4)$$

ここで、 θ は吸着原子の被覆率であり、(4)式の右辺にある $\partial (\mu/k_B T) / \partial \ln(n)$ の項は熱力学因子と呼ばれる。熱力学因子の具体的な表式は表面での吸着モデルを仮定することにより与えられる。吸着分子密度がきわめて低い状態や拡散原子間の相互作用が無視できる場合には $D^C(\theta)$ は $D^T(\theta)$ に一致する。表面拡散の活性化エネルギー E_d については、原子一個あたりの吸着エネルギー

*東京大学生産技術研究所 第1部

**高エネルギー物理学研究所

E_{ad} と熱力学因子により

$$E_d = E_d^* - \left[\frac{\partial (\mu/k_B T)}{\partial \ln \theta} \right]^{-1} \frac{\partial E_{ad}}{\partial \ln \theta} \quad (5)$$

として、個々の原子がサイト間をジャンプする際の実効的な障壁の高さ E_d^* と関係づけられる。吸着分子間相互作用が表面拡散過程の温度依存性や被覆率依存性に及ぼす影響は(5)式により評価することができる。

表面拡散係数を測定する方法として、これまでに多数の方法が報告されているが、トレーサー拡散係数を直接測定する方法はきわめて少なく、電界イオン顕微鏡 (FIM)³⁾ や走査トンネル顕微鏡 (STM) により表面上での拡散原子の経路を直接観察する方法が唯一のものと言える。表 1 に示したのは、表面拡散過程を研究する実験方法の分類である。FIM による測定は、試料表面が高融点金属製の探針先端に限定されるが、単一原子のみならず 2, 3 の原子が会合したクラスターの拡散過程についての情報が得られる。吸着原子密度の変化を測定する方法は、吸着原子密度の測定手段として何を用いるかにより細かく分類される。代表的なものとしては

- ① 仕事関数測定⁴⁾
- ② オージェ電子分光測定 (AES)⁵⁾
- ③ 二次イオン分析 (SIMS)⁶⁾
- ④ 電子衝撃脱離法 (ESD)⁷⁾
- ⑤ 光電子収量測定⁸⁾

などが知られている。レーザー昇温脱離法は、レーザー加熱により照射領域内の吸着原子をすべて脱離させられることを利用した方法である。一定時間間隔ごとにレーザー照射を行い、脱離原子の強度を測定することにより清浄領域への周辺からの原子の拡散移動速度を求めることができる。非破壊的な方法ではないが、基盤表面を選ばない点で汎用性が高い方法である。RHEED 強度振動法は MBE 成長中の結晶基板上での原子の表面拡散係数を表面のテラス幅と拡散長の相対的大きさから決定する方法である⁹⁾。結晶成長過程に近い条件での拡散係数を測定する数少ない方法であるが、非平衡状態での測定に起因する本質的な困難も大きい。FEM 相関解析法は、電界放射陰極表面の微小領域内の原子拡散速度を電界放射電流のゆらぎの相関解析により測定する方法である。われわれの電界放射計数相関法の基礎となる方法である。

表 1 表面拡散の実験方法

測定方法	試料表面	拡散距離	D [cm ² /s]	文献
電界イオン顕微鏡観察	金属針	0.3-5 nm	10^{-17} - 10^{-15}	3
吸着原子密度分布変化	金属・半導体	~10 μ m	10^{-9} - 10^{-6}	4~8
レーザー昇温脱離法	汎用的	~10 μ m	10^{-8} - 10^{-6}	
RHEED 強度の振動	半導体	~10 nm	10^{-13} - 10^{-11}	9
FEM 相関解析	金属・半導体針	5 nm	10^{-13} - 10^{-11}	10

3. 電界放射計数相関法について

金属や半導体表面に高電界を印加することにより、固体内の電子は表面のポテンシャル障壁をトンネルして真空側へ放出される。このような電界電子放射においては(6)式に示す Fowler-Nordheim の式により電圧-電流特性が決定される。

$$\ln(j) = \ln(B) - (6.8 \times 10^7 v/F) \phi^{3/2} \quad (6)$$

ここで、 v は鏡像補正項、 ϕ は表面の仕事関数 [eV]、 F は表面電界強度 [V/cm] である。陰極表面の吸着原子密度のわずかな変動による仕事関数の変化は大きな電界放射電流の変化となることが(6)式よりわかる。実際、清浄タングステン陰極表面へのキセノンの単分子層吸着により放射電流密度が $10^3 \sim 10^4$ に増大することが観察されている。吸着原子密度 n の変動による仕事関数変化を $\delta\phi$ とすれば、電界放射電流密度の変化 δj は、

$$\delta \ln(j) = \left\{ C_1 + C_2 \left(\frac{d\phi}{dn} \right) \right\} \delta n \quad (7)$$

と表せる。ここで、 $C_1 = (\partial \ln(B) / \partial n)$ 、 $C_2 = 1.02 \times 10^8 \phi / F$ である。

電界放射顕微鏡装置 (FEM) を模式的に示したのが図 1 である。先端の曲率半径が 100nm 程度の針 (tip) を電界放射陰極として用いる。陰極に対向して陽極板を配置し、3~5 kV の電圧を加えることにより電界電子放射が生じる。陽極表面には通常蛍光体を塗布しチップ先端の微結晶面の仕事関数の差異を反映した電界放射像の観察が行われる。陽極板の中央に開けられたプローブホールを用いると陰極表面の微小領域から放射された電子のみを測定することができる。電界放射顕微鏡の拡大率はおよそ $R/1.5r$ で与えられることから、もしプローブホールの直径が 2 mm であるとする、これは陰極表面の 4 nm の領域に対応する。電界放射雑音の相関解析では図 2 に模式的に示したような陰極表面での原子の表面拡散を測定することになる。

吸着原子の拡散による局所的な密度揺らぎがプローブ領

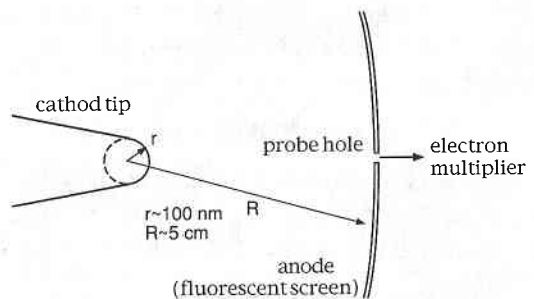


図 1 電界放射顕微鏡の構成

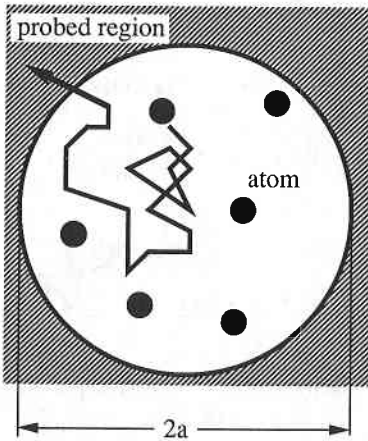


図2 プローブ領域内の原子拡散と密度ゆらぎ

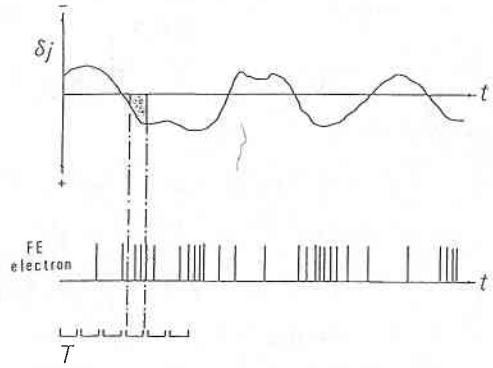


図3 仕事関数の変動による計数値のゆらぎ

域内に存在するとき、これに由来する電界放射電流のゆらぎの自己相関関数を(8)式のように定義する。

$$f_i(\tau) = \langle \delta \ln j(0) \delta \ln j(\tau) \rangle \approx \frac{\delta j(0) \delta j(\tau)}{\langle j^2 \rangle} \quad (8)$$

Gomer は、図2に示すようなプローブ領域内での原子の拡散過程を考察し、次のような自己相関関数の表式を得ている¹⁰⁾。

$$f_i(\tau) = \frac{\bar{n}}{A} \left(C_1 + \frac{2\pi PC_2}{A} \right)^2 \int_A \frac{dx dx'}{4\pi D\tau} \exp\left(-\frac{|x-x'|}{4D\tau_0}\right) \quad (9)$$

ここで、Aはプローブ領域の面積、Pは吸着原子の双極子モーメントである。また、

$$\tau = \frac{a^2}{4D} \quad (10)$$

であり、これはプローブ領域内に存在する原子が領域外に脱出するまでの平均時間に相当する。表面拡散係数の導出には、まず測定された電界放射電流雑音の自己相関関数を(9)式と比較し、 τ を求める。次に、電界放射顕微鏡の拡大率から求められる陰極表面へのプローブホールの投影面積と τ を(10)式に代入してDが決定される。電界放射電流雑音の相関解析法は、試料表面が電界放射陰極表面に限定されるが、

- ・ 拡散係数を平衡状態で測定できる。
 - ・ 仕事関数の測定を同時に行うことにより拡散係数の被覆依存性に関する知見が得られる。
 - ・ 電界イオン顕微鏡を併用することにより、表面構造を原子尺度で決定することができる。
- などの特長をもつ。これまでの研究はもっぱら高融点金属表面についてなされており、それらの概要は文献¹⁰⁾

にまとめられている。

「電界放射計数相関法」は、上述の電界放射雑音の相関解析法をより広範な表面、特に半導体表面での原子拡散過程を測定するためにわれわれが開発した方法である¹¹⁾。通常の電界放射相関解析法では高いSN比で測定を行うためには、電界強度を高めプローブ電流を 10^{-8} A程度にする必要がある。しかしながらこのような高い電界放射強度は、電界放射の不安定性を引き起こすことが少なくない上に、半導体陰極の場合には Fowler-Nordheim の式からのはずれをもたらしというより本質的な問題を生じてしまう。このような困難は電界放射電流の測定を電流モードからパルス計数モードで行うことにより、大幅に軽減される。図3は、仕事関数と電界電子放射の時間的変動を图示したものである。一定のサンプリング時間でパルス計数を行った場合、電界放射がポアソン過程であることによるショット雑音成分と仕事関数のゆらぎに起因するフリッカー雑音成分とによって計数値は変動する。電界放射計数相関法では、測定された一連の計数値列から(11)式に定義された計数相関関数を計算することによりゆらぎに含まれるフリッカー雑音成分の相関時間を抽出する。

$$f_i(\tau) = \frac{\langle n(t; Tn(t+\tau; T)) \rangle}{\langle n \rangle^2} - 1 \quad (11)$$

実際の測定では有限回数Nのサンプリングデータから(12)式に従い計数相関の計算を行う。積算回数Nは 10^5 程度を必要とする。

$$G_T(\tau) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(iT) n(iT+\tau)}{\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(iT) \right]^2} - 1 \quad (12)$$

電界放射電子の計数相関を測定するためのデータ処理システムの概略を図4に示す。プローブホールにより選別された電界放射電子は、アパーチャレンズでチャン

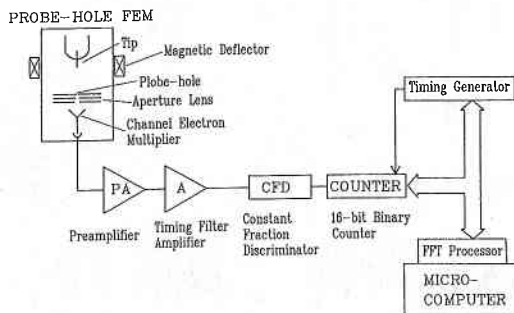


図4 計数相関関数測定装置の構成

ネル型二次電子増倍管入口に収束される。増倍管の出力パルスは、プリアンプ (Canberra 1405)、タイミングフィルターアンプ (Canberra 2110) により増幅された後、コンスタントフラクションディiscriminator (Canberra 1428) によって時間精度を維持したスケーラー入力パルスに整形される。計数時間を決めるスケーラーのゲート信号は GP-IB 制御されたパルス発振器 (HP 56308) により供給される。最小計数時間は $1\mu\text{s}$ であるが、実際の測定では $0.2\sim 2\text{ms}$ のあたりで使用した。

(2)式に基づく自己相関関数の計算はマイクロコンピュータ (HP 330) に組み込んだデジタルシグナルプロセッサ (DSP) によって実行した。DSP は16ビット \times 1024点の高速フーリエ変換を 20ms で実行する。自己相関関数を求めるにはフーリエ変換、パワースペクトル計算、逆フーリエ変換の3つのステップが必要であるので約 60ms の処理時間で512点の自己相関関数が計算できることになる。平均化処理、積算などを含め、サンプリング総数 $N=5\times 10^5$ の測定を行うのに約10分間を必要とする。

4. 実験および結果

電界放射計数相関法によって、タングステン表面に物理吸着した Xe 原子の表面拡散過程を研究した例をはじめに紹介する。Xe 原子のもつ大きな双極子モーメントにより、Xe 原子の吸着に伴ってタングステン表面の仕事関数は大きく変動する。W (011) 表面について電界放射の Fowler-Nordheim の式より求めた仕事関数は、清浄表面が 5.28eV であるのに対し、Xe 単原子吸着層の形成により -2.1eV の減少を示す。このように仕事関数が変化することは、Xe/W (011) の組み合わせが、局所的な吸着原子密度の変化を電界放射強度の変動として捉え、相関解析を行う上で大変に適した系であることを意味している。W (011) 表面での Xe の吸着については、吸着脱離の代表的な温度は次のように報告されている¹²⁾。

- ・多層吸着層からの脱離温度：50K

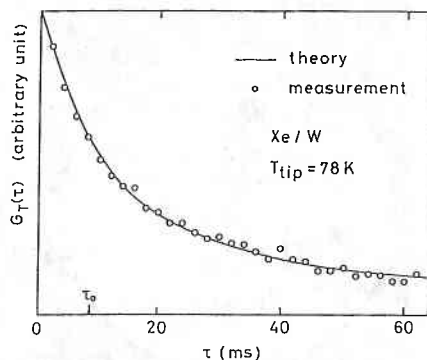


図5 Xe/W (011) 面近傍で測定された計数相関関数。

○：測定値，実線：(9)式

- ・表面拡散が顕著になる温度：70K
- ・結晶面間の吸着平衡が成り立つ温度：85K
- ・単分子層からの脱離温度：90K

上記のような温度領域で実験を行うため、今回の実験では電界放射陰極を液体ヘリウムクライオスタット下面に固着して冷却した。図5は、電界放射計数相関法による測定の一例である。タングステン電界放射陰極上の (001) 面近傍に Xe 原子を吸着させて測定している。図の○が測定された自己相関関数であり、実線で示した(9)式の理論式とよく一致している。測定を行った表面は、平坦な (001) 表面からわずかにはずれたステップ面である。表面拡散係数の被覆率依存性を従来の電界放射強度相関法により測定した結果を図6に示す¹³⁾。低被覆率での拡散係数の減少は、Xe 原子とステップの相互作用を反映しているのではないかと考えられる。電界放射計数相関法によれば仕事関数の高い平坦 (001) 表面でも低い印加電圧で測定が可能であり、ステップ密度の異なる表面での測定を基にして Xe 原子とステップの相互作用を解明することが今後に残されたテーマである。

電界放射計数相関法の大きな特長は、試料表面として半導体表面を用いることが可能なことである。半導体表面での表面拡散係数の測定は、半導体デバイス作製の基礎データを与える点で実用的意味があると思われるが、半導体表面が多様な再構成構造を示すことから表面物理の対象としても興味深い。半導体表面での金属原子の拡散過程の測定を行った例として、Ge (001) 表面上の Ga の測定を紹介する¹⁴⁾。Ge (001) 表面の Ga は Si (001) 表面と同様に下地の 2×1 構造の上に Ga 原子2つが対になったダイマー構造で吸着すると考えられている¹⁵⁾。このような系では、下地の構造を反映した表面拡散係数の異方性を観測することができるはずである。表面拡散係数の異方性を検出するためには、長方形プローブホルの使用が有効であることがすでに報告されており¹⁶⁾、今回の測定では図7に示すような形状のプローブホル

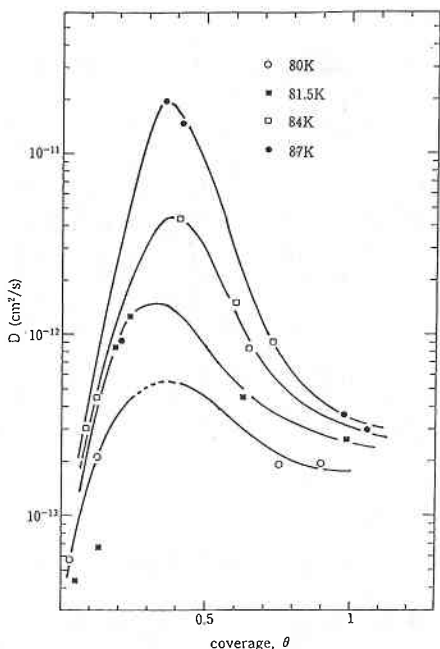


図6 表面拡散係数の被覆率依存性. Xe/W(011)

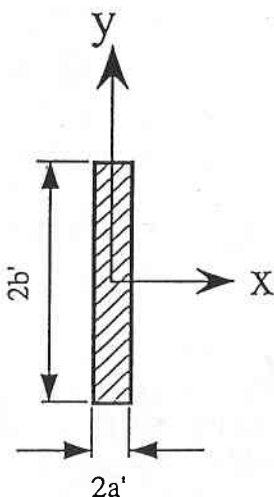


図7 長方形プローブホール

を用いて実験を行った。このようなプローブホールでは、表面拡散係数を(13)式のようにテンソルの形で測定することができる。

$$D = \begin{bmatrix} D_{xx} \\ D_{yy} \end{bmatrix} \quad (13)$$

自己相関関数は(14)式のように x 方向と y 方向の関数の積となり、相関時間は各々の方向の拡散係数と、 $\tau_{0x} = a^2/D_x$ および $\tau_{0y} = b^2/D_y$ のように関係づけられる。

$$G_T(t) = f_x(t/\tau_x) f_y(t/\tau_y) \quad (14)$$

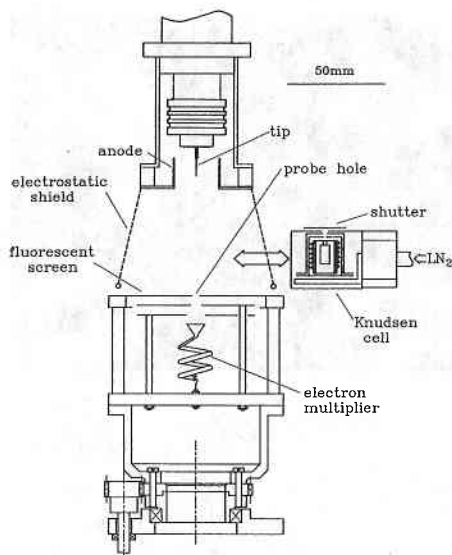


図8 Ge(001)上のGe原子拡散の実験装置主要部

もし、(a/b)の比を0.1とすれば y 方向の相関時間は x 方向に比較して100倍大きくなることになり、測定された自己相関関数は $f_x(t/\tau_x)$ にほとんど一致する。Ge(001)表面でのGaの表面拡散過程を測定するために開発した装置の概要を図8に示す。Gaの蒸着はミニチュアクヌーセンセルをGeチップの真下に移動させて行う。陽極の蛍光板中心には0.4mm×4mmのプローブホールが設けられており、回転導入機構により任意の方向に回転させることが可能である。

図9は清浄Geチップからの電界放射像である。チップ先端の結晶方向に対応した電界放射の強度分布が明瞭に観察されることから、この状態を清浄表面と仮定してGaの蒸着を行った。チップ先端の曲率半径を160nmとすると清浄(001)表面の仕事関数は5.4eVとなった。図10はGaの被覆率が0.2モノレイヤーで温度510Kで測定された電界放射計数相関である。プローブホールの短径方向を[110]方位とそれに直交する $\bar{1}10$ 方位に向けて異方性の測定を行った。プローブホールを回転させて計数相関の測定を行うことにより図11のような表面拡散係数の方向依存性を得た。図の実線は、

$$D(\phi) = D_{[110]} \sin^2 \phi + D_{\bar{1}10} \cos^2 \phi \quad (15)$$

の関係を示している。測定点は比較的良好に(15)式に一致していることから、Ge(001)表面上のGaの表面拡散過程に[110]方位と $\bar{1}10$ 方位を主軸とする異方性が存在すると結論することができる。表2は異なる被覆率での異方性拡散係数の測定結果をまとめたものである。ここで測定された拡散の異方性の起源についてはいくつかの仮説が考えられる。Ge(001)表面構造の異方性と関連してい

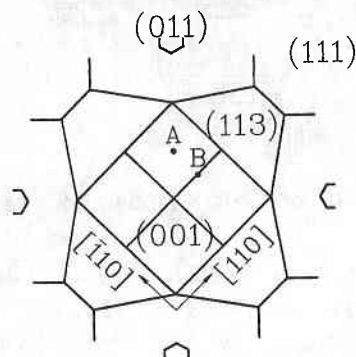
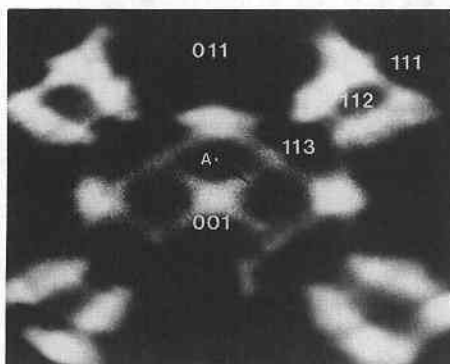


図9 Gaチップの電界放射顕微鏡像と結晶方位. A点において, 計数相関関数の測定を行った

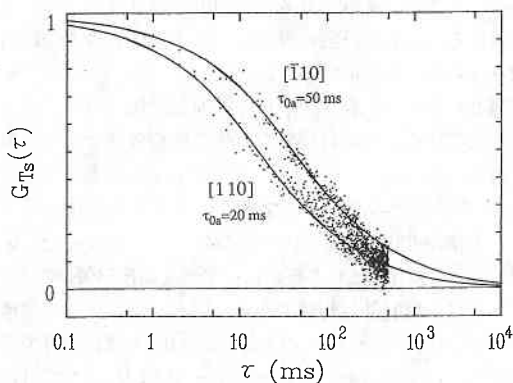


図10 Ga/Ge(001)表面で測定された電界放射計数相関関数の異方性.

る可能性も高いが, 現在までのところそれを断定するようなデータを蓄積するに至っていない. 今後の大きな課題である.

5. おわりに

これまでの研究の結果, 金属および半導体表面での原子拡散過程について, 表面構造の比較的明確な表面で再現性のあるデータを電界放射計数相関法により測定する

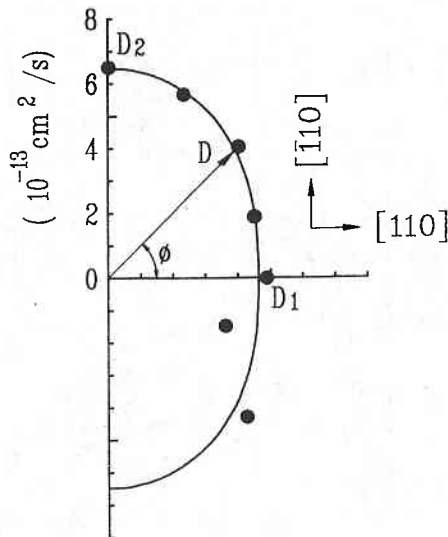


図11 Ga/Ge(001)における表面拡散係数の異方性

表2 Ge(001)表面でのGeの表面拡散係数の異方性

被覆率 [ML]	E ₀ [eV] D ₀ [cm ² /s]		拡散係数の異方性 D _[110] /D _[110]
	[110]	[110]	
0.2	1.3	1.2	1.5~1.2 (490~540K)
	1	0.2	
0.3	1.3	1.2	1.8~1.3 (490~540K)
	6	0.4	
0.5	0.9	0.8	2.5 (540K)
	2×10 ⁻³	6×10 ⁻⁵	

ことが可能となった. 今後の課題としては, エネルギー分光を併用した特定の単位から放出される電界放射電子についての時間相関測定やSTMや電界イオン顕微鏡などによる表面構造のより精細な観察を行うことがあげられる. このような目的で, 電界放射電子分光法 (FEELS) 装置を組み込んだ電界放射計数相関実験装置の製作を現在進めており, より広範な表面についての表面拡散過程の研究に利用して行きたい.

(1993年9月21日受理)

参考文献

- 1) M. Volmer and J. Esterman: Z. Phys. 7 (1921) 1.
- 2) A. G. Naumovets and Y. S. Vedula: Surface Science Report 4 (1985) 370.
- 3) R. Butz and H. Wagner: Surf. Sci. 63 (1977) 448.
- 4) S. C. Wang and G. Ehrlich: Surf. Sci. 206 (1988) 451.
- 5) A. Polak and G. Ehrlich: J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 407.

- 6) A. Abramohov, V. Slezov, L. Tanatarov and Y. Fogel: *Sov. Phys. Solid State* 12 (1971) 2365.
- 7) D. Lichtman and J. C. Campuzano: *Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2* (1974) 189.
- 8) H. M. Love and H. D. Wiederick: *Can. J. Phys.* 47 (1969) 657.
- 9) J. H. Neave, P. J. Dobson and B. A. Joyce: *Appl. Phys. Letters* 47 (1985) 100.
- 10) R. Gomer: *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 917.
- 11) T. Okano, T. Honda and Y. Tuzi: *Japan. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L764.
- 12) T. Engel and R. Gomer: *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 5572.
- 13) T. Okano: *Japan. J. Appl. Phys.* 22 (1983) 1496.
- 14) T. Honda and T. Okano: *Appl. Surf. Sci.* 60/ 61 (1992) 260.
- 15) A. A. Baski, J. Nogami and C. F. Quate: *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 245.
- 16) R. Gomer and A. Auerbach: *Surf. Sci.* 167 (1986) 493.