

W表面上の Pd 吸着層の観察

文 道 平

1. はじめに

近年、エレクトロニクスの微細化につれて、電子材料の表面および表面数層内領域での原子次元の特質に注目されるだけでなく、他の異種物質の吸着による相互作用、およびそれらの界面での原子次元による解明も必要となり、表面構造は勿論のこと、その組成分布や電子の性質等の研究が盛んに行われている。

電界放射顕微鏡 (Field Emission Microscope, FEM) や電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope, FIM) は、特に極微小領域での表面の電子状態、および表面原子配列の直接観察が可能であり、表面領域での独特な情報を与える機器である。本論ではこれらの機器を用いて、W表面上での Pd 原子の吸着に伴う仕事関数の変化、Pd 吸着層の熱および電界脱離過程と、これらの吸着・脱離現象を FIM 的観察について報告する。

2. 実験方法

FIG. 1 は FEM 管を示す。系内の真空度は常時 10^{-8} Pa 内に維持し、基質としての W tip は、NaOH 溶液中で針状に電界研磨したものである。吸着源の物質としての Pd は、coil 状に巻き直接通電加熱法により、W tip の真上から evaporate させ、W 表面上に吸着させる。Pd 吸着量に対する仕事関数の変化、および電界脱離 (Field Desorption) 法による Field Emission 電流変化を調べた。電界脱離法は吸着層を乱さず、上層部から一層ずつ順次脱離させることが可能であり、脱離によるその都度現われる吸着層を逐次観察できるところに最大の特徴がある。電界脱離 (以下、FD と記す) 法においては、通常の Field Emission (以下、FE と記す) で使用する電界より 1 桁高い $\sim 10^8$

W表面上の Pd 吸着層の観察 (文)

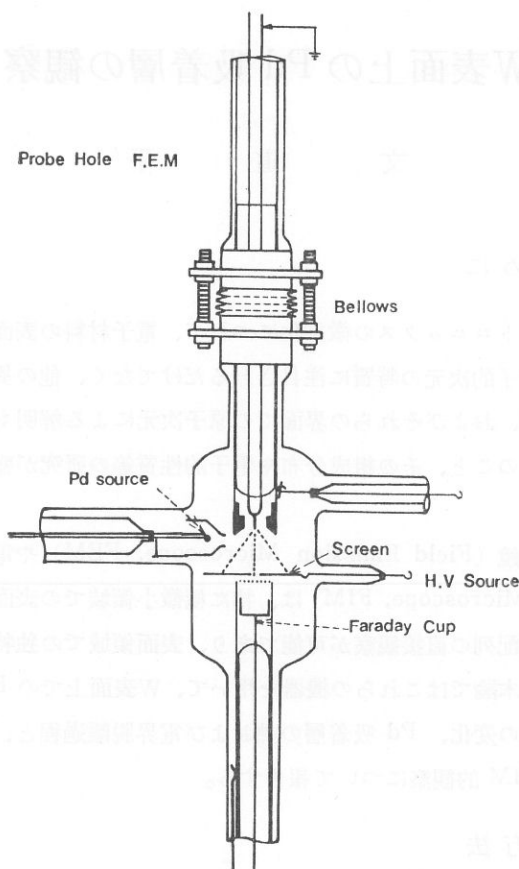


FIG. 1 Schematic drawing of experimental apparatus and electrode for experiment of field desorption of Pd adlayer.

[V/cm] の高電界を必要とするため、方法としては基質である W tip の曲率半径を可能な限り小さくし (先端の曲率半径 $r \leq 50\text{nm}$)、かつ FE の実験に支障のない程度に tip の周囲に **FIG. 1** に示すように、円柱状の銅電極を装着する。この方法により FE mode の測定電圧は、1~2 [kV] の電圧範囲で可能になり、Pd 吸着層の電界脱離電圧は15 [kV] 以内で行うことが可能である。

3. 実験結果および考察

3.1 W表面上へのPd吸着による仕事関数の変化

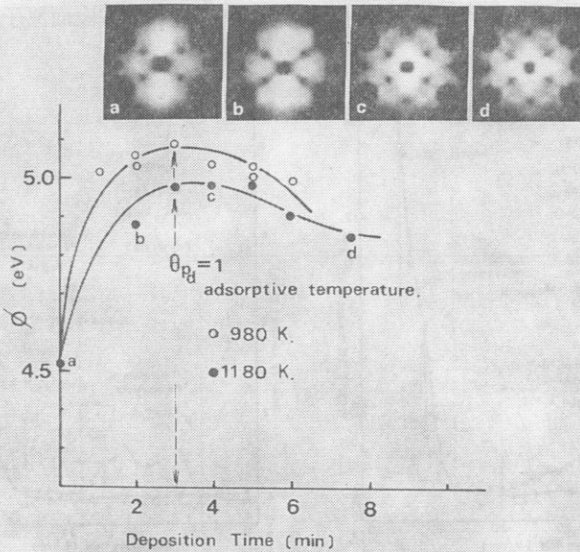
W表面を清浄にした後、W tip の温度を980 [K] と1,180 [K] の各一定温度の状態 で Pd を蒸着すると、被覆度の増加に伴う表面の仕事関数と FE 像は、**FIG. 2** に示す通りである。

仕事関数は電界放出電流と F-N (Fowler, Nordheim) プロットの勾配

$$i = V^2 \alpha \exp[-b\phi^{3/2}/\beta V v(z)] \dots\dots\dots (1)$$

$$S = \frac{d \log_{10}(i/V^2)}{d(1/V)} = -2.97 \times 10^7 \phi^{3/2} \frac{S(y)}{\beta} \dots\dots\dots (2)$$

から算出される。 i は全放出電流、 V は印加電圧、 α は指数前項、 b は定数、 ϕ は実効仕事関数、 $v(z)$ は影像力補正項、 S は $\log_{10} \frac{i}{V^2}$ 対 $1/V$ の勾配、 β は



Plots of the work function with deposition time and ϕ_{Pd} .

FIG. 2

$F = \beta V$ の関係にある電界因子、 $S(y)$ は無次元楕円関数でほぼ 1 として計算される。

一定の吸着速度で吸着しながら、その都度室温に戻してから F-N プロットにより、各々の Pd の吸着量に対する仕事関数の変化を求めたのが、FIG. 2 のカーブである。

W表面に La を吸着させたときの仕事関数の変化とは対称的に、電気的陰性物質の吸着に特有な傾向で、Wの仕事関数 $\phi = 4.52$ [eV] から仕事関数の最大値 $\phi_{\max} = 5.0$ [eV] に至るまで単調に増加する。 ϕ_{\max} を経た後は、吸着量の増加と共に仕事関数は、わずかずつ減少しやがて Pd のクラスターの初期形成が見られる。その結果、そのクラスターの形成の point において、局所電界効果により全放射電流が徐々に上昇し、みかけの仕事関数は下がる。一方、Pd の吸着温度 1,180 [K] では、吸着後約 4 分で $\phi_{\max} = 5.0$ [eV] となり、この値は Pd の Bulk の仕事関数 $\phi_{\text{Pd}} = 4.98$ [eV] にほぼ一致する。吸着温度 980 [K] では、約 3 分で $\phi_{\max} = 5.1$ [eV] となる。Pd 原子の吸着により、仕事関数が増加するのは Pd 原子と W 原子の相互作用により、基質の W 表面原子から Pd の

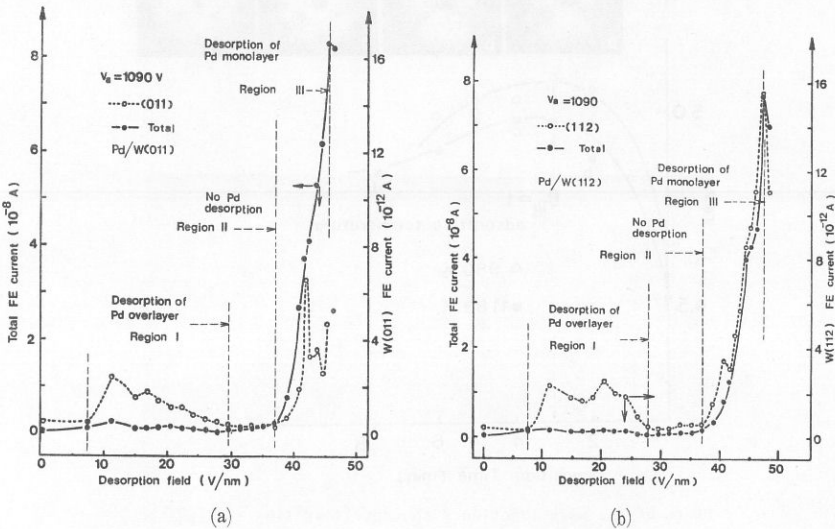


FIG. 3

W表面上のPd吸着層の観察(文)

吸着原子への電荷移動の結果、表面側が負の dipole 層の形成により仕事関数の増加を導くものである。

3.2 W表面上のPd吸着層の電界脱離過程

FIG. 1 の如く、陽極に電流探針ホール (Current Probe hole) を備えた FEM を用いて、W tip 表面 (011) と (112) 面での Pd 吸着層を電界脱離

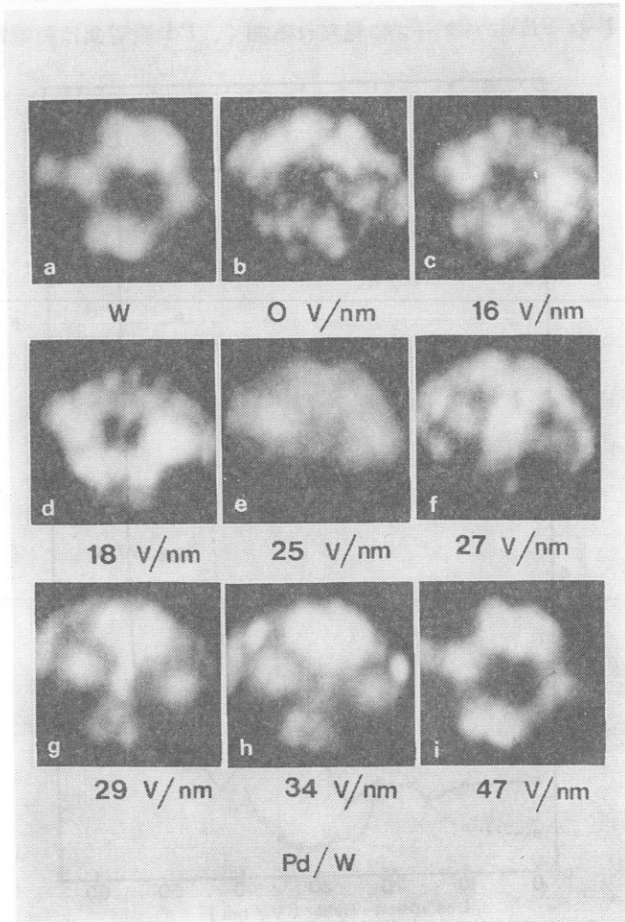


FIG. 4 FEM patterns of a W tip covered with Pd adlayers taken at various field strengths.

法により得られた結果が、FIG. 3 (a)と(b)である。脱離電圧を 0 [V] より、ある高い電圧まで一定時間間隔でパルス状に加え、Wのクリーン表面が得られるまで脱離電圧を上昇し、電界脱離法を続ける。W表面からすべての Pd 層が脱離されるまで、その都度一定電圧 (1,090 V) において FE 電流を測定し、Pd 吸着層の脱離過程をしらべたのである。

この FIG. 3⁽²⁾ (a)と(b)において、白まるは脱離電界 F_{des} の関数として、(011) 面および (112) 面での局所 FE 電流を示し、黒まるは FE 全電流を示している。FIG. 4 の FEM パターンに見られる如く、Pd 吸着面は脱離電界の上昇

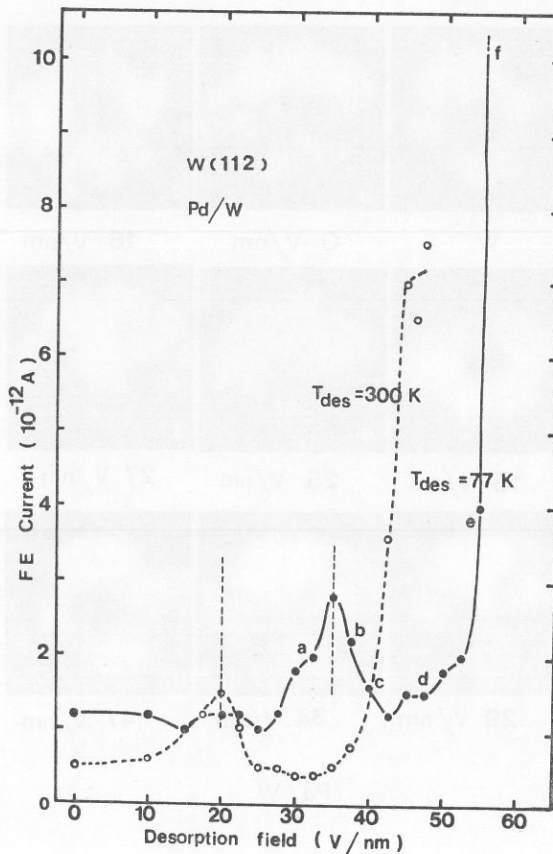


FIG. 5

W表面上の Pd 吸着層の観察 (文)

とともに、(011) 面に Pd が電界移動により明るい部分が現われ、FIG. 4 (e) では (011) 面は完全に明るくなり、(h)あたりでは脱離して FE 局所電流も最低となった。これは FIG. 2 に見られるように、Pd-W 表面の仕事関数は $\theta_{Pd} = 1$ で $\phi_{Pd-W} \sim 5.1$ eV である。しかしながら、この場合の (011) 面上の仕事関数は 5.25~5.5 eV であるので、脱離電界 (8~28 V/nm) では吸着 Pd が (011) 面へ移動し、仕事関数を下げるから 8~28 V/nm の電界範囲では、局所 FE 電流曲線に高台 (plateau) を生じるのである。28~38 V/nm での Pd 脱離とともに比較的安定した様子、および 38~40 V/nm の臨界電界においては、クリーンな W 表面の時の電流に相当する急激に上昇する FE 電流を観察することができる。

FIG. 5⁽³⁾ は熱脱離とともに、脱離電界の関数として W (112) 面での FE 局所電流を測定した結果である。この場合の FE 局所電流も、仕事関数と密接に関係づけられる。脱離電界 $F_{des} \sim 20$ V/nm での小さいピークの FE 電流は、電界移動により (112) 面に Pd が吸着したからである。 $F_{des} \sim 40 \sim 50$ V/nm で

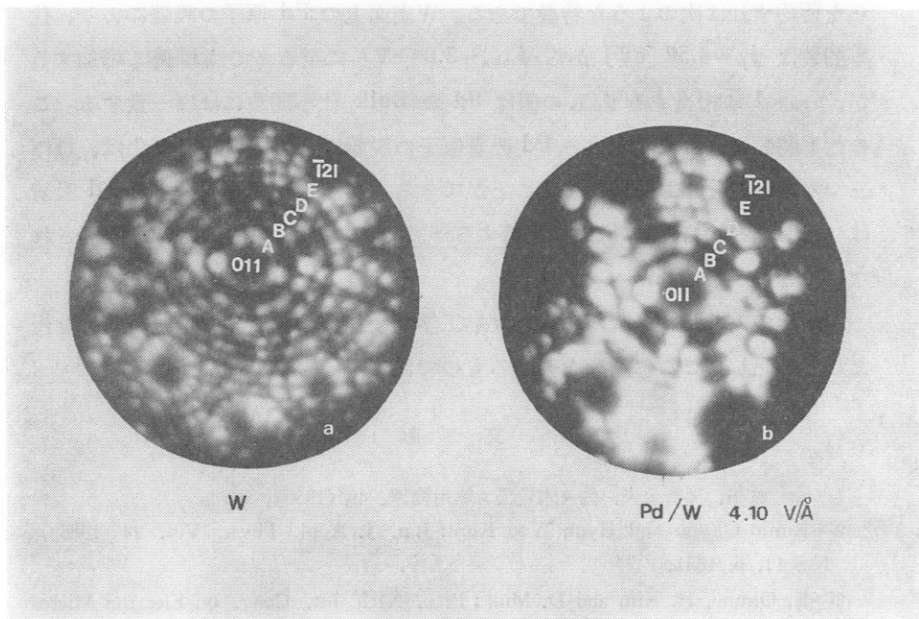


FIG. 6 FIM images of Pd on W.

の全 FE 電流の減少は、Pd 吸着原子の脱離が進行し、Pd の被覆度が FIG. 2 (b)の状態に近くなったからである。

臨界電界 ($F_{des}=50$ V/nm) 以上における FE 電流の急激な増加は、もっとも安定した単一吸着層が急激に脱離するために、基質のWの仕事関数と深く関係しているのである。

以上のような測定から、W表面に吸着された Pd 原子の脱離は、脱離電界の仕事関数としての FE 電流変化は、ほぼ三つの段階に分類されることがわかる。

FIG. 6 (a), (b)はW tip 表面に Pd 原子を吸着させた FIM 像である。これらの観察から、W (112) 面は Pd の吸着に対して敏感であり、結合力がもっとも強いことを現わしている。反対に、W (110) 面は Pd の吸着に鈍感であり、高電界ではW (110) 面の中心部には Pd 原子らしきものが見当らない。

4. おわりに

本論において、W表面上での Pd 吸着層の状態変化について調べたが、それらを要約すれば次のような特徴である。W表面上の Pd 原子の吸着により、仕事関数は $\phi_w=4.52$ [eV] から $\phi_{max}=5.0$ [eV] に至るまでは単調に増加するが、 $\theta_{Pd}\approx 1$ に相当する ϕ_{max} の値は Pd の Bulk 仕事関数にほぼ一致する。この仕事関数と密接に関係する Pd 吸着原子の脱離による FE 電流変化は、ほぼ三つの段階に分類して解析することができる。さらに、W表面上での Pd 吸着は (112) 面においては敏感に吸着するが、(110) 面においては殆ど吸着されないことが観察された。

本論については、長崎総合科学大学工学部金鉉佑教授から有意義な助言を得たことを記し、ここに謝意を表するものである。

文 献

- (1) 金 鉉佑、奥野公夫、佐々木貴英：応用物理、49 (1980)、1083。
- (2) Kimio Okuno and Hyun Woo Kim : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24 (1985), No. 11, p. 1581.
- (3) K. Okuno, H. Kim and D. Mun : Proc. X1th Int. Cong. on Electron Microscopy (1986), 1368.