

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

# STUDY ON THE INITIAL STAGE OF THIN-FILM GROWTH BASED ON DIRECT OBSERVATION OF SURFACE DIFFUSION

(表面拡散の直接観察による薄膜成長の初期過程に関する研究)

氏名 吳 相文

原子オーダーの分解能を有しており、金属表面における個々の原子の挙動を観察するのに適している電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope: FIM) を使い、BCC 構造の最密面であるタングステン (1 1 0) 表面におけるパラジウムやタングステン原子の表面拡散について研究し、博士論文をまとめることができた。論文は全 7 章から成っている。

第 1 章は、導入部として、表面で起きている様々な現象について説明した。例えば、蒸着された原子が基板上に付き表面拡散による位置の変化、ステップエッジバリアを越えて次のテラスへの移動、原子同士が集まり核を生成するなど、このように様々な現象が表面上で起きていることを示した上で、薄膜の結晶成長のメカニズムを理解するためには、原子が基板表面上でどのような挙動をしているのかを原子オーダーの分解能で調べる必要があることを説明している。そして今までの表面物理の分野において FIM を使った研究の歴史の流れを述べるとともに表面上で色々な原子の拡散の活性化エネルギーや、その拡散の活性化エネルギーが面の種類によってどのように変わるのか、そして拡散のパラメータをアレニウス プロットにより求める方法をのべた。

第 2 章は FIM の基本原理や化学エッチングによる試料の作り方、顕微鏡の倍率や電界蒸発、電界電子放出、電界イオン化の原理を述べた。

そして、表面物理の研究において以下の前提条件を満たさなければならない。それは原子レベルの表面構造の制御、超高真空度( $10^{-11}$ Torr)の確保、拡散現象を電場の影響なしで観測する方法、そして試料の精密な温度測定である。特に、

表面拡散の実験において、温度を上げる時に原子が動く可能性が生じ、特に高温ではその問題が深刻になっている。この問題点をどのように解決したのかについて説明する。

第3章は拡散のモデルについて述べている。古典的な拡散モデルによると原子は下地の最密方向に沿って最近接サイト間を移動すると考えられており、この理論は低温ではよく実験を説明できる。しかし高温になるにつれ、長距離移動(Non-nearest-neighbor jump)していることが発見された。ここで長距離移動の概念を導入した新しい拡散のモデルを提案するとともに拡散レートをコンピュータシミュレーションで求めた。そして X 軸方向と Y 軸方向の平均二乗変位(Mean-square-displacement)を求めたところ、その差は統計学上のエラーより大きく、その差について解釈を行った。

第4章からは具体的な実験結果である。ここではまず、タングステン(110)面上のパラジウム原子の振る舞いの結果である。アレニウスプロットにより拡散の活性化エネルギーは 0.509eV、Prefactor は  $4.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{ s}$  であることが分かった。この値は文献の値とほぼ一致しており、物理的な観点からも理解できる値であることからデータの信頼性を確保した。ここで非常に面白い結果が得られた。低温では今までの古典的な拡散モデル通り X 軸と Y 軸の平均二乗変位は誤差の範囲以内で同じであり、これは原子の移動は最近接移動であることをよく説明している。しかし、温度を増加しながら X 軸と Y 軸の平均二乗変位を求めた結果、軸による差は統計学上のエラーより大きいことが分かった。そして Y 軸の平均二乗変位は X 軸のそれより大きいこと、そしてその差は高温になるにつれ大きくなり、軸による拡散の異方性が存在していることが分かった。この現象は温度と密接な関係がある。そして高温での拡散の異方性が結晶成長にどのような影響を与えるのかを述べた。

表面拡散において、原子の長距離移動レートをみると、210K では(第2近接サイト間の長距離移動レート  $\beta$ ) / (最近接移動レート) は約 12% であること、(垂直長距離移動レート  $\delta_y$ ) / (最近接移動レート) は約 11% である。ここで長距離移動が現れた  $E_D/kT$  の値は始めにタングステン(211)チャンネル構造の上でパラジウムの長距離移動が現れた時の  $E_D/kT$  の値とほぼ同じである。そして、最近接移動の場合の拡散の活性化エネルギーは長距離移動のそれよりも少ないことから、長距離移動するためには熱エネルギーを十分にもらう必要があることを確認した。

第5章はタングステン原子のタングステン(110)面上の自己拡散の結果である。まず、基本になる拡散のパラメータを求めた。アレニウスプロットによる拡散の活性化エネルギーは0.95eVであり、Prefactorは $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ であった。この値は文献の値とほぼ一致しており、物理的な観点からも理解できる値であることからデータの信頼性を確保した。タングステン原子の結果はパラジウム原子と似ている結果が得られた。すべての温度領域においてX軸とY軸の平均二乗変位を求めた結果、Y軸の平均二乗変位はX軸の平均二乗変位より大きいのが分かった。350Kにおいてジャンプレート調べた結果、(第2番目長距離移動レート $\beta$ ) / (最近接移動レート)は約2%であることからこの温度ですでに長距離移動による拡散が始まっているのが分かる。タングステンの自己拡散において最近接移動の温度領域は350K以下である。360Kでは長距離移動による拡散の割合は増加している。(第2近接サイト間の長距離移動レート $\beta$ ) / (最近接移動レート)は13%、(垂直長距離移動レート $\delta_y$ ) / (最近接移動レート)は約20%、(水平長距離移動レート $\delta_x$ ) / (最近接移動レート)は約9%である。測定した一番高温である365Kでは長距離移動による拡散の割合はさらに増加している。(第2近接サイト間の長距離移動レート $\beta$ ) / (最近接移動レート)は22%、(垂直長距離移動レート $\delta_y$ ) / (最近接移動レート)は約43%、(水平長距離移動レート $\delta_x$ ) / (最近接移動レート)は約36%である。このように温度の増加につれ、長距離移動レートの割合が大きくなるのはパラジウムの結果と似ているが、相違点としてはまず長距離移動の現象が出た温度領域である。タングステン(211)チャンネル構造の上でパラジウムの長距離移動が現れた時の $E_D/kT$ の値に比べ、タングステンの場合では予想の温度より低温で長距離移動の現象が現れた。動いている原子の種類によって長距離移動の性質は変わるのが分かる。もう一つは水平長距離移動レートである。パラジウムの場合、高温でもこの水平長距離移動レートはほとんどなかったが、タングステンの場合、高いレートを示している。同じ表面でも(ここではタングステン(110)面)拡散する原子によりなぜ違う結果になるのかを理論的に調べる必要がある。

第6章は表面上に存在する拡散のポテンシャルエネルギーと原子の下段のエッジに付着するまでの時間との関係である。まず、表面上に存在する色々な拡散ポテンシャルエネルギーの種類について説明した。50年代まで拡散のポテンシャルエネルギーは表面の場所によらずいつも同じ値であると考えられたが、

60年代に Ehrlich によりステップエッジバリアが存在しているのが実験により証明された。90年代には白金(Pt)とイリジウム(Ir)で発見されたエンプティーズーン(Empty zone)を説明するためにインタリアバリアの概念を導入した。白金、イリジウム、そしてタングステンの原子が表面上でどのように分布していたのかを比較した。エンプティーズーンは白金とイリジウムの場合には存在したがタングステンの場合には存在しなかった。ここで拡散のポテンシャルエネルギーがよく定義された白金モデルを基本とし、拡散のポテンシャルエネルギーの種類による原子の下段のエッジに付着するまでの時間をコンピュータシミュレーションにより求めた。下段のエッジに付着するまでの時間が長くなるにつれ他の原子同士と核生成ができ3-D 成長モードになると考えられる。付着するまでの時間が長い順から書くと次のようである。インタリアバリアとステップエッジバリアが共存している場合、インタリアバリアが存在する場合、ステップエッジバリアが存在する場合、インタリアバリアとステップエッジバリアが存在しない場合の順である。またステップエッジバリア、インタリアバリアの核生成への影響について調べたところ、インタリアバリアの位置が核生成に大きく影響することがわかった。

第7章は博士論文のまとめである。