# 九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# ニッケル表面上におけるイオウの拡散係数の測定

塚脇, 聡 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

桑野,磨 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

**橋爪,健一** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

## 杉崎, 昌和

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

https://doi.org/10.15017/17417

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告. 18(4), pp. 283-287, 1997-03-01. 九州大学大学院総合理工 学研究科

バージョン: 権利関係:

# ニッケル表面上におけるイオウの拡散係数の測定

塚 脇 聡\* ·桑 野 磨\*\* 橋 爪 健 一\*\*\*·杉 崎 昌 和\*\*\*

(平成8年11月30日 受理)

#### Measurement of Surface Diffusion Coefficient of Sulfur on Nickel

Satoshi TSUKAWAKI, Osamu KUWANO, Kenichi HASHIZUME and Masayasu SUGISAKI

The experimental apparatus for measurement of diffusion coefficient of sulfur atoms adsorbed on a solid surface has been developed on the basis of scanning Auger electron microscopy. By using this apparatus, the surface diffusion coefficient of sulfur adsorbed on a polycrystalline nickel surface has been measured in a temperature region from 673K to 773 K. The diffusion profile has been analyzed with a Boltzmann-Matano method and the concentration dependence of the diffusion coefficient has been determined: The diffusion coefficient decreases with increase of concentration. The concentration dependence of the frequency factor and the activation energy have been also determined from the temperature dependence of the diffusion coefficient: The activation energy increases with decreases of concentration.

### 1. 序 論

固体表面に吸着した原子の表面拡散挙動の解明は結晶成長、薄膜形成、触媒等の工学的応用の観点からも、また表面における吸着原子の運動状態を知るためにも重要であるが、拡散係数の測定データさえも未だ少ないのが現状である。本研究で取り上げたニッケル表面上の吸着硫黄に関しては従来より多数の研究が行われており、吸着サイト、構造、結合エネルギー等の静的状態に関する研究は比較的進んでいるが、拡散係数等の動的性質に関しては未だ研究が不十分である。

表面に吸着した原子の拡散挙動に関する実験的研究 例が少ないのは、静的性質を調べる実験に比較して実 験技術が煩雑で多大の困難さを伴うのが原因である. 特に、表面拡散には表面の微量の不純物が大きく影響 するので、超高真空下での測定が不可欠であり、超高 真空下で必要とされる実験操作は静的性質に関する実 験に比較して煩雑でより多くの困難さを伴う.

我々はこれらの現状を踏まえて、超高真空下で固体 表面に吸着した硫黄原子の表面拡散係数を走査型オージェ電子顕微鏡を用いて精度良く測定するための装置 を最近試作した. 重要な実験技術は清浄な表面に局所 的に硫黄原子を吸着させ、かつ硫黄原子が吸着してい る領域と吸着していない領域の境界に出来るだけ鮮明 なステップ状の濃度差をつけることである. 試作した 装置の性能を試験するためにニッケルの多結晶体の表 面に吸着した硫黄の拡散係数を測定したので, 本論文 では装置の概略と硫黄の拡散係数の測定結果を紹介し, 本研究で開発した実験技術の特徴及び測定結果を他研 究者<sup>1)-4)</sup>による報告値と比較検討した結果について報 告する.

#### 2. 実 験

### 2.1 実 験 装 置

装置は、電子銃を内蔵した円筒鏡型電子分光器 (CMA) を主体として反射型高速電子線回折装置、イオンガン (IG) 及び吸着ガス導入系からなっている.

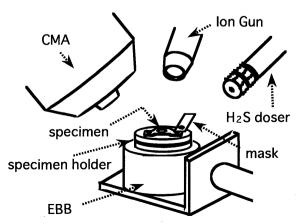


Fig. 1 Schematic description of the geometrical arrangement of the experimental apparatus.

<sup>\*</sup>材料開発工学専攻博士過程

<sup>\*\*</sup>材料開発工学専攻修士過程

<sup>\*\*\*</sup>材料開発工学専攻

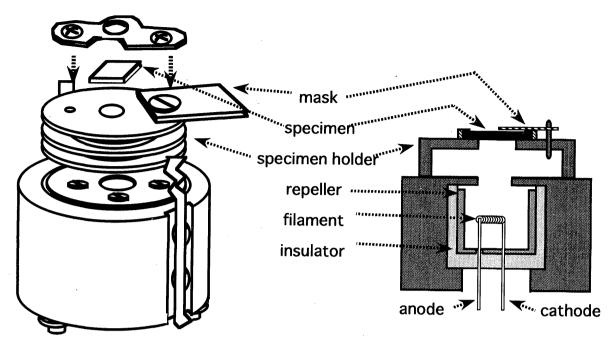


Fig. 2 Schematic description of specimen holder.

超高真空装置内におけるこれらの機器の配置の様子をFig. 1 に示してある. 試料表面の観察は吸収電子像,二次電子像,及びオージェ電子像で行うことが出来る. 試料ホルダーを Fig. 2 に示す. 試料の加熱は電子衝撃加熱装置 (EBB) により行う. マスクは試料表面に濃度境界をつけるためのものである. 温度測定はInAs 素子による中温度領域用パイロメータ (473~873K) により行った. パイロメータの較正は拡散実験に先立ち温度較正用試料にスポット溶接したアルメルークロメル熱電対との比較により行った.

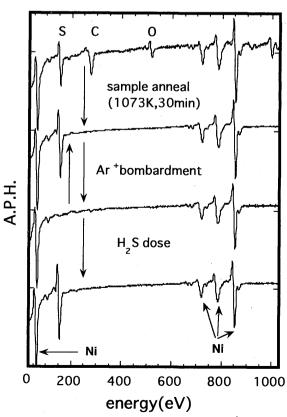
吸着ガス導入系はガスボンベ,ストップバルブ,およびバリアブルリークバルブから成っている.超高真空容器の排気系はスパッタイオンポンプ,タイバックポンプ,ターボ分子ポンプからなっている.この装置のベースプレッシャーは3.0×10<sup>-8</sup>Paであり,アルゴンイオンスパッタリング以外の操作はすべて1.0×10<sup>-7</sup>Pa以下の真空度で行った.

#### 2.2 試料の調製

試料は多結晶ニッケルで大きさ $10 \times 10 \times 0.5$ mm (99.997%) のものを使用した. 試料の冷間加工ひずみをとるとともに粒成長させるために1273Kで2時間,  $10^{-5}$ Pa で加熱した. 粒径は光学顕微鏡観察により $500\mu$ m $\sim 1$ mm であることを確認した. その後, 試料の表面研磨を行い鏡面仕上げした.

超高真空装置に試料を導入後, 試料の清浄表面を得るために真空焼鈍とアルゴンイオンスパッタリングを交互に繰り返し行った. 真空焼鈍(1073K)を約30分行うと試料表面に吸着している酸素や炭素の化合物が脱離し, 試料内部から不純物である硫黄が主に析出した.

この析出した硫黄をアルゴンイオンスパッタリングを 行うことによって試料表面から除去した.この試料を さらに真空焼鈍を行うと硫黄が析出するのでこの硫黄 をアルゴンイオンスパッタリングにより除去した.こ のようなアルゴンイオンスパッタリングと真空焼鈍の



**Fig. 3** Auger electron spectra during the purification procedures of the specimen surface.

繰り返しを硫黄が析出しなくなるまで数十回行った。 この繰り返し過程における表面のオージェシグナルを Fig. 3 に示す.

完全に清浄な表面が得られた後, 試料表面に硫化水素を吸着させた. なお, 硫化水素の導入は真空度が 1×10<sup>-7</sup>Pa 程度になるまで行い, 試料表面に飽和吸着させた硫化水素を393Kに加熱することによって硫化水素を解離させ硫黄のみを試料表面に残した.

試料表面に鮮明な濃度境界をつくるために、マスクを試料一部を覆うようにして試料直上にかけ、アルゴンイオンスパッタリングを行いマスクのかかっていない試料表面の硫黄を取り去った。この操作により、試料表面に硫黄が飽和吸着量存在する部分とほとんど存在しない部分をつくった。アルゴンイオンスパッタリングを行った部分はオージェピーク高さ(APH)として飽和吸着時の値の2%以下であった。このアルゴンイオンスパッタリングは硫黄の層を取り去るのみに留め下地ニッケルに損傷を与えないように最短時間で行った。初期界面は幅約90μmの直線状になった。

濃度プロファイルの測定は多結晶試料中のある一つの粒内のみで行った。初期濃度プロファイル及び拡散プロファイルを得るために初期界面に対して垂直方向に走査型オージェ電子顕微鏡で線分析を行った。線分析は、475 $\mu$ m の範囲を $3.8\mu$ m おきに測定した。この時の一次電子強度は 3keV,ビーム径は約 $3\mu$ m とした。試料を673、723、773Kで拡散焼鈍し、濃度プロファイルの経時変化を測定した。

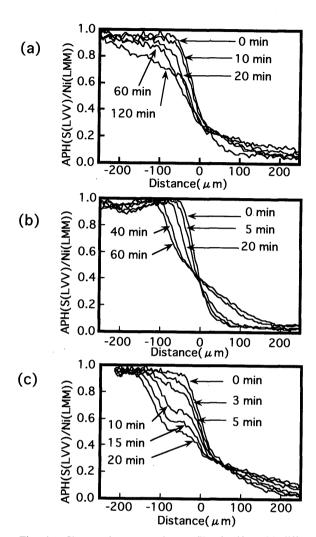
#### 3. 結果及び解析

得られた拡散プロファイルを Fig. 4 (a)~(c) に示す. なおこの図では、硫黄の濃度は硫黄の APH (LVV 遷移 150eV) をニッケルの APH (LMM遷移 843eV) で規格化したもので、最大濃度の飽和吸着時の値を1としてある。623 K以下では、10時間以内には硫黄の拡散が観測されなかった。また、773 K以上では拡散が速すぎるため測定が難しく、また結晶内から清浄表面にケイ素が析出したため拡散プロファイルの測定は不可能であった.

実験で得られた初期濃度プロファイルをステップ関数で近似した。また、この拡散は半無限媒質中におけるものであるとし、拡散係数は濃度依存性を有することを前提とし、Boltzmann-Matano 法に基づく次式を用いて決定した。

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc'}\right)_c \int_0^c x dc'$$
 (1)

ここで、D(c) は拡散係数、cは濃度、x は初期界面からの距離である。



**Fig. 4** Change of concentration profile of sulfur with diffusion time. The series of profiles (a), (b) and (c) are obtained temperatures at 673, 723, 773K.

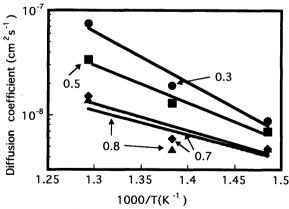


Fig. 5 Arrhenius plot of diffusion coefficient for several sulfur concentration. The figures of 0.3, 0.5, 0.7 and 0.8 represent the sulfur concentration which is defined as unity for saturated concentration.

得られた拡散係数の代表的な濃度でのアレニウスプロットを Fig. 5 に示す. 図に見られるように拡散係数は濃度が増加するに従って減少している. また,こ

**Table. 1** Concentration dependence of frequency factor  $(D_0)$  and activation energy (Ea).

Conc.	$D_0 (cm^2 s^{-1})$	Ea(eV)
0.3	0.107	0.95
0.5	1.35×10 <sup>-3</sup>	0.71
0.7	2.45×10 <sup>-5</sup>	0.50

の図より得られる振動数因子及び活性化エネルギーを **Table 1** に示す. 活性化エネルギーは濃度が増加する に従って減少している.

#### 4 孝 容

#### 4.1 本実験技術の特徴

現在までにニッケル表面上の硫黄の易動度もしくは 拡散係数を測定した報告は幾つかあるが, それらは2 種類に大別される. 第一は電界イオン顕微鏡 (FIM) もしくは電界放射顕微鏡(FEM)による一個の吸着 粒子の易動度を観測する方法であり、Kellogg <sup>1)</sup>および Blasczyszyn ら<sup>2</sup>により測定がなされている. Kellogg は Ni (111) 面上で107~114K の温度範囲で単原子の拡 散を電界イオン顕微鏡で測定しており、Blaszczyszyn らは Ni(111) 面上に S<sub>8</sub>、S<sub>6</sub>を吹き付け、400~500K の温度範囲で拡散焼鈍を行い電界放射顕微鏡で測定を 行い,活性化エネルギーを求めている.しかし,これ らの方法では余りに局所的に孤立した原子の運動を観 測しており,原子の集団運動としての拡散挙動とは必 ずしも対応しないものと考えられ, 実際測定結果から 算出した巨視的拡散係数は直接測定される拡散係数と は必ずしも対応しない.

第二は本実験でも採用した巨視的拡散係数を直接測定する方法であり、オージェ電子分光等により集団的移動の結果である拡散プロファイルを測定することにより、いわゆる巨視的拡散係数が測定される。この場合、拡散係数は濃度プロファイルの時間変化から測定されるが、実験技術としては初期濃度プロファイルの作り方に種々の方法がある。

初期濃度プロファイルの作り方に注目して,ニッケル表面上の硫黄に関する報告例を整理すると,Woodら3はNi(111)面上に硫化水素を円形状に吹き付けた後,熱分解により硫黄のみを表面上に残し,硫黄の初期濃度プロファイルとして円形状のものを作成し,この試料を648Kで拡散焼鈍し,濃度プロファイルの時間変化はオージェ電子分光法で測定している。この実験技術の特徴は表面に硫黄の吹き付け以外の操作を施していないので,表面特性の面からは非常に理想的な条件で実験がなされるが,吸着領域と非吸着領域の界面の濃度差が鮮明でないので,測定された濃度プロファイルから拡散係数を算出する際の精度に問題が残る.

彼らはこの方法で拡散係数の濃度依存性を測定しているが,温度依存性は測定していないので拡散の活性化 エネルギーは決定されていない.

Ladna & Birnbaum がは Ni (110) 面上で真空焼鈍に より表面偏析した硫黄の一部をアルゴンイオンスパッ タリングによって取り去りステップ状の鮮明な初期界 面を作った後、拡散焼鈍を623~723K で行い濃度プ ロファイルの経時変化を走査型オージェ電子顕微鏡で 測定している. この実験技術の特徴は初期界面がステ ップ状なので、測定された濃度プロファイルからの拡 散係数の算出が非常に精度良くなされることである. しかし、アルゴンイオンスパッタリングにより拡散表 面を荒らしてしまうので、測定される拡散係数が清浄 で平滑な表面を代表するものであるか問題が残る. ま た,この方法は硫黄を吸着させる操作が不要で,比較 的簡便に測定が出来るが、偏析した硫黄の動的性質が 吸着硫黄のもの同等であるかどうか問題点が残る.彼 らはこの方法で拡散の温度依存性を測定しているが、 濃度依存性は測定していない.

以上のような従来の方法と比較してみると,本実験方法の特徴は両者の中間に位置するものであると言える.すなわち,本実験で採用した方法では硫黄を吸着させているので,偏析硫黄の問題は解決されているが,アルゴンイオンスパッタリングによる表面の荒れの問題は解決されていない.

#### 4.2. 他研究者による拡散係数の報告値との比較

本実験で得られた拡散係数を他研究者の報告値と比較した結果を、Fig. 6 に示す. 本実験結果は単結晶表面での測定である Wood らや Ladna & Birnbaum の値より約2桁程度小さいことがわかる. この拡散係数の違いは本実験が多結晶体の表面でなされていることに原因があると考えられる. 本実験では多結晶体ではあるが、ある大きな粒子上での拡散プロファイルの解

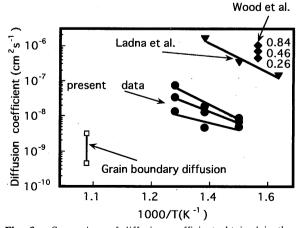


Fig. 6 Comparison of diffusion coefficient obtained in the present study with previously reported data. The values of grain boundary diffusion coefficient are calculated from the data reported by Pierantoni. 51

**Table 2.** Comparison of the activation energy obtained in the present study with previously reported data.

investigators	Ea (eV)	T(K)	
present study	0.46~0.95	673~773	
Ladna & Birnbaum	1.10	623~723	
Blaszczyszyn et al.	0.65~1.2	400~500	
Kellogg	0.30	107~114	

析より拡散係数の決定を行った.しかし、その粒子の寸法は0.7~0.8mm 程度であり、拡散領域に比べて、必ずしも十分大きくはないので、粒境界の影響が顕われているものと考えられる.比較のため、Pierantoniららによる粒界拡散係数の報告値を図に載せてある.図にみられるように本実験の結果は粒界拡散と表面拡散の中間に位置していることがわかる.

本実験で得られた重要な結果は拡散係数の濃度依存 性が Wood らの結果とは逆の傾向を示していること である. すなわち, Wood らの結果では拡散係数は濃 度の増加と共に増加しているが、本実験結果では逆に 減少している. 拡散係数の濃度依存性が単結晶表面と 多結晶表面で逆転することは考え難いので, どちらか のデータが正しくないと考えられる. Wood らは彼等 の得た濃度依存性を次のように説明している. すなわ ち, 濃度が増加すると硫黄の拡散はニッケル表面上で 起こるよりはむしろ吸着した硫黄の上で起こり、しか もニッケル上の易動度よりも硫黄上の易動度が大きい ため、濃度の増加と共に拡散係数が大きくなるのだと している.一方,我々の得た濃度依存性の説明は拡散 過程におけるサイトブロッキングで定性的に説明する ことができる. どちらの拡散モデルが妥当であるか, 現段階では結論を出せないが、さらに詳細な実験デー タが望まれる.

本実験で得られた拡散の活性化エネルギーを他研究

者による報告値と比較してみると, Table 2 のようになる. 本実験で得られた活性化エネルギーは濃度依存性を示しているので, この比較より本結果の妥当性は判断出来ないが, 従来の報告値と同程度の大きさであることがわかる. この比較でもわかるように, 実験データの報告値は余りにも少ないので, 更なるデータの蓄積が要望される. なお, 活性化エネルギーの濃度依存性のデータは今回の我々の実験で初めて得られたものである.

### 5. 結 論

- (1) 走査型オージェ電子顕微鏡を用いて,固体表面に吸着した原子の表面拡散係数を精度良く測定する装置を試作した.
- (2) 試作した装置を用いて多結晶ニッケル表面上の 硫黄の拡散係数を673~773K の温度範囲で測定した.
- (3)得られた拡散係数は顕著な濃度依存性を示し、 濃度が増加するに従って拡散係数は減少する傾向を示 した.
- (4) 拡散係数の温度依存性をアレニウス型で整理することにより、振動数因子および活性化エネルギーにも濃度依存性があることを見出した. 活性化エネルギーは濃度が減少するほど増加する傾向を示した.

#### 参考文献

- 1) G. L. Kellogg, J. Chem. Phys. 15,83 (1985).
- 2) M. Blaszczyszyn, R. Blaszczyszyn, R. Meclewski, A. J. Melmed and T. E. Madey, Surf. Sci. 131,433 (1983).
- 3) B. J. Wood, C. M. Ablow and H. Wise, Appl. Surf. Sci. **18**,429 (1984).
- 4) B. Ladna and H. K. Birnbaum, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **280**,59 (1993).
- 5) M. Pierantoni, B. Aufray and F. Cabane,: Acta mettall. 33, 1625 (1985).