

電力中央研究所報告

高精度アトムプローブトモグラフィのための電界蒸発
シミュレーション
—鉄と銅の 蒸発電界と表面拡散の影響—
研究報告：Q16004

2017年 4月



CRIEPI

**Central Research Institute of
Electric Power Industry**

高精度アトムプローブトモグラフィのための電界蒸発 シミュレーション ー鉄と銅の蒸発電界と表面拡散の影響ー

大沼 敏治^{*1}

キーワード：アトムプローブトモグラフィー

第一原理計算

蒸発電界

表面拡散

溶質原子クラスター

Key Words : Atom probe tomography

First-principles calculation

Filed evaporation

Surface diffusion

Solute cluster

Field evaporation simulation for high precision atom probe tomography - Effect of field evaporation and surface diffusion of iron and copper on field evaporation-

Toshiharu Ohnuma

Abstract

Atom probe tomography (APT) is a very powerful tool being able to investigate atomic positions and chemical compositions of materials with sub nanometer resolution. In APT, atoms are field-evaporated by applying a high electric field to a needle-like specimen. At the precipitates and interfaces, due to the difference in the electric field evaporation of the elements, the local magnification effect causes artifacts. Surface diffusion and reconstruction of atoms during field evaporation also causes artifacts. The difference of the electric field evaporation by the elements can be obtained by first-principles calculation. We performed first-principles calculation of surface diffusion and electric field evaporation where electric field is applied on Fe or Cu adsorbed on BCC Fe(001) and Cu adsorbed on BCC Cu(001). The field evaporation of Fe obtained by the calculation was in good agreement with the experimental value. The surface migration calculations of Fe and Cu on Fe (001) were performed. As the electric field increased, the activation energy of diffusion decreased and the activation energy of the electric field of 28 V / nm is about 40% of that of 0 V / nm.

^{*1}材料科学研究所 構造材料領域 上席研究員

背 景

原子炉圧力容器鋼の中性子照射脆化においては溶質原子クラスタが照射脆化の主な要因であり、溶質原子クラスタの観察には通常、アトムプローブトモグラフィー (APT) が用いられている。APT は、原子の電界蒸発によって材料表面から放出されたイオンを位置敏感型検出器と質量分析の組み合わせにより三次元的な原子位置の再構成を行っているが、APT の像を再構成する時にアーチファクトと呼ばれる像の乱れが生じることがある。アーチファクトの原因のうち、元素毎の蒸発電界の違いにより生じる軌跡の収差や針状試験片表面における電界蒸発時の拡散など実験では検証の困難な要因によるものがあり、APT の観察データの精度の向上のためには、これらの影響を理論計算により正確に見積もる必要がある。

目 的

鉄 (0 0 1) 上の鉄と銅および体心立方構造の銅 (0 0 1) 上の銅の吸着原子を対象に電界の強さによる蒸発障壁エネルギーと蒸発電界の関係を調べる。さらに、電界が印加された状態における鉄 (0 0 1) 上の鉄と銅の表面の移動エネルギーを求める。

主な成果

有効媒質(ESM : Effective Screen Medium)法により電界を印加した第一原理計算 (PWSCF コード) により以下の結果を得た。

1. 鉄 (0 0 1) 上または銅 (0 0 1) 上の鉄または銅の蒸発電界

鉄 (0 0 1) 上に鉄原子または銅原子、銅 (0 0 1) 上に銅原子が吸着した構造に対して電界を印加した条件で第一原理計算を行った (図 1)。電界の強さによる蒸発障壁エネルギーの違いを解析することにより鉄 (0 0 1) 上における鉄および銅、銅 (0 0 1) 上の銅の蒸発電界を求めたところ (図 2)、鉄の蒸発電界(32.60V/nm)は実験値(35V/nm)^[1]と良い一致を示した。銅 (0 0 1) 上における銅の蒸発電界は鉄 (0 0 1) 上における鉄および銅よりも約 10% 小さく、電界蒸発し易いことがわかった。

2. 電界を印加した系における鉄 (0 0 1) 上の鉄または銅の表面拡散

鉄 (0 0 1) 上に鉄原子または銅原子が吸着した構造に対して電界を印加した状態における表面拡散の移動エネルギーの第一原理計算を行った。電界が大きくなるにつれて表面拡散の移動エネルギーが小さくなり、電界がない場合に比べて電界 28V/nm においては約 40% の大きさとなることがわかった (図 3)。また、鉄 (0 0 1) 上における銅の拡散の移動エネルギーの方が鉄よりも小さく、銅の方が表面拡散し易いことがわかった。

[1] M. K. Miller and G.D.W. Smith, Atom Probe microanalysis: Principles and application to materials problems, Published by Materials Research Society, (1989)

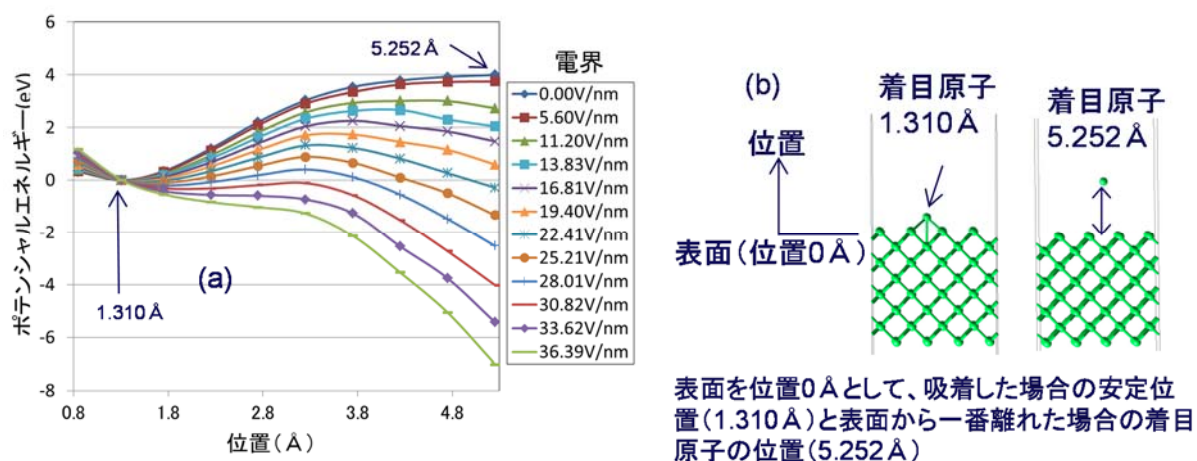


図 1 (a) Fe(001) 上に Fe 原子が吸着した構造における異なる電界によるポテンシャルエネルギーおよび (b) 表面と吸着（着目）原子の位置関係

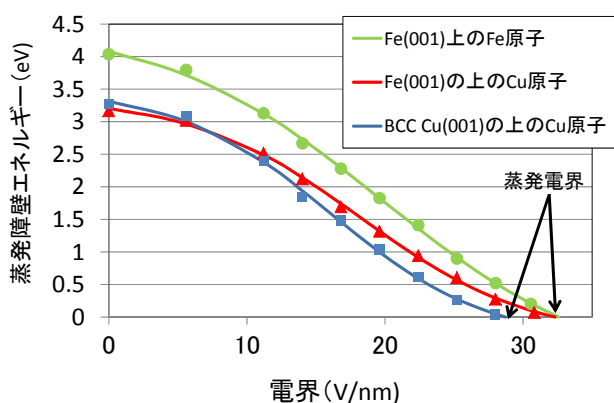


図 2 Fe(001) 上に Cu および Fe 原子、BCC Cu(001) 上に Cu が吸着した構造における電界の強さと蒸発障壁エネルギーの関係
(蒸発障壁エネルギーは各電界における図 1 (a) のポテンシャルエネルギーの山の大きさ)

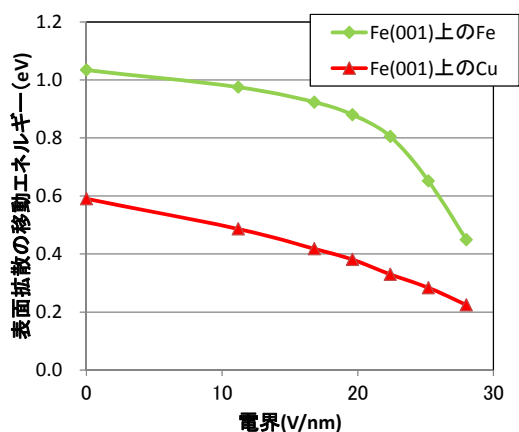


図 3 Fe(001) 上における電界と Fe および Cu の表面拡散の移動エネルギーの関係

目 次

1. はじめに	1
2. APT のアーチファクトの要因	2
2.1 粒子の軌道の収差と局所拡大効果	2
2.2 原子の表面拡散	2
2.3 原子炉圧力容器鋼の照射脆化研究における APT データ	3
3. 電界蒸発の第一原理計算	3
3.1 第一原理計算	4
3.2 有効遮蔽媒質法による電界を印加した第一原理計算	4
3.3 Fe(001)上の Fe の電界蒸発計算	5
3.4 Fe(001)上の Cu の電界蒸発計算	6
3.5 BCC Cu(001)上の Cu の電界蒸発計算	7
3.6 表面拡散の第一原理計算	8
4. まとめ	9
参考文献	15

1. はじめに

原子炉圧力容器鋼の中性子照射脆化予測法においては溶質原子クラスタおよびマトリックス損傷（転位ループを想定）を照射脆化の要因としており、溶質原子クラスタの観察にはアトムプローブトモグラフィー(APT)を用いている。APT は原子の電界蒸発した軌跡を位置敏感型検出器と質量分析の組み合わせにより測定し像の再構成を行うものであり、材料の元素分布について原子レベルで3次元的にイメージングすることが可能である。APT においては、針状に成形された試料に高電界を印加することにより原子を電界蒸発させ、その原子の飛行時間を位置敏感型の検出器で測定し、原子種と位置を決定する[1-3]。APT の測定においては数 $10 \times$ 数 $10 \times$ 数 100 ナノメートルサイズの領域から得た数百万から数千万原子についてのデータを記録し、コンピュータを用いて3次元データの像の再構成を行う。

像の再構成には、針先端の曲率半径と針先端からイオン検出機までの距離、印加する電圧、針先端の電界によって決まるパラメータや、イオンの軌跡の圧縮のされ方の度合いなどのパラメータが必要であり、結晶方位による原子面の間隔などによりこれらのパラメータを決定するが、その値は外的な要因による誤差の原因となる[1,3]。その他には内的な要因として、元素毎の蒸発電界が異なる時に金属中に別の金属などの析出物があることにより起きる局所拡大効果や、電界蒸発時の原子の表面拡散や表面再構成などが誤差の原因となる[3]。APT で得られるデータの解像度は、最良の場合、垂直方向に対しては $1 \text{ \AA}$ 以下であるが、横方向については垂直方向よりも解像度が低く、上記に上げたような要因により解像度が悪い場合には数 nm となる[4-7]。

電界蒸発のプロセスについては、量子力学に基づくシミュレーションが行われており[8-13]、絶

対零度における電界蒸発を対象とした計算が行われている。より実際の現象に近い有限温度における時間依存のシミュレーションについては計算リソースの観点から未だ困難となっている。また、固体のシミュレーションで一般的に用いられている三次元周期境界条件により電界を印加した第一原理計算においては、のこぎり状の電界を用いることが一般的であるが、これは計算における電子状態の収束の困難さを起こす要因となる[8]。しかしながら近年、有効媒質(ESM: Effective Screen Medium)法が開発され、電界方向の周期境界を外したシミュレーションが可能となり、効率的な計算が可能になったが[14]、第一原理計算に基づく鉄や銅を対象とした電界蒸発シミュレーションはこれまで行われていない。

電界蒸発した原子の軌跡のシミュレーションについては、針の形状をメッシュに切って解析モデルを作成し、蒸発電界をパラメータで与える有限要素法と電界を取り扱うラプラス方程式の組み合わせによる方法が行われている[17-24]。量子力学に基づく蒸発電界のシミュレーション結果をパラメータとして原子の軌跡のシミュレーションを行うことにより、元素ごとの蒸発電界の違いが溶質原子クラスタサイズにおよぼす影響について見積もることが出来る。

APT は、原子の電界蒸発と質量分析により像の再構成を行っているが、APT の像を再構成する時にアーチファクトと呼ばれる像の乱れが生じることがある。アーチファクトの原因のうち、元素毎の蒸発電界の違いにより生じる軌跡の収差や針状試験表面における電界蒸発時の拡散など実験では検証の困難な要因によるものがあり、APT の観察データの精度の向上のためには、これらの影響を理論計算により正確に見積もる必要がある。本報告では、圧力容器鋼の APT における元素の蒸発電界の違いによる軌跡の収差や電界蒸発時の針状試験片表面での表面拡散の差によるアーチファクトへの影響を検討するため、体心立方構造の

鉄および溶質原子クラスタ元素の中でも脆化への影響が大きい銅を対象として、鉄(001)上の鉄と銅および体心立方構造の銅(001) (BCC Cu(001)) 上の銅の吸着原子を対象に蒸発電界を計算した。さらに、電界を印加した状態における表面拡散の影響を検討するため、鉄(001)上の鉄と銅の表面の移動エネルギーを求めた。

2. APT のアーチファクトの要因

APT のアーチファクトの原因としては、像の三次元再構成をする際に用いるパラメータに起因するものの他に、元素毎の蒸発電界の違いによる生じる軌跡の収差や析出物により元素の密度が本来のものと変わる局所拡大効果[1]、針状試験片表面における電界蒸発時の拡散などの実験では検証の困難な内的な要因によるものがある。

2.1 粒子の軌道の収差と局所拡大効果

APT の原理の模式図を図 1 に示す。APT は、原子の電界蒸発によって材料表面から放出されたイオンに対し位置敏感型検出器と質量分析との組み合わせにより三次元的な原子位置の再構成を行っている。前述した通り APT における誤差の原因として、測定条件に由来するものの他に、電界蒸発現象に由来するものがある。母相にクラスタなどの析出物がある場合にも軌跡の収差は起きる[20,23]。F. Vurpillot らは、析出物の蒸発電界を母相の 0.85 倍から 1.15 倍に変化させて粒子の軌跡のシミュレーションを行った[24]。析出物の蒸発電界を母相の蒸発電界に対して 0.85 から 1.15 に変化させると局所拡大効果が 0.5 倍から 2 倍へと劇的に変化し、析出物の界面 1nm の範囲で影響が出た[25]。Oberdorfer らは析出物における蒸発電界と誘電率の影響についてシミュレーションを行った。析出物の半径が 12nm の時に蒸発電界を母相の 0.8 倍にした場合、縦横両方向とも再構成

した像は元の析出物よりも小さくなり、1.2 倍にした場合は元の析出物よりも大きくなった。1.2 倍にした場合は析出物の濃度についても小さくなる影響が出ている。析出物の半径の影響は、蒸発電界が 1.2 倍の時に半径 4nm で像を再構成した場合の半径が本来の大きさの 1.6 倍程度、半径 12nm で 1.3 倍程度であった[20]。また、析出物の半径が 4nm の時は、蒸発電界が 0.9 倍時に半径が約 1.2 倍になり、析出物の半径が数 nm の場合には元素毎の蒸発電界に依存して変化することを示している。Oberdorfer らは、さらに蒸発電界が異なる場合の界面についてもシミュレーションを行っており、再構成した像では界面が曲がる結果を得ている。

2.2 原子の表面拡散

針状試験表面における原子の拡散については電界顕微鏡において観察されており、電界が印加された状態においては、表面において熱による拡散で動くことが報告されている[23,26,27]。元素毎に蒸発電界や拡散の障壁エネルギーが異なるため、元素により表面拡散による移動のため本来と違う位置に像が再構成される影響が異なる。APT の測定においてもマルテンサイト鋼における炭素、窒素がポールに濃化することが報告されており、表面拡散が原因であると考えられている[24]。Gault らは、異なる溶質元素の組成を持つ鉄鋼材料を用いて、針の温度およびレーザーの出力の関係について比較を行い、炭素や窒素だけでなく、シリコンや燐など様々な元素で表面拡散が起きていることを示した[28]。Mullholland と Seidman は、低炭素鋼についてパルス印加とレーザー補助のアトムプローブを用いて、針の温度およびレーザーの出力の関係について比較を行い Cu について表面拡散の影響があることを示した[29]

表 1 APT で測定困難な誤差要因とそのシミュレーション方法（○は可能、△は困難、×は現在は無可能）

Table 1 Error factor which is difficult to measure with APT and its simulation method

誤差	要因	シミュレーション方法
溶質原子クラスタの半径の誤差	元素毎の蒸発電界の違いによる局所拡大効果（蒸発時の軌跡の収差）	○（元素毎の蒸発電界計算と蒸発時の原子の軌跡のシミュレーション）
溶質原子クラスタ密度および半径の変化	電界蒸発における表面拡散	○（電界印加時における表面拡散の活性化障壁エネルギーの計算）
溶質原子クラスタ密度および半径の変化	針の表面原子の配置の再構成	△（電界印加時の構造最適化は計算量が膨大になるため困難）
x、y 方向の位置のずれ	針先端の形状の球形からのずれ	△（形状を仮定した原子の軌跡のシミュレーションは可能）
溶質原子クラスタ密度の低下	パルス電圧印加時に複数の原子が蒸発（マルチヒット）	×（測定方法の改良により改善）

2.3 原子炉圧力容器鋼の照射脆化研究における APT データ

原子炉圧力容器鋼の照射脆化予測法においては溶質原子クラスタおよびマトリックス損傷（転位ループを想定）を照射脆化の要因としており、溶質原子クラスタの観察には APT を用いている。溶質原子クラスタの大きさに 2.1 や 2.2 節で挙げたようなアーチファクトによる誤差が入ると、照射脆化予測法における誤差の要因となる。表 1 に APT で測定困難な誤差要因とそのシミュレーション方法について示す。パルス電圧印加時に複数の原子が蒸発するマルチヒットについてのシミュレーションは困難であるが、装置の改良により改善されつつある。針先端の形状の半球形からのずれについては、形状を仮定したシミュレーションは可能であるが、測定している針先端の形状をリアルタイムに取り込むことは困難である。電場印加時の針状試験表面原子の配置の再構成についても、計算量が膨大となるため現在のところシミュ

レーションは困難である。一方、元素毎の蒸発電界の違いによる局所拡大効果と電界を印加した状態における表面拡散についてはシミュレーションによる評価が可能であるため APT の観察データの精度におよぼすこれらの影響について検討を行うことが可能である。

3. 電界蒸発の第一原理計算

元素による蒸発電界の違いについては、第一原理計算で求めることが可能である[8]。本研究では、電界を印加した第一原理計算において現時点で最も洗練された手法である ESM 法を用いた電界蒸発のシミュレーションを行う。それにより、Fe(001) を対象に Fe(001)上の Fe および Cu 等の蒸発電界について計算を行う。

3.1 第一原理計算

第一原理計算は用いるパラメータが原子の初期配置のみであり、材料の電子状態を計算して様々な物性を計算する手法である。固体にはアボガドロ数 (6.02×10^{23} 個) で代表される数の電子があるため、これらの数を全て考慮することは不可能であるが、1964 年に Hohenberg と Kohn は電子一個一個を考慮することなく、電子の密度さえわかれば材料の電子状態が計算出来ることを示した[30]。この定理に基づき計算する手法は密度汎関数法と呼ばれ現在の第一原理計算の基礎となっている。

この方法では系の全エネルギー E は次式で与えられる。

$$E = \int v_{\text{ext}}(r)n(r)d^3r + F[n(r)] \quad (1)$$

ここで E はエネルギー、 r は電子の座標、 $v_{\text{ext}}(r)$ は外部ポテンシャル、 $n(r)$ は電子密度、 $F[n(r)]$ は電子密度の汎関数となる。この式は厳密に正しいが電子密度の汎関数の関数形までは与えない。そこで Kohn と Sham は電子密度の汎関数を次のように分割した[31]。

$$F[n] = T_s[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[n] \quad (2)$$

ここで $T_s[n]$ は運動エネルギー、第 2 項はクーロンエネルギー、 $E_{\text{xc}}[n]$ は交換相関相互作用である。電子の量子多体効果については第 3 項の交換相関相互作用に入っており、一様な電子ガスの値を用いる局所密度近似 (LDA : Local Density Approximation) やそれに勾配の効果を取り入れた一般化勾配近似 (GGA : Generalized Gradient Approximation) などが用いられる。

本研究ではこれらの計算方法をコード化した Quantum Espresso パッケージの中の PWSCF コードを用いて計算を行った[32]。価電子については平面波基底を用いて展開し、内殻電子と原子核についてはウルトラソフト型擬ポテンシャル法を用いた[33]。交換相関相互作用については一般化勾

配近似法の一つである Perdew, Burke, Ernzerhof が提案した PBE を用いた[34]。波数ベクトル k は、Monkhorst-Pack の方法を用いて積分した[35]。計算に用いたスーパーセルは、BCC 構造のプリミティブセルの Fe 2 原子を $4 \times 4 \times 4$ 倍した 128 原子をスラブとして用いて、Fe(001) を表面として表面と垂直方向 (z 方向) には両側に 13 Å 以上の真空層を取った。 z 方向に真空層があるスラブモデルを用いているため z 方向の k 点メッシュの分割は 1 とし、全逆格子空間については電界を掛ける時は $2 \times 2 \times 1$ で、構造最適化の時は $3 \times 3 \times 1$ で分割した。計算の精度に関係する平面波カットオフエネルギーは 25 Ry (340.14 eV) とした。ここで Ry は原子単位系のエネルギーで 1 Ry = 13.6057 eV である。

3.2 有効遮蔽媒質法による電界を印加した第一原理計算

有効媒質 (ESM : Effective Screen Medium) 法においては、三次元周期境界条件のうち z 方向の周期境界条件を外して、代わりに計算セルの外側に有効媒質 (ESM) を置く。その境界条件により、(1) 真空中に孤立したスラブ (2) キャパシタに挟まれたナノ構造体 (3) 電極モデルを計算することが出来る。図 2 に電極モデルの模式図を示す。電界蒸発の場合は電極モデルを用いて計算を行う。計算のスーパーセルの中央に金属 (鉄) を置き、両側に真空層を配し計算する。計算では、スラブに電荷を与えたり取り去ったりすることにより電位差を生じさせて電界を印加する。

電界については Poisson 方程式、

$$\nabla[\epsilon(r)\nabla]V(r) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(r) \quad (3)$$

を Kohn-Sham 方程式と連立させ、モデルに応じた境界条件を課してグリーン関数を用いて計算する。

3.3 Fe(001)上のFeの電界蒸発計算

Fe(001)上からのFeの電界蒸発計算については次のように行った。Feの表面およびスラブの構造に関しては、吸着原子からみてスラブの最下層の原子1層の配置を固定し、吸着原子については z 方向のみを固定して、電界を印加しない状態(0V/nm)で構造最適化を行った。図3に構造最適化した吸着原子の安定構造を示す。吸着原子の位置は2層下の鉄原子とほぼ同じ位置でありバルクの構造をそのまま反映している。吸着原子の表面からの z 方向の位置については、1.310Åとバルクの層間距離1.420Åよりも若干小さくなっている。吸着したFe原子について、表面からの位置を0.852Åから5.252Åまで変えて10か所の配置について計算を行った。

ESM法については、電界は、スラブのFe原子から電荷を取り去ることで+の電界を与えている。電子一個当たりの素電荷を e として、0から2.6 e まで変えて12ケースについて計算を行った。電界を印加した状態では構造を固定したまま計算を行った。図4にFe(001)上にFeが吸着した構造における電位を示す。電位については、電荷0の時と電荷を与えた時の静電ポテンシャルの差によって求めている。位置0ÅがFe(001)上の表面になる。マイナスの位置、すなわちFeの内部では電位が一定になっており、吸着原子位置の1.310Åを越えた辺りから直線的に電位が下がり、13.5Åでほぼ0Vとなり距離により電界が変化することのない状態で計算が出来ていることがわかる。表2に電荷と電界の関係について示す。電荷を増えるにつれて電界が大きくなり、電荷2.6 e で電界36.42V/nmとなっていることがわかる。これらの結果を用いて解析を行う。

図5に電界を変えた時のFe(001)上にFeが吸着した構造におけるポテンシャルエネルギーを示す。比較をし易くするため、吸着原子の位置1.310Åにおけるエネルギーを0として、各電界のポテン

表2 Fe(001)上にFeが吸着した構造の電界と電荷

Table 2. Charge and electric field of Fe atom adsorbed on Fe(001).

電荷(e)	電界 (V/nm)
0.0	0.00
0.4	5.60
0.8	11.20
1.0	14.01
1.2	16.81
1.4	19.61
1.6	22.41
1.8	25.21
2.0	28.01
2.2	30.82
2.4	33.62
2.6	36.42

シャルエネルギーを示している。電界が0.00V/nmの時の吸着の結合エネルギーは4.08eVである。電界が5.60V/nmの時はほとんどポテンシャルエネルギーの変化はないが、電界が増加するにつれてポテンシャルエネルギーのピークが小さくなり、33V/nm以上ではなくなることがわかる。

図6に吸着原子(着目原子)位置が1.310Å、3.252Å、5.252Å、7.252Åにおける構造を示す。図7に各構造に対する電界33.62V/nmと0.00V/nmにおける素電荷の分布の差を示す。吸着原子が1.310Åの時に表面から吸着原子側に大きな正の素電荷の差の分布を示している。電界を印加するために加えた電荷がほとんど吸着原子の所に集まっており、また表面の鉄およびその一層下の鉄は負の電荷を示していることがわかる。吸着原子(着目原子)が3.252Å、5.252Å、7.252Åと離れるにつれて山が二つに分かれ、吸着原子の電荷と表面原子の前に誘起された電荷に分裂しており、7.252Åでは完全に二つに分かれている。吸着原子については、正に帯電して離れていくこ

とがわかる。

Fe(001)上に吸着した Fe 原子の蒸発電界についてはポテンシャルエネルギーを次のように 7 変数の方程式でフィッティングして求めた[8]。

$$E(z) = (a + bz + cz^2 + dz^3)e^{-fz} + g + hz \quad (4)$$

ここで、a, b, c, d, f, g, h は変数であり図 5 の曲線に合うように数値的に求めた。これから、電界毎のポテンシャルエネルギーのピーク（蒸発障壁エネルギー）を計算し、蒸発電界を求める。蒸発電界については、シグモイド関数に従っているため、一般化したロジスティック関数にフィッティングして求めた[8]。

$$H(F) = Q(F) = a + \frac{k-a}{[1+qe^{-b(F-m)}]^n} \quad (5)$$

ここで H(F)は蒸発障壁エネルギー（Q(F)は活性化障壁エネルギー）、F は電界、a, b, k, q, m, n は変数である。蒸発の活性化障壁エネルギーの電界依存を図 8 に示す。鉄の 0V/nm における蒸発障壁エネルギーは 4.08eV、蒸発電界は 32.60V/nm となった。これは原子が完全にイオン化したとして、イオンと金属内のイオンの鏡像ポテンシャルにより働く力を計算する image hump モデルで求められた蒸発電界 33V/nm および実験値 35V/nm と良い一致を示している[36]。

3.4 Fe (001) 上の Cu の電界蒸発計算

次に Fe(001)上からの Cu の電界蒸発の計算を行った。Fe の表面およびスラブの構造については、3.3 節と同様に吸着原子から見てスラブ最下層の原子 1 層の位置を固定し、吸着原子については z 方向のみを固定して、電界を印加していない状態（0V/nm）で構造最適化を行った。図 9 に構造最適化した吸着原子の安定構造を示す。吸着原子の位置は 2 層下の鉄原子とほぼ同じ位置であり鉄の吸着サイトと同じであった。表面からの位置については、1.466Å と Fe よりも離れた位置で安定となった。これは Cu の原子半径が Fe よりも大き

表 3 Fe (001) 上に Cu が吸着した構造の電界と電荷

Table 3. Charge and electric field of Cu atom adsorbed on Fe(001).

電荷	電界 (V/nm)
0.0	0.00
0.4	5.60
0.8	11.20
1.0	14.00
1.2	16.81
1.4	19.61
1.6	22.41
1.8	25.21
2.0	28.01
2.2	30.81
2.4	33.62
2.6	36.42

いことを反映していると考えられる。次に、吸着した Cu 原子について、表面からの位置を 1.058 Å から 5.458 Å まで変えて 10 か所についてポテンシャルエネルギーの計算をした。ESM 法を用いた電界を掛けた計算については、Fe 原子が吸着した場合と同様に電子一個当たりの素電荷を e として、0 から 2.6 e まで変えて 12 ケースについて計算を行った。図 10 に Fe(001)上に Cu が吸着した構造における電位を示す。Fe が吸着した場合と同様な結果が得られており、電界の計算は問題なく行われていることがわかった。表 3 に電荷と電界の関係を示す。Fe が吸着した場合とほぼ同じ電界となっており電荷 2.6 e で電界 36.42V/nm となっている。吸着原子が Cu の場合はこれを電界として解析を行う。

図 11 に電界を変えた時の Fe(001)上に Cu が吸着した構造におけるポテンシャルエネルギーを示す。比較をし易くするため、吸着原子の位置 1.466 Å におけるエネルギーを 0 として、各電位のポテンシャルエネルギーを示している。電界が

0.00V/nm の時は吸着原子の位置が表面から 4.987 Åで最大となっており、吸着原子の結合エネルギーは 3.17eV である。Fe の場合と同様に電界が強くなるにつれてポテンシャルエネルギーのピークが小さくなり、33V/nm 以上ではなくなることがわかる。

Fe(001)上に吸着した Cu 原子の蒸発電界については図 1 1 のポテンシャルエネルギーを元に Fe と同様にフィッティングをして蒸発障壁エネルギーと電界強度の関係を求め、Fe の場合と共に図 1 2 に示す。Fe(001)上の Cu の電界 0V/nm の蒸発障壁エネルギーは 3.16eV、蒸発電界は 32.31V/nm となった。Fe (001) 上に吸着した Cu 原子の電界 0V/nm の蒸発障壁エネルギーは Fe 原子に比べて約 20%小さく、蒸発電界は Fe 原子の場合とほぼ同じ値であった。蒸発電界がほぼ同じため、蒸発電界の差によるクラスタ半径の誤差への影響は小さいと考えられる。

3.5 BCC Cu(001) 上の Cu の電界蒸発計算

BCC Fe 中の Cu クラスタは、大きさ数 nm まで BCC 構造のまま存在する。そのため、BCC Cu 構造の Cu クラスタからの Cu の電界蒸発計算を行う必要がある。また、Cu が電界蒸発する時に、BCC Cu の蒸発電界を用いることが可能な層数を明らかにする必要がある。そのため、BCC Fe(001)上に Cu が 2 層ある構造と 4 層ある構造からの Cu の電界蒸発の計算を行った。3.3 節と 3.4 節と同様に電界を印加しない状態 (0V/nm) で構造最適化を行った。図 1 3、1 4 に Cu 2 層モデルおよび 4 層モデルで構造最適化した吸着原子の安定構造を示す。吸着原子の位置は 2 層下の鉄原子とほぼ同じ位置であり Fe(001)上の Fe および Cu の吸着サイトと同じであった。表面からの位置は、1.286 Åおよび 1.240 Åと Fe よりも近い位置で安定となった。これは、Fe(001)上に吸着し

表 4 Cu 四層モデルに Cu が吸着した構造の電界と電荷

Table 4. Charge and electric field of Cu atom adsorbed on Cu four layers model.

電荷 (e)	電界 (V/nm)
0.0	0.00
0.4	5.60
0.8	11.20
1.0	14.01
1.2	16.81
1.4	19.61
1.6	22.41
1.8	25.21
2.0	28.01

た Fe および Cu の第一近接が 4 配位であったのに対して、Cu 2 層モデルおよび 4 層モデルの表面の BCC Cu(001)上に吸着した Cu 原子では、2 層目の本来第二近接であった Cu 原子との結合距離が小さくなり、第一近接の 2.47 Åに近い 2.57 Å となって 5 配位に近い状態となったため Fe よりも表面から近い位置で安定した結果と考えられる。

次に、吸着した Cu 原子について、表面からの位置を Cu 二層モデルでは 0.872 Åから 5.272 Åまで、Cu 四層モデルでは 0.752 Åから 5.252 Åまで変えてそれぞれ 10 か所について計算を行った。ESM 法を用いた電界を掛けた計算については、同様に電子一個当たりの素電荷を e としてで、0 から 2.0 e まで変えて 9 点について計算を行った。図 1 5、1 6 に Fe(001)上に Cu が吸着した構造における電位を示す。電位については、電荷 0 の時と電荷を与えた時の静電ポテンシャルの差によって求めている。位置の 0 Åが Cu(001)上の表面になる。前節までと同様な結果が得られており、電界の計算は問題なく行われていることがわかった。表 4 に Cu 4 層モデルの電荷と電界の関係を示す。なお、Cu 2 層モデルでもまったく同じ値となっている。Fe が吸着した場合とほぼ同じ変化であり、電荷 2.0 e で電界 28.01V/nm となっている。

表5 Fe(001)上のFe原子およびCu原子、BCC Cu(001)上のCu原子が吸着した構造における蒸発電界と蒸発障壁エネルギー

Table 5. Field evaporation and evaporation barrier energy of Fe or Cu atom adsorbed on Fe(001) and Cu atom adsorbed on BCC Cu(001).

	蒸発障壁エネルギー (eV)	蒸発電界 (V/nm)
Fe(001)上のFe	4.08	32.60
Fe(001)上のCu	3.21	32.31
BCC Cu(001)上のCu	3.34	28.72

Cu 2層モデルおよび4層モデルではこの関係を用いて解析を行う。

図17、18に電界を変えた時のCu 2層モデルおよびCu 4層モデルにCuが吸着した構造におけるポテンシャルエネルギーを示す。比較を易くするため、吸着原子の位置1.286Å (Cu 2層モデル) および1.240Å (Cu 4層モデル) におけるエネルギーを0として、各電位のポテンシャルエネルギー曲線を示している。電界が0.00V/nmの時のポテンシャルエネルギーの最小値と中心から離れた位置での最大値の差から吸着原子の結合エネルギーは3.28eV (Cu 2層モデル) および3.27eV (Cu 4層モデル) ということがわかる。Feの場合と同様に電界が5.60V/nmの時はほとんどポテンシャルエネルギーの変化はないが、電界が強くなるにつれてポテンシャルエネルギーの山が小さくなり、28.01V/nmでは山がなくなっていることがわかる。

Cu 2層モデルおよびCu 4層モデルにCu原子が吸着した蒸発電界に関し、図17、18のポテンシャルエネルギーにフィッティングをして蒸発障壁エネルギーと電界強度の関係を求めた結果を図19に示す。Cu 2層モデルと4層モデルで非常によく一致しており、Cuの蒸発電界は2層および4層で同じであることがわかった。このため、

表6 Fe(001)上のFeおよびCuの表面拡散における結合距離

Table 6. Bond length of surface diffusion of Fe atom or Cu atom on Fe(001)

	電界 (V/nm)	安定構造 (Å)	中間状態 (Å)
Fe on Fe(001)	0	2.39	2.48
	28.01	2.24	2.72
Cu on Fe(001)	0	2.51	2.70
	28.01	2.41	2.59

Cuの4層モデルをBCC Cu(001)上の表面モデルとして用いることとする。なお、全てCu原子で構成したBCC Cu(001)のスラブの計算については構造最適化の状態でBCC構造からのずれが生じるため比較することが出来なかった。BCC Cu(001)上のCuの電界0V/nmにおける蒸発障壁エネルギーは3.27eV、蒸発電界は28.72V/nmとなった。BCC Cu(001)上のCuの蒸発電界はFCC Cuの実験値30V/nmと良い一致を示した。

Fe(001)上のFe原子およびCu原子、BCC Cu(001)上のCu原子が吸着した構造における電界0V/nmの蒸発障壁エネルギーと電界の関係をまとめて図20に、蒸発障壁エネルギーと蒸発電界を表5に示す。BCC Cu(001)上のCuの蒸発電界はFe(001)上のFe原子およびCu原子の蒸発電界より約10%小さく、電界0V/nmの蒸発障壁エネルギーはFe(001)上のFe原子の蒸発障壁エネルギーよりも約20%小さいことがわかった。

3.6 表面拡散の第一原理計算

2.2節で述べたように、針状試験表面における原子の拡散については電界顕微鏡で観察されており、電界を印加した状態においては、表面において熱による拡散で動くことが報告されている。しかし、電界を印加した状態における拡散の活性化エネルギーの計算においては、拡散の経路で系のフェルミ準位が一定となるように電荷を変化させ

る必要があり、従来の手法では計算が困難であった。しかし、フェルミ準位を一定としながら電荷を変化させて電子状態を最適化することが出来る Constant- μ 法と ESM 法とを組み合わせることにより、これらの計算が可能となった[37]。表面拡散の計算においては、電界蒸発の計算と同じ 128 原子のスラブモデルのスーパーセルを用いて、計算を行った。計算においては、表面から最下層の原子層 6 層を固定して、NEB (Nudged Elastic Band) 法により拡散の活性化エネルギーを求めた。図 2 1 に Fe(001) 上の Fe の表面拡散における 0V/nm と 28.01V/nm における安定構造と拡散の中間状態の構造を示す。表 6 に吸着した Fe および Cu の結合距離を示す。電界が掛かっていない状態に対して電界が印加されている状態においては、吸着原子が表面から離れた状態となっていることがわかる。図 2 2 に Fe(001) 上における電界と Fe および Cu の表面拡散の活性化エネルギーの関係を示す。電界が大きくなるにつれて表面拡散の活性化エネルギーが小さくなり、電界がない場合に比べて電界 28.01V/nm においては約 40% となることがわかった。また、Fe(001) 上における Cu の拡散の活性化エネルギーの方が Fe よりも小さく、Cu の方が表面拡散しやすいことがわかった。これは Mulholland と Seidman の実験において Cu の拡散の影響がみられたことと一致している[29]。

4. まとめ

APT におけるアーチファクトのうち、実験では検証することの困難な要因である、元素毎の蒸発電界の違いによる析出物における局所拡大効果や原子の軌跡の収差、電界が掛っている状態における表面拡散の影響を調べるため、Fe(001) 上における Fe および Cu、BCC Cu(001) 上における Cu の蒸発電界に対し、有効媒質 (ESM) 法による第一原理計算に基づくシミュレーションを行った。

計算によって得られた Fe(001) 上における Fe の蒸発電界は実験結果と非常に良い一致を示した。また、BCC Cu(001) 上における Cu の蒸発電界は FCC Cu における実験値である 30V/nm と比較的良好な一致を示した。さらに Fe(001) 上における Fe および Cu の表面拡散の影響を調べるため、電界を印加した状態における表面拡散の活性化エネルギーの計算を行った。電界が大きくなるにつれて表面拡散の活性化エネルギーは小さくなり 28.01V/nm では 0V/nm の時の約 40% となることがわかった。また Cu の方が Fe よりも拡散しやすいことがわかった。

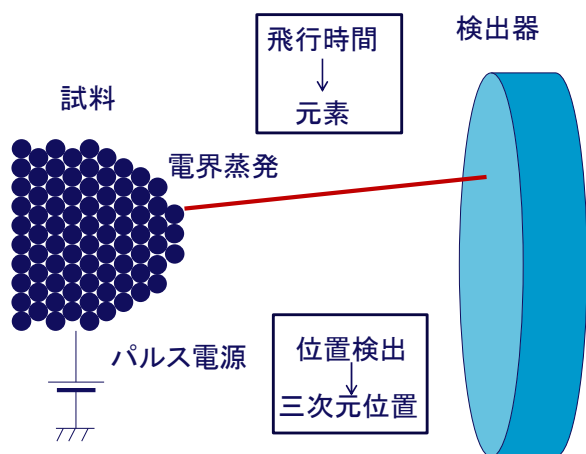


図 1 APT の原理の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of the principle of APT.

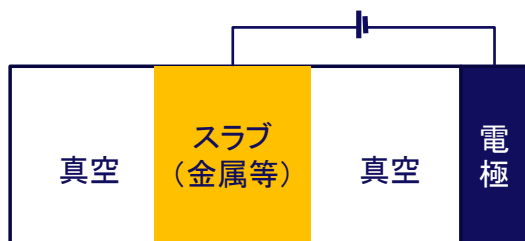


図 2 有効媒質近似 (ESM) 法における電極モデルの模式図

Fig. 2 Schematic diagram of electrode model of effective screen medium method (ESM).

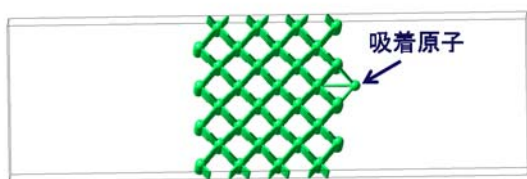


図 3 Fe(001) 上に Fe 原子が吸着した安定構造

Fig.3 Optimized structure of Fe atom adsorbed on Fe(001).

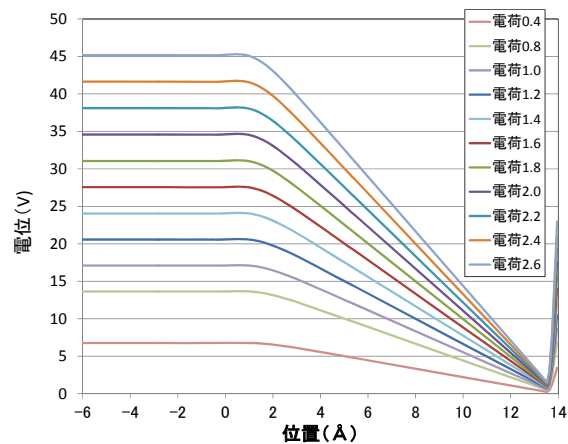


図 4 Fe(001)に Fe 原子が吸着した構造における電位

Fig. 4 Electric potentials of Fe atom adsorbed on Fe(001).

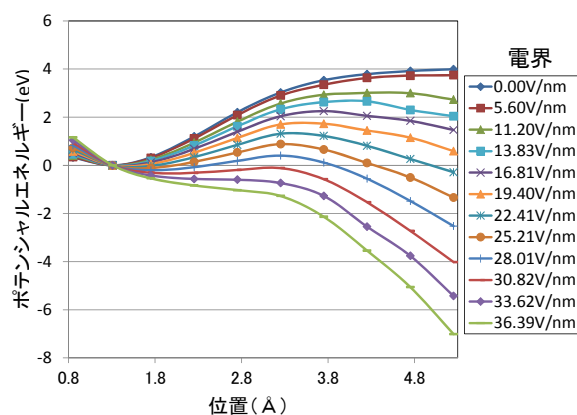


図 5 Fe(001)に Fe 原子が吸着した構造におけるポテンシャルエネルギー

Fig. 5 Potential energies of Fe atom adsorbed on Fe(001).

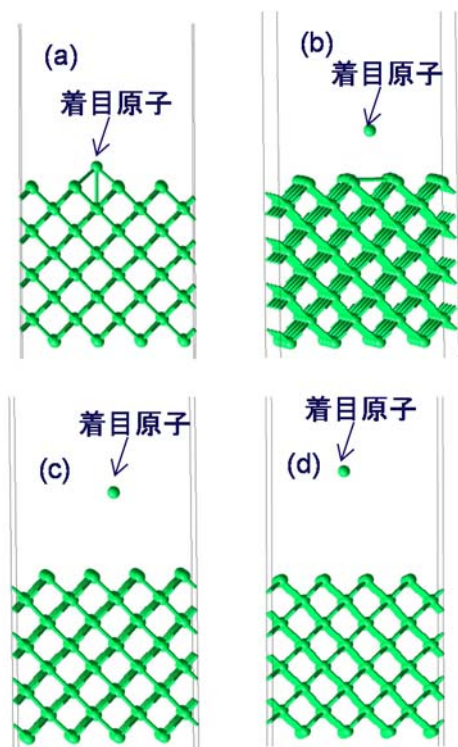


図6 Fe(001)にFe原子が吸着した構造 (a) 着目原子位置 1.31 Åの構造 (b) 着目原子位置 3.25 Åの構造 (c) 着目原子位置 5.25 Åの構造 (d) 着目原子位置 7.25 Åの構造

Fig. 6 Structures of Fe atom adsorbed on Fe (001). (a) Fe position at 1.31 Å, (b) Fe position at 3.25 Å, (c) Fe position at 5.25 Å, and (d) Fe position at 7.25 Å from the surface.

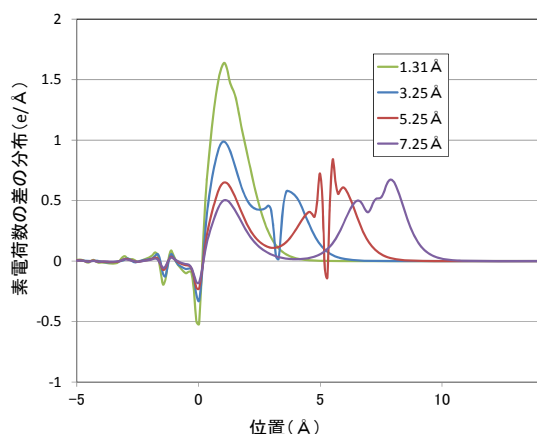


図7 Fe(001)にFe原子が吸着した構造における電界 33.62 V/nm と 0.00 V/nm の素電荷の差の分布

Fig. 7 Distribution of the charge difference between the electric field of 33.62 V / nm and 0.00 V / nm of Fe atom adsorbed on Fe (001).

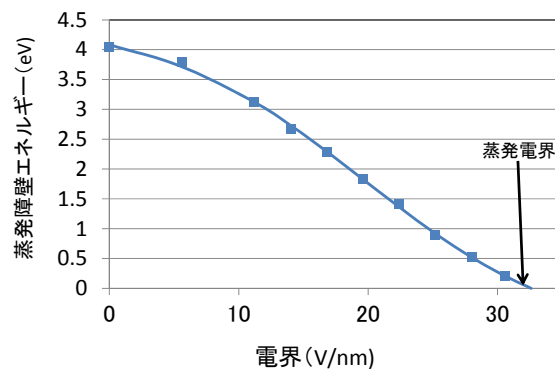


図8 Fe(001)上にFe原子が吸着した構造における蒸発障壁エネルギーの電界依存性

Fig. 8 Dependency of evaporation barrier energy on the electric field for Fe atom adsorbed on Fe(001).

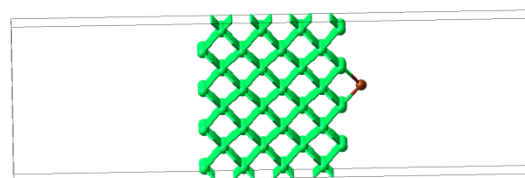


図9 Fe(001)におけるCu原子が吸着した安定構造

Fig.9 Optimized structure of Cu atom adsorbed on Fe (001).

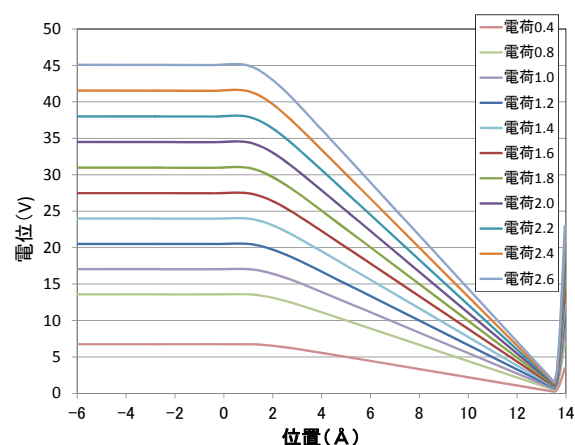


図10 Fe(001)にCu原子が吸着した構造における電位

Fig. 10 Electric potentials of Cu atom adsorbed on Fe (001).

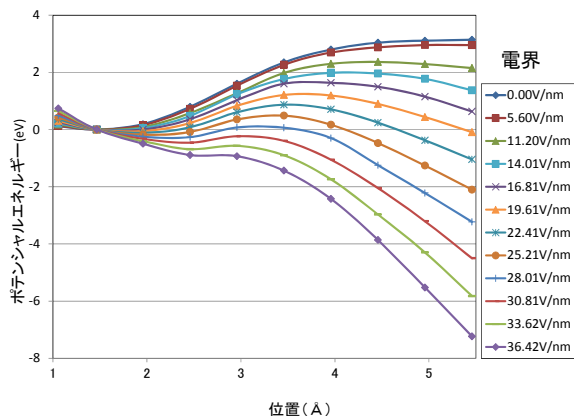


図 1 1 Fe(001)に Cu 原子が吸着した構造におけるポテンシャルエネルギー

Fig. 11 Potential energies of Cu atom adsorbed on Fe (001) structure.

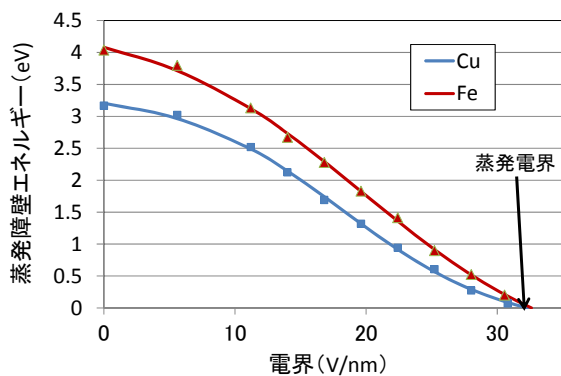


図 1 2 Fe(001)に Cu 原子または Fe 原子が吸着した構造における蒸発障壁エネルギーの電界依存性

Fig. 12 Dependency of evaporation barrier energy on the electric field of Fe atom or Cu atom adsorbed on Fe(001).

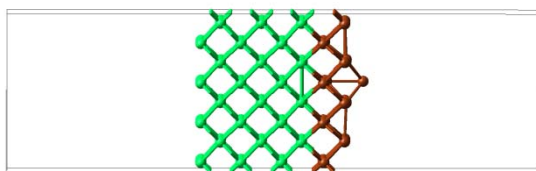


図 1 3 Cu 2層モデルにおける Cu 原子が吸着した安定構造

Fig.13 Optimized structure of adsorbed Cu atom on Cu two layers model

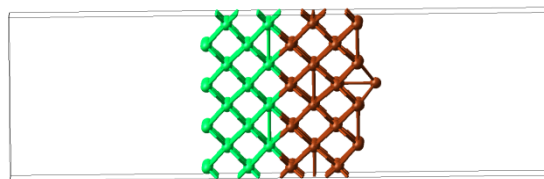


図 1 4 Cu 4層モデルにおける Cu 原子が吸着した安定構造

Fig.14 Optimized structure of Cu atom adsorbed on Cu four layers model.

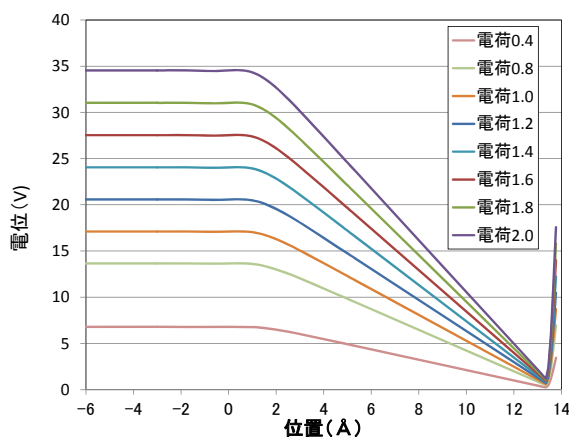


図 1 5 Cu 2層モデルに Cu 原子が吸着した構造における電位

Fig. 15 Electric potentials of Cu atom adsorbed on Cu two layers model.

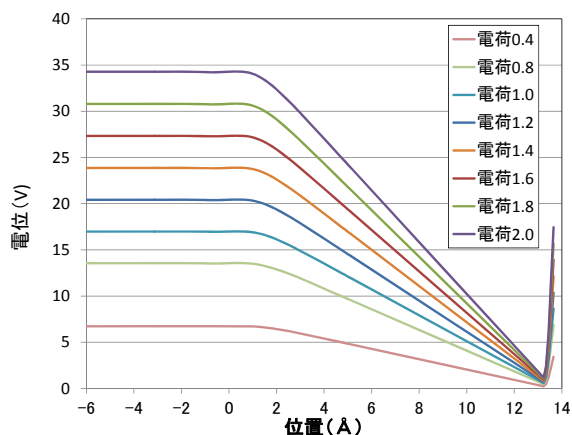


図 1 6 Cu 4層モデルに Cu 原子が吸着した構造における電位

Fig. 16 Electric potentials of Cu atom adsorbed on Cu four layers model.

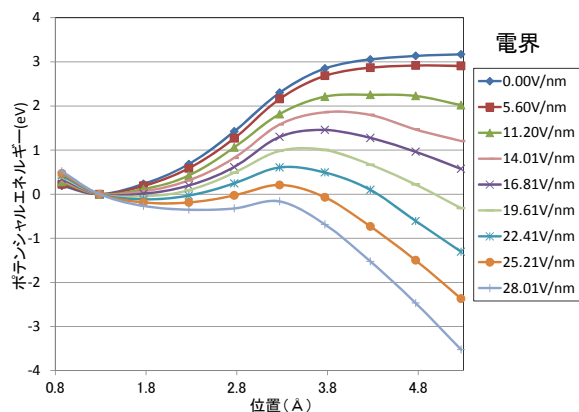


図 1 7 Cu 2 層モデルに Cu 原子が吸着した構造におけるポテンシャルエネルギー

Fig. 17 Potential energies of Cu atom adsorbed on Cu two layers model.

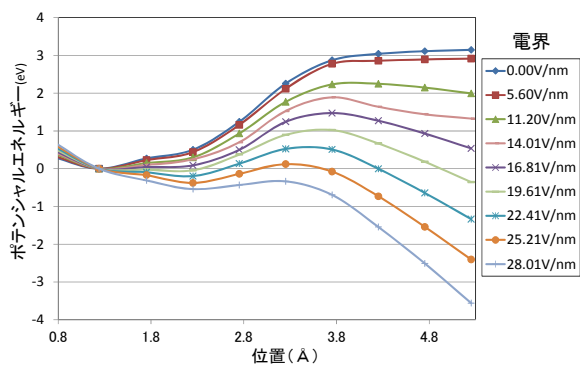


図 1 8 Cu 4 層モデルに Cu 原子が吸着した構造におけるポテンシャルエネルギー

Fig. 18 Potential energies of Cu atom adsorbed on Cu four layers model.

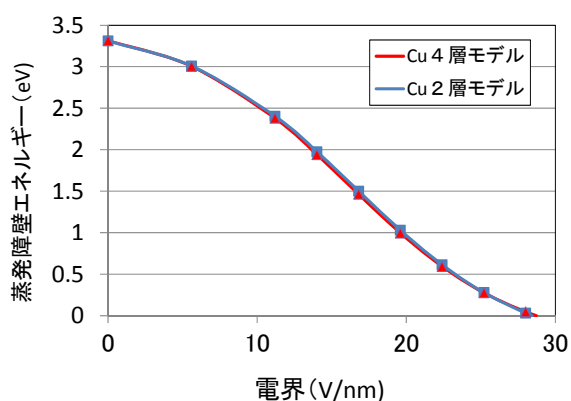


図 1 9 Cu 2 層モデルおよび 4 層モデルに Cu 原子が吸着した構造における蒸発障壁エネルギーと電界

Fig. 19 Evaporation barrier energy and electric field of Cu atom adsorbed on Cu two layers and four layers model.

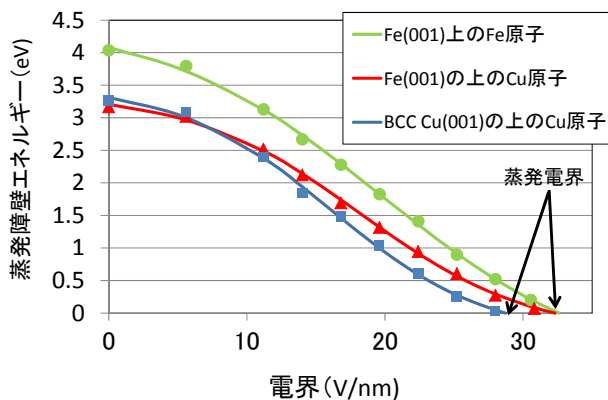


図 2 0 Fe(001) 上の Fe 原子および Cu 原子、BCC Cu(001) 上の Cu 原子が吸着した構造における蒸発障壁エネルギーと電界

Fig. 20 Evaporation barrier energy and electric field of Fe or Cu atom adsorbed on Fe(001) and Cu atom adsorbed on BCC Cu(001).

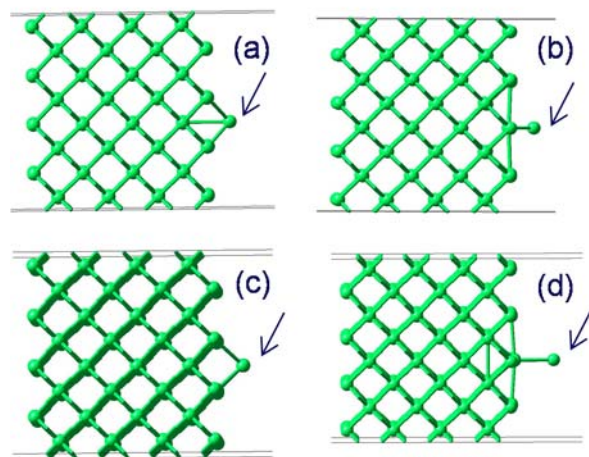


図 2 1 Fe(001) 上における Fe の表面拡散 (a) 0V/nm における安定構造 (b) 0V/nm における拡散の中間状態 (c) 28V/nm における安定構造 (d) 28V/nm における拡散の中間状態

Fig.21 Surface diffusion of Fe on Fe (001) (a) Stable structure at 0V/nm (b) Intermediate state at 0V/nm (c) Stable structure at 28V/nm (d) Intermediate state at 28V/nm.

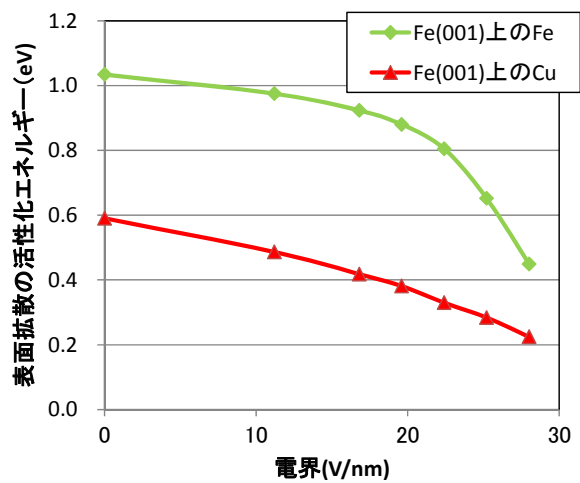


図 2 2 Fe(001)における Fe および Cu の表面拡散の活性化エネルギーの電界依存性

Fig.22 Activation Energy of Surface Diffusion of Fe and Cu on Fe (001) .

参考文献

- [1] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, S. P. Ringer, “Atom Probe Microscopy”, Springer, 2012
- [2] M. K. Miller and R. G. Forbes, “Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe”, Springer, 2014
- [3] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfing, B. P. Geiser, T. F. Kelly, “Local Electrode Atom Probe Tomography”, Springer, 2013
- [4] F. Vurpillot, F. D. E. De Geuser, G. Da Costa, D. Blavette, J. Microsc. 216 (2004) 234.
- [5] B. Gault, M. P. Moody, F. de Geuser, D. Haley, L. T. Stephenson, S. P. Ringer, Appl. Phys. Lett. 95 (2009)
- [6] E. Cadel, F. Vurpillot, R. Larde, S. Duguay, B. Deconihout, J. Appl. Phys. 106 (2009) 044908
- [7] F. Vurpillot, A. Bostel, E. Cadel, D. Blavette, Ultramicroscopy 84 (2000) 213.
- [8] J. Peralta, S. R. Broderick, K. Rajan, Ultramicroscopy 132 (2013) 143.
- [9] M. Tsukada, H. Tamura, K. P. McKenna, A. L. Shluger, Y. M. Chen, T. Ohkubo, K. Hono, Ultramicroscopy 111 (2011) 567
- [10] M. Karahka, H. J. Kreuzer, Ultramicroscopy 132 (2013) 54.
- [11] T. Ono, T. Sasaki, J. Otsuka, K. Hirose, Surf. Sci. 577 (2005) 42
- [12] T. Ono, K. Hirose, J. Appl. Phys. 95 (2004) 1568
- [13] C. G. Sanchez, A. Y. Lozovoi, A. Alavi, Molecular Physics 102 (2004) 1045
- [14] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B 73, 115407 (2006)
- [15] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, J. Microsc. Oxford 196 (1999) 332
- [16] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Ultramicroscopy 89 (2001) 137
- [17] F. Vurpillot, A. Cerezo, D. Blavette, D. J. Larson, Microscopy and Microanalysis 10 (2004) 384
- [18] D. Niewieczerzal, C. Oleksy, A. Szczepkiewicz, Ultramicroscopy 110 (2010) 234
- [19] D. Niewieczerzal, C. Oleksy, A. Szczepkiewicz, Ultramicroscopy 112 (2012) 1
- [20] C. Oberdorfer, G. Schmitz, Microscopy and Microanalysis 17 (2011) 15
- [21] C. Oberdorfer, S. M. Eichl, G. Schmitz, Ultramicroscopy 128 (2013) 55
- [22] R. Gomer, Field Emission and Field Ionisation, Harvard University, Cambridge, 1961
- [23] G. Antczak, G. Ehrlich, Surface Science Report 62 (2007) 39
- [24] Y. Kobayashi, J. Takahashi, and K. Kawakami, Ultramicroscopy 111 (2011) 600
- [25] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, App. Phys. Lett. 76 (2000) 3127
- [26] T. T. Tsong, Progress in Surface Science 67 (2000) 235
- [27] T. T. Tsong, G. Kellogg, Phys. Rev. B 12, (1975) 1343
- [28] B. Gault, F. Danoix, K. Hoummadad, D. Mangelinck. H. Leitner, Ultramicroscopy 113 (2012) 182
- [29] M. D. Mulholland and D. N. Seidman, Microscopy and Microanalysis 17 (2011) 950
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

- [32] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J.Phys.:Condens.Matter* 21, 395502 (2009), <http://arxiv.org/abs/0906.2569>
- [33] We used the pseudopotentials Fe.pbe-nd-rrkjus.UPF and Cu.pbe-d-rrkjus.UPF from <http://www.quantum-espresso.org>
- [34] P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [35] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 51888 (1976)
- [36] M. K. Miller and G.D.W. Smith, *Atom Probe microanalysis: Principles and application to materials problems*, Published by Materials Research Society, (1989)
- [37] N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, M. Otani, *Phys. Rev. Lett.* 109, (2012) 266101

電力中央研究所報告

〔不許複製〕

編集・発行人 一般財団法人 電力中央研究所
材料科学研究所長
神奈川県横須賀市長坂2-6-1
電話 046(856) 2121 (代)
e-mail msrl-rr-lm@criepi.denken.or.jp

発行・著作・公開 一般財団法人 電力中央研究所
東京都千代田区大手町1-6-1
電話 03 (3201) 6601 (代)

ISBN978-4-7983-1607-9

