

LECTURE NOTE

Atom-probe FIM の原理と応用

桜井 利夫・橋詰 富博・神保 明子

東京大学物性研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1985 年 2 月 28 日 受理)

Atom-probe Field Ion Microscopy: Principle and Applications

Toshio SAKURAI, Tomihiro HASHIZUME and Akiko JIMBO

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received February 28, 1985)

A newly built focusing-type time-of-flight atom-probe is capable of (1) achieving 100% detection efficiency and (2) performing mass analyses under truly ultra-high vacuum conditions ($\sim 10^{-11}$ Torr). The details of the instrumentation and its performance are presented.

As for its applications into materials science, we discuss the following topics: (1) surface and grain boundary segregation of binary alloys, (2) metal-semiconductor interfaces and (3) metastable phases of Al-Ag alloys.

1. 緒 言

表面、界面を調べる手段として、ここ 20 余年の間に多くの手法が開発されてきたが、表面構造の直接観察が真に原子レベルでの分解能のできる顕微鏡は FIM (field Ion Microscope) のみといってよい¹⁾。更に、原子レベルでの微細化学分析を行なう手段として、アトム・プローブは未だにそのユニークな地位を保っている²⁾。ここでは、FIM、アトム・プローブの原理について簡単に解説し、最近、特に注目されている応用例を示す。

2. FIM

2.1 FIM の原理

1951 年、Müller により開発された FIM は、高い電場下の金属表面での希ガスのイオン化という現象 (電界イオン化) にその基礎をおいている。サンプルは、数百~千 Å 程度の曲率半径を持つ針状のチップである。チップを原子スケールまで拡大すると Fig. 1 のようになる。このチップに高い電界をかけ、少量 ($\sim 10^{-4}$ Torr) の希ガス (W のチップの場合は通常 He ガス) を導入すると、電場がローカルに高いキンクサイト近傍で He が He^+ としてイオン化する。これを電界イオン化 (field

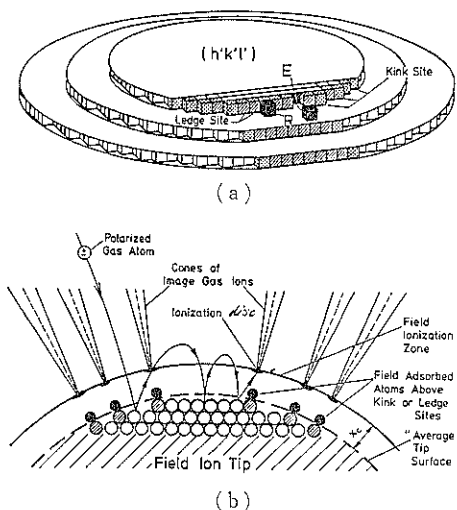


Fig. 1 a : Three successive layers ($h' k' l'$) of a field-ion tip. The top layer shows ledge-site and kink-site atoms (E, R) in low coordination sites.

b : Principle of image formation, only the hatched atoms are imaged.

ionization) と呼ぶ。この原理を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は横軸に表面からの距離、縦軸にエネルギーをとって

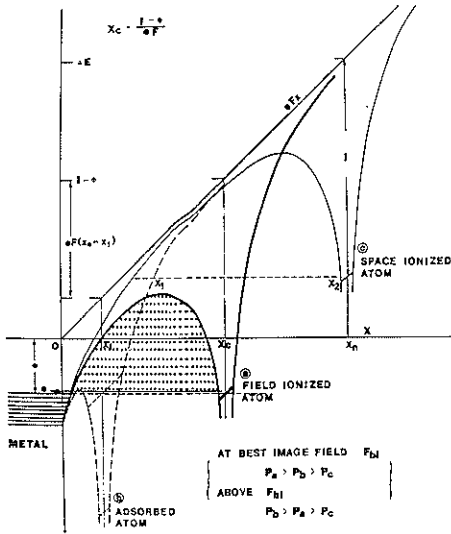


Fig. 2 Principle of field ionization.

a : field ionized atom which is at the critical distance. b : adsorbed atom. c : space-ionized atom.

ある。He の基底状態のエネルギーと金属のフェルミレベルの位置が一致する (a) の位置において、He の基底状態の電子が金属へトンネリングを起こすためのバリアーが最低となるため、この距離 x_c (critical distance) で $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$ となる確率が最も高い。イオン化された稀ガスイオンは、電場に垂直方向に加速され、スクリーン上に輝点となってアトム像を形成する。

FIM の像の拡大率は、 $\bar{M} = R/r_t \cdot \beta'$ で表われ、通常数百万倍にも及ぶ。R はチップとスクリーンの距離、 r_t はチップの平均曲率半径、 β' はチップが完全に球面

状になっていないことによる補正項である。

FIM の分解能 δ は、Heisenberg の不確定性の効果 δ_u 、熱的ゆらぎ δ_t 、及び電界イオン化の起こる位置の拡がり (ionization disk) δ_0 によって決まり、適当な近似で

$$\delta = \delta_0 + \delta_u + \delta_t$$

$$= \delta_0 + \left\{ \Delta \left(\frac{\beta^2 r_t h^2}{2 k l M F_0} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{\beta^2 r_t k_B T}{k l F_0} \right)^{1/2} \right\}$$

と表わされる。ここで F_0 は電界強度、M はガスの質量、 r_t はチップの半径、T はイオン化の際のガスの温度、 β はイメージの圧縮パラメーター、 k はチップの形状のパラメーターである。通常の実験条件は、 δ_t を小さくするために、 $T = 20 \text{ K} \sim 80 \text{ K}$ としている。 $T = 20 \text{ K}$ 、 $r_t = 300 \text{ \AA}$ 、 $F = 4.5 \text{ V/\AA}$ 、 $\beta = 1.5$ 、 $k = 2.95$ とすると $\delta = 3.7 \text{ \AA}$ となる。分解能を表面でのイオン化の位置のゆらぎ δ_0 を小さくすることにより更に上げようとする試みが Sakurai らによって提案されている。

2.2 FIM の応用

これまでに FIM を用いて研究されているものとして、金属結晶の格子欠陥 (点欠陥、線欠陥、照射損傷など) の観察^{1,3,4)}、結晶粒界の観察と構造解明⁵⁾、合金の種々の現象の観察、たとえば合金の相分離の初期過程すなわち G.P. ゾーン、中間相の観察、構造解明、order-disorder 転移の過程の研究⁴⁾、表面拡散^{5,6)}、表面原子再構成の観察⁷⁾ などがある。近年、金属結晶のみでなく、半導体⁸⁾、アモルファス⁹⁾ などもイメージングに成功し、研究対象となりつつある。ここでは、まずレーザー照射による結晶粒界の生成の例¹⁰⁾を示す。FIM は、拡大率、分解能の点で他のいずれの方法にも勝るため、結晶粒界の構造を原子レベルでとらえるのに有効である

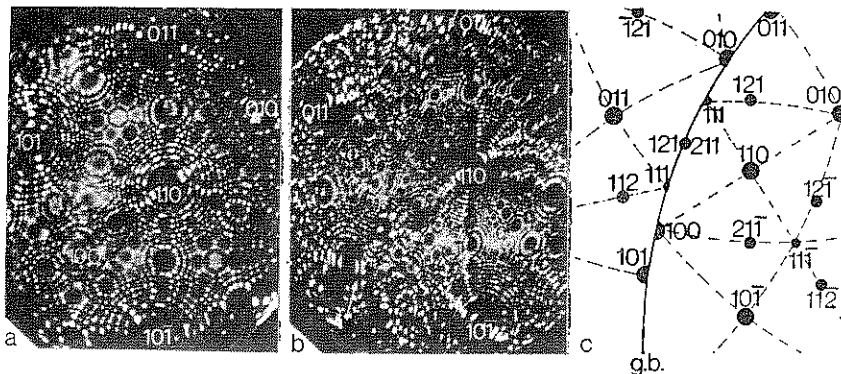


Fig. 3 In-situ formation of a grain boundary in a field ion microscope using a laser. a : A micrograph of clean tungsten prior to laser irradiation taken at $V_{tip} = 5.35 \text{ kV}$. b : a grain boundary = 3 with a rotation of 71° around the $[110]$ axis was created by laser irradiation. The micrograph was taken at $V_{tip} = 7.877 \text{ kV}$ upon field evaporation at 8.695 kV . c : stereographic map of micrograph (b).

が、観察している領域が数百 Å と非常に狭いことから、結晶粒界をイメージングされるチップの先端部分にとらえることは通常極めてまれである。したがってこれまで数十、数百にひとつ偶然発見される結晶粒界を FIM による研究の対象とせざるをえなかった。この点を克服するために、in-situ での結晶粒界の生成を試みたのが Fig. 3 である。W の清浄表面(a)に Nd-YAG レーザ照射すると、矢印に沿って粒界が生じている(b)。ここに生成された結晶粒界は結晶学的には、CSL モデル (coincidence site lattice model) で安定といわれる $\Sigma=3$, [110] 軸まわりに 71° 回転した構造をもつ(c)。このように結晶粒界のイメージングが容易になることは、粒界の構造の解明のみならず、アトム・プローブによる粒界偏析の研究に飛躍的な発展をもたらし、粒界偏析によるぜい性破壊など、材料科学の分野に多大な貢献をなすと考えられる。

3. アトム・プローブ

アトム・プローブ FIM は、1967 年 Müller により開発されたもので、電界蒸発という現象を巧みに利用して、試料表面から蒸発したひとつひとつのイオンの質量分析を行ない、イオン種の同定を行なうものである。まず、その基礎となる電界蒸発の機構について説明する。

3.1 電界蒸発¹¹⁾

高電界下において試料の構成原子が蒸発する電界蒸発は、通常の活性化過程で電界により障壁が下がってイオン化するのが主であり、トンネリングによりイオン化する確率は、非常に低温の場合以外は小さいと考えられる。したがって電界蒸発速度 K は、

$$K(F, T) = \nu \exp[-Q(F)/k_B T]$$

と表わされる。ここで F は電界、 T は温度、 Q は活性化エネルギー、 ν は frequency factor である。この活

Table 1 Evaporation fields of various elements. The evaporation fields of the charge state energetically favoured are underlined.

Species	Atomic radius (pm)	Predicted evaporation fields			Observed evaporation field
		$F_e(+1)$ (Vnm ⁻¹)	$F_e(+2)$ (Vnm ⁻¹)	$F_e(+3)$ (Vnm ⁻¹)	Value (Vnm ⁻¹)
W	137	102	57	52	57
Ta	143	96	48	44	43
Re	137	82	45	49	45
Ir	135.5	80	44	50	46
Hf	156.5	67	39	43	40
Mo	136	65	41	51	43
Pt	139	63	45	53	44
Ru	132.5	62	41	54	42
Au	144	53	54	66	35
Si	117.5	50	34	49	10
As	125	17	53	65	10
Rh	134.5	49	41	60	41
Co	125	43	37	63	35
Fe	124	42	33	54	34
Ti	144.5	41	26	43	25
Ni	124.5	35	36	65	35
Ge	122.5	35	29	58	20
La	186.5	34	19	24	—
Cu	128	30	43	77	24
Cr	125	27	29	51	—
Sn	140	26	23	46	21
Ag	144.5	24	45	72	20
Al	143	19	35	50	27
Ga	135	15	39	59	15

性化エネルギー $Q(F)$ については、2つのモデルがあり、それぞれ image hump model¹²⁾、charge exchange model¹³⁾ と呼ばれる。

3.1.1 image hump model

このモデルは Müller により提案された。 $Q(F)$ は、

$Q(F) = Q_0 - (\Delta E + 1/2\Gamma) - (n^2 e^3 F)^{1/2} + 1/2(\alpha_a - \alpha_i) F^2$ と表わされ、蒸発電界 F_c は $Q(F_c) = 0$ より求まる。 Q_0 は電界に無関係な項で

$$Q_0 = A + I_n - n\phi$$

ここで A は昇華エネルギー、 I_n は原子のイオン化エネルギー、 ϕ は金属の仕事関数、 n はイオンの価数、 $1/2(\alpha_a - \alpha_i) F^2$ は原子、イオンの分極エネルギーの寄与、 ΔE は表面付近でイオン化が起きることによるイオン化エネルギーのシフト (bending)、 $1/2\Gamma$ はその広がりである。この方法により求められた蒸発電界は実測値と大きくは違わない (Table 1)。

3.1.2 charge exchange model

このモデルは Gomer により提案され、Gomer と Swanson により定式化されたもので、電界蒸発を中性の $M+A$ の状態から電荷が移動した $M^+ + A^+$ の状態

への遷移と考える方法である (ここに M は金属表面、 A は蒸発する原子を表わす)。Fig. 4 に電界蒸発の機構の模式図を示した。 $Q(F)$ は、

$$Q(F) = I_n + A - n\phi - (\Delta E + 1/2\Gamma) - neFx_c + 1/2(\alpha_a - \alpha_i) F^2 + U_{rep}(x_c) - n^2 e^2 / 4(x_c + \lambda)$$

と書ける。ここで $U_{rep} - n^2 e^2 / 4(x_c + \lambda)$ はイオンとの相互作用エネルギー、 λ はスクリーニング長を表わす。 x_c は $U_i(F, x_c) = U_a(F, x_c)$ より求まる。

3.1.3 電界蒸発の実測

蒸発電界は、金属の場合、ほぼ $1 \sim 5 \text{ V/\AA}$ であり、硬い金属ほど高い。この蒸発電界が、アトム・プローブの測定の難易に影響するが、正確な蒸発電界を決めることは容易ではない。なぜなら試料表面での電界分布は一樣でなく、結晶面、また各サイドで異なるからである。最近では Sakurai と Müller により、磁界型アトム・プローブを用いて測定された電界強度¹⁴⁾を基準とすることが多い。蒸発電界は、温度のみならず、吸着ガスにより、大きな影響をうけることが知られている。He, Ne などの希ガス、 H_2 ガスでも蒸発電界の低下及びスムーズな蒸発が起こることが報告されている^{15, 16)}。蒸発電界を下げることは、試料の破断を防ぐための有力な方法であるため、アトム・プローブ分析の際にガスを導入することはよく用いられる方法である。この電界吸着によるガスは、アトム・プローブ分析の場合に原子の希ガス化合物、水素化合物として検出される結果となる。西川らによる実験では、化学吸着の場合には、多くが解離して電界蒸発し、物理吸着の場合には、化合物として蒸発しやすいとされ¹⁶⁾、最近理論的にも裏づけられている¹⁷⁾。

電界蒸発の理論計算から予測されるイオンの価数は、 $n=1$ 又は $n=2$ である。磁界型アトム・プローブ (後述) ではこれに一致した結果が得られるが、一般に用いられている飛行時間型 (ToF) アトム・プローブでは価数のもっと高いもの、たとえば W では $n=3(W^{3+})$ 、 $n=4(W^{4+})$ などのイオンが主として検出されている。これを説明するには、電界蒸発したイオンが表面近傍の電場の高い領域を通過する途上で電子をトンネリングにより金属に与え、自らはより価数の高いイオンに変化するという post ionization (PI) の機構^{18, 19)}を考えなければならない。このように、FIM の初期の段階から知られ広く用いられてきた電界蒸発の機構についても、アトム・プローブの出現により、基礎的事実がかなり理解されてきた。次項ではアトム・プローブの原理から説明する。

3.2 ToF (time-of-flight) アトム・プローブの原理

ToF アトム・プローブの原理は、3.1 で述べた電界蒸発を電圧パルスによりトリガーして、飛び出したイオンの検出器までの飛行時間を測定することにより、その

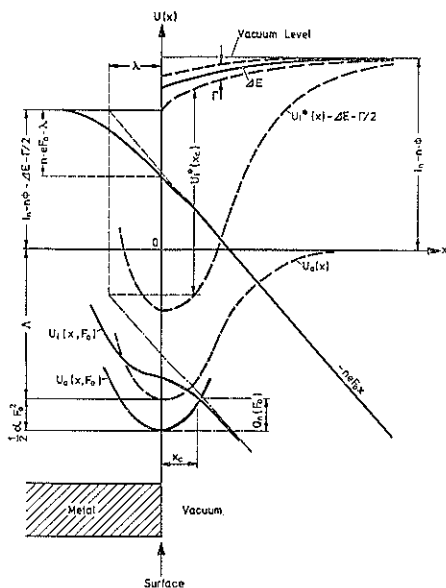


Fig. 4 Principle of field evaporation based on a charge exchange model. Potential curve of a neutral state (U_a) is not affected much by an electric field. However ionic potential curve (U_i) is shifted downward by the amount of $neFx$ and thus intersects with the neutral potential curve at x_c . The activation energy Q_n is given in the figure as an energy difference between $U_i(x_c)$ and the ground state energy of an electron in the neutral atom.

イオンの質量と電荷の比を決定しようとするものである。イオンの M と電荷 n の比は

$$M/n = \frac{2e}{l^2} (V_0 + \alpha V_p) (t + \delta)^2$$

と与えられる。ここで V_0 は DC 電圧, V_p はパルス電圧, δ は検出の遅れ, αV_p はパルスの有効電圧, l は試料から検出器までの距離, t は飛行時間を表わす。一般にチャンネルプレート又はスクリーンにプローブ・ホールと呼ばれる穴がけられており, この中を通過したイオンのみが検出器にかかるようになっているので, 試料の分析したい領域を選ぶことができる。

3.3 アトム・プローブの装置

アトム・プローブは FIM の部分 (外部からチップを回転できるようになっている), ドリフトチューブ, 各イオンを検出する検出器, DC 電圧の電源, ~ 1 ナノ秒の長さの高電圧パルスを発生するパルサー, イオンの飛行時間を測定する時間測定器 (これは初期の頃オシロスコープ, 近年は電気時計によるタイマーが主流である) から構成される。

眼でみた原子のひとつひとつの質量を分析しようとする画期的なアイディアを具体化しようとして初めて開発されて所期の目的を達成したアトム・プローブは Mul-

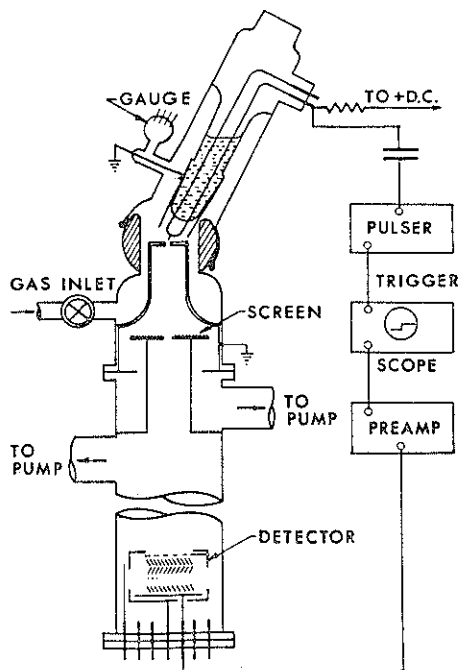


Fig. 5. Schematic of the first atom-probe apparatus made of pyrex glass, designed by E. W. Müller. The flight path was 100 cm and a dynode array detector was used for signal detection.

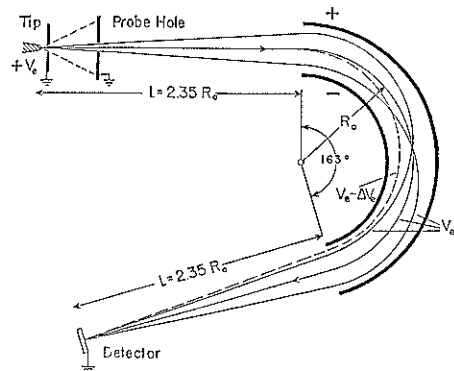


Fig. 6 Principle of focusing of the ion beam by a 163° Poschenrieder electrostatic lens. A slower ion is deflected more inside the lens to take a shorter path.

ler らによるガラス製のものである (Fig. 5)。この装置はチップを液体窒素で冷却するようになっており, ガラスのグリースジョイントを用いることにより, チップの方向を変える事ができる。検出器としては dynode array を用いており, イオンの飛行距離は 1,000 mm である。アトム・プローブの装置にも種々改良が加えられ, 現在では非常に高性能のものが開発されている。まずドリフト・チューブの所に deflector が設けられ, DC field により電界蒸発するガスイオンなどによるランダムなシグナルを除き, 正しく $V_e = V_{dc} + V_p$ のエネルギーを持つイオンのみが検出器に到達するような装置が考案された。このようにイオンの飛行軌跡が直線なのは直線型アトム・プローブと呼ばれ現在も広く用いられている。これに対して近年マス・スペクトルの質量分解能を上げ, ノイズを減少させるために 90°, 163° の静電レンズ (Fig. 6) が導入されている。電界蒸発の際に, energy deficit を持つイオン, すなわちエネルギーが $(neV_e) = ne(V_{dc} + \alpha V_p)$ より小さいイオンも存在するため, マス・スペクトルはすそをひいて broad になる。レンズに + 電圧 (V_+) と - 電圧 (V_-) の deflection voltage をかけることにより energy deficit のあるイオンも補正して収束させ, 分解能を上げることができる。これにより, エネルギー deficit, パルス波形の乱れによる問題が除かれるようになった。直線型 ToF アトム・プローブと, エネルギー収束型 ToF アトム・プローブのスペクトルの分解能を比較したものが Fig. 7 である。エネルギー収束型 ToF アトム・プローブで測定した結果のヒストグラム (b) は, P も Ga もシャープなピークになっていて, 同定が容易であるが, 直線型 (a) では, かなり大きな分布になって, 単一同位元素の P までは 2 本のピークに見え, 同定が難しい。

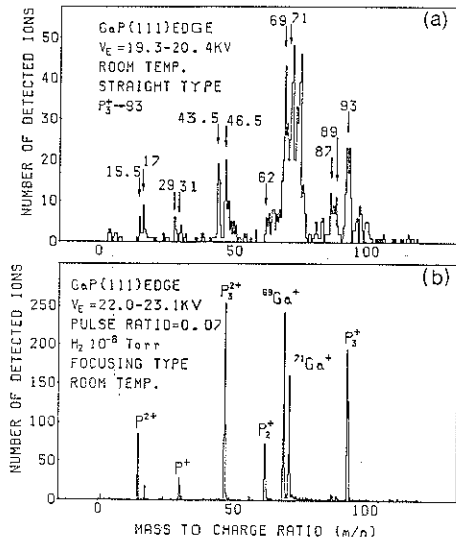


Fig. 7 Mass histograms of GaP obtained in the straight-type mode (a) and the focusing-type mode (b).

現在の所、世界で最も高い性能を得ているのは、エネルギー収束型 ToF アトム・プローブでは Sakurai らにより最近完成された装置²⁰⁾であり、 $\Delta M/M \sim 1/2,000$ で

ある (Fig. 8)。この装置の特徴としては補助チェンバーが設けられ、その中に設けられたシェブロン・チャンネル・プレートを用いて、プローブ・ホールの中をイメージングできる点が上げられる。これを使って補助チェンバー内で見たプローブ・ホール内のイメージがどのように静電レンズで収束されるかを正確に見る事ができ、これを示したのが Fig. 9 である。Fig. 9 は、電界イオン化した He イオンのイメージで、a は補助チェンバーのイメージ、b ~ f が検出器で観測したイメージで、d では、イオンビームが $1\text{ mm}\phi$ 以下に収束していることがわかる。

対象として選んだひとつひとつの原子の化学分析に最も重要なファクターは検出効率であることはいうまでもない。しかし従来、検出器として用いられているチャンネル・プレートの場合、それ自体の検出有効面積が $\sim 50\%$ しかなく検出効率が低かった。しかし、Sakurai らの装置では、イオンビームの極めて優れた収束性をうまく利用して、検出器として検出効率の高いチャンネルドロン (検出器部分 $6\text{ mm}\phi$) を用い (Fig. 10) 検出効率 100% を達成した²¹⁾。通常のチャンネル・プレートの正確な検出率は、Sakurai らの詳細な実験により 60% 以下と決められた²²⁾。

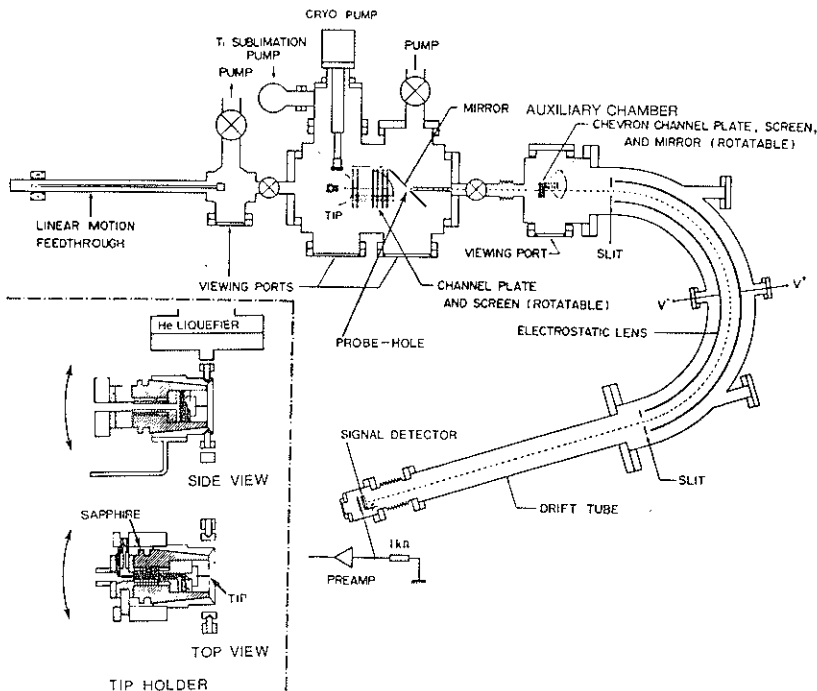


Fig. 8 High-performance time-of-flight atom-probe with a Poschenrieder electrostatic lens at the Institute for Solid State Physics.

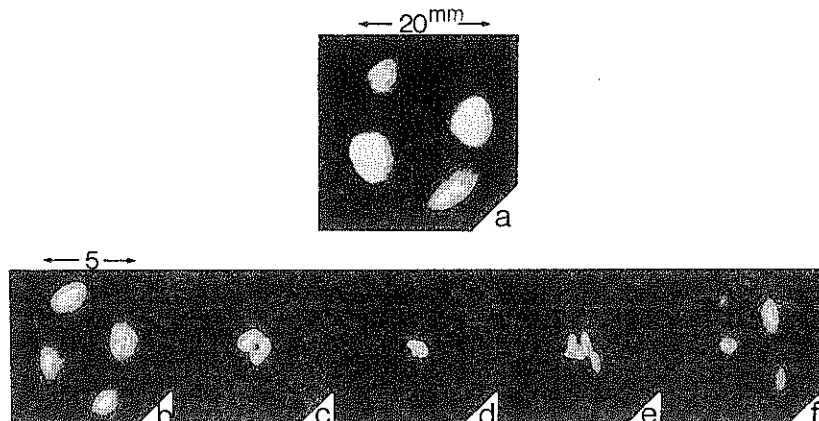


Fig. 9 FI micrographs of the surface area covered within the probe-hole. a : taken at the auxiliary chamber in front of the focusing lens. b-f : at the detector chamber under slightly different focusing conditions. (d) is under the best focusing condition. The beam is focused into a small spot of 1 mm diameter.

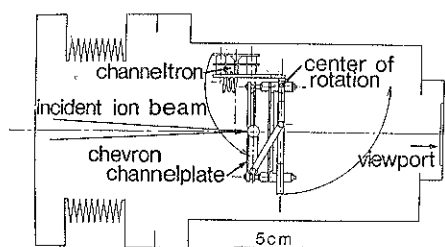


Fig. 10 Schematic of the detection chamber which houses both the channelplate and channeltron as an anion detector. Both detectors are mounted on a single station and either of them can be brought into the beam position by a simple flip-flop motion.

高電圧パルスによる種々の問題点の解消のために、パルス・レーザー・アトム・プローブが開発された。これは電界蒸発のかわりに、DC 電圧をかけたチップにパルス・レーザーをあてることにより、熱的に原子を蒸発させるものである。ただし、蒸発プロセスの違いから得られるイオン種が、パルス電圧による場合とは異なることも指摘されており、現在比較検討を行なっている段階である。パルス・レーザー・アトム・プローブは、半導体などの電界の侵入のある試料のような場合には、特に有効と考えられ、今後開発が進むと思われる。

アトム・プローブとしては、ToF アトム・プローブと今一つ磁界型 (magnetic sector; MS) アトム・プローブがある。これは、Müller らにより 1973 年に開発されたもの²³⁾で、イオンの運動量の収束に magnetic sector lens を、検出器としては、シェブロン・チャンネルプ

レート・スクリーンを用い、検出器にイメージされたイオンの位置及び輝度を写真から測定し、イオンの質量及び個数を求めるものである。磁界型アトム・プローブの場合、短いパルスの必要がないことから、パルスの波型、立ち上がり時間、アフターパルス、エネルギー deficit などによる問題がなく分解能のよいこと及び定常状態の現象の分析ができるなどが大きな利点である。したがって ToF 型と磁界型の相補的な利用は、アトム・プローブ FIM による研究に大きな成果を期待できる。

電界蒸発した原子をプローブ・ホールを通さず、その全体像としてシェブロン・チャンネルプレートで検出し、イオン種の空間的分布をみようとするものが、イメージング・アトム・プローブである²⁴⁾。チップに電圧パルスをつけた瞬間からチャンネルプレートまでのあるイオン種の飛行時間に合わせて、検出器にパルス電圧をかけ同期させるようにすると、一定のイオン種の元素だけが検出器にかかりその空間分布がイメージングされる。この方法を用いると、ある種の原子の空間的分布が簡単にわかるという特徴がある。ただし、分解能の点では前述の二つのアトム・プローブに比して劣る。

4. アトム・プローブを用いた応用実験

4.1 表面偏析・粒界偏析の研究

金属の表面、粒界での組成が、固体中のそれからずれていることは、古くから知られており、偏析 (表面偏析、粒界偏析など) と呼ばれている。これは腐蝕、酸化、脆性など固体の化学的、機械的性質と密接に関連している、大変重要な研究分野である。Cu-Ni 合金の表面偏

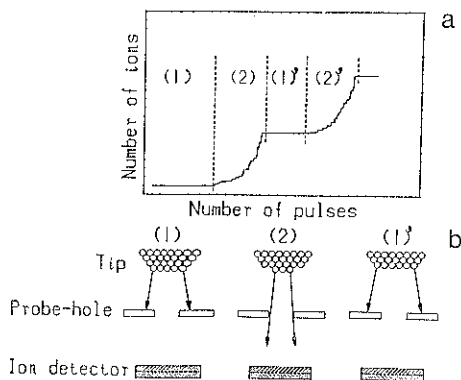


Fig. 11 A unique feature of layer-by-layer field evaporation is explained schematically. Ions are only detected when the size of the topmost layer is equal to or smaller than the size of the probe-hole (2). Thus the information of individual layers is contained within a single step and separated clearly from adjacent layers.

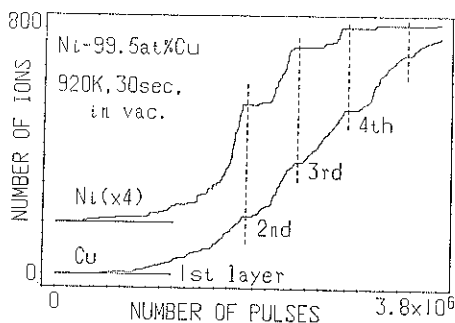


Fig. 12 Detected signals (Cu and Ni) are plotted sequentially against cumulative number of trigger pulses in the case of a Ni-99.5 at % Cu alloy upon annealing at 920 K for 30 sec in vacuum.

析については、触媒活性などともからんで^{25,26)}、数多くの実験データがある。これまで、表面偏析現象は、主として AES, XPS を用いて調べられてきた。これらのデータは、Cu, Ni のどのような組成比においても表面には Cu が偏析するという傾向を示している²⁷⁾。この系について、Sakurai らは、アトム・プローブを用いて表面組成のアニーリングによる変化を広い組成領域で調べた^{28,29)}。アトム・プローブの特徴的な点は、一層ごとの合金組成が、何の未知パラメータも入れることなく、実験的に求めることができることにある。表面原子の電界蒸発は、電界の高いキンクサイトから起こる。すなわち原子層の端から起こるので、プローブ・ホールに対してその原子層が大きければ、蒸発した原子は、プロ

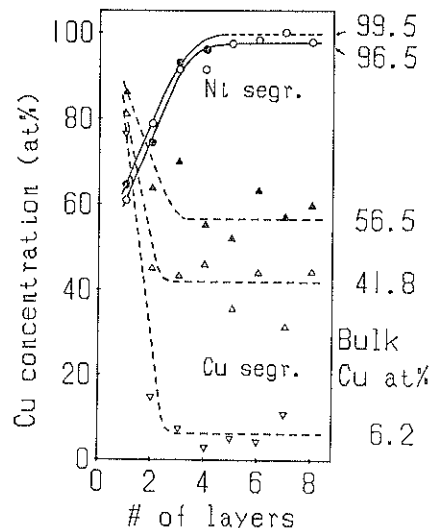


Fig. 13 Cu concentration at the surface upon annealing of several Ni-Cu alloys (99.5, 96.5, 56.5, 41.8, 6.2 at % Cu). In the case of Cu segregation, oscillatory behavior in Cu concentration was observed.

ブ・ホールの中に入らないため、検出されない (Fig. 11 (1))。その原子層の大きさが、プローブ・ホールと同じになって初めて、検出される (Fig. 11(2))。したがってそれぞれの原子層ごとに、イオンが検出されない領域ができ、各層の情報を完全に分離することができる (layer-by-layer) (Fig. 11 (a))。Fig. 12 は Ni-99.5 at % Cu の layer-by-layer の電界蒸発の様子である。横軸に、印加したパルス数、縦軸に検出した原子数をプロットしてある。このプロットから、表面第何層目の組成というように一層ごとの Cu 濃度が求められる。数種の、組成の異なる Cu-Ni 合金について、アニール後の表面 8 層目までの Cu 濃度をプロットしたものが、Fig. 13 である。表面では、Ni が溶質の場合は Ni, Cu が溶質の場合は Cu が偏析しており、バルクの組成とはかなり異なっていることがわかる。Cu-Ni の全組成領域にわたってこの表面第 1 層目の Cu 濃度を、バルク Cu 濃度に対しプロットすると Fig. 14 のようになる。この図では、他の測定方法によるデータと合わせてプロットしてある。Fig. 14 からわかるように、Cu-Ni 合金の場合は、クロスオーバーがあり、Cu, Ni 共に溶質 (solute) の表面偏析が起こっている領域があることがわかる。従来の実験データでは示されなかったこの solute segregation の現象は、単純な bond breaking theory などでは説明しきれないものであり、バルク中での miscibility gap の存在などを考慮に入れた新しい計算が必要と考えられる。また、Fig. 14 に示されているよ

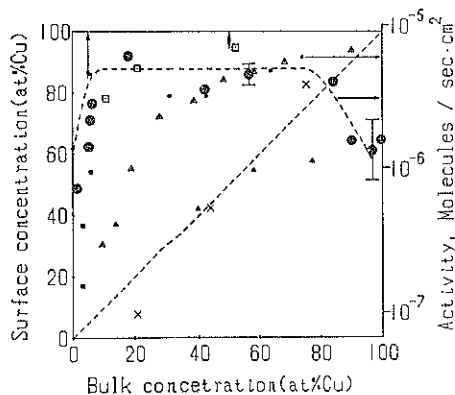


Fig. 14 Cu concentration at the surface layer as a function of bulk Cu concentration determined by various workers. Also plotted are the catalytic activity of cyclohexane dehydrogenation against bulk Cu composition by Sinfelt et al. (---), $\bullet$: present data, $\blacktriangle$: AES by Watanabe et al., $\triangle$: AES by Takasu et al., $\square$: LEIS by Brongersma et al., $\blacksquare$: atom-probe by Ng et al., $\times$: AES by Quinto et al., $\uparrow$: AES/XPS by Webber et al.

うに、Cuの偏析の場合偏析層は表面第1層に限られているがそれ以下の数層にわたりCu濃度の振動構造が見られる。これに対し、Niの偏析の場合には、偏析は第4層近くにまで及ぶが、濃度のゆらぎがないという相違は注目値する。

アトム・プローブは表面だけでなく、粒界の分析にも偉力を発揮する。現段階では、粒界割れを起こして露出した表面をAESで調べる方法が主流であるが、これは粒界偏析が粒界割れを誘起することが必要となり、すべての場合には応用できない。これに対し、アトム・プローブでは粒界の位置にプローブ・ホールを合わせることにより、その組成を非破壊的に分析することができる。Fe-0.4% P合金の場合はPが粒界に強く偏析することがSakuraiらにより示された³⁰⁾。すなわち200°Cでアニールすると粒界に~40%のPが検出された。Pと同時にTiも共偏析し、アニール温度を上げることによりこれらは抑えられる (Fig. 15)。これに対し、CやMnはアニール温度が上がると偏析量も上がるというPやTiとは逆の傾向が見出された。これは準安定相として存在する (Fe, Mn)₃Cの再溶解によると考えられる。

4.2 半導体-金属界面の研究

最近、工業的に最も興味を持たれているテーマのひとつである半導体-金属界面についての研究も、アトム・プローブの特徴を生かし生る分野のひとつである。半導体-金属界面については、これまで主としてXPS, AES,

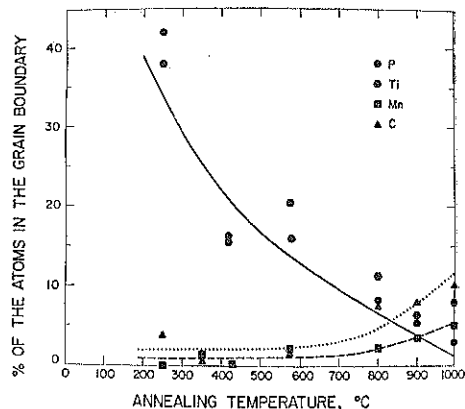


Fig. 15 Segregation of various elements to the grain boundary is plotted as function of the annealing temperature.

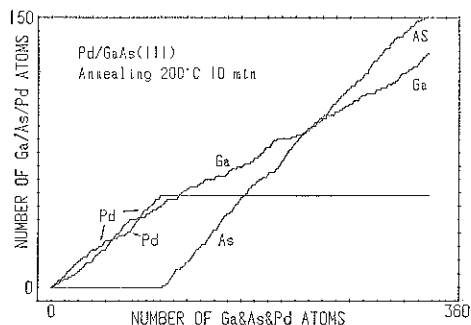


Fig. 16 Atom-probe analysis of Pd/GaAs (111) interface upon annealing at 740 K for 10 min. The surface consists of PdGa layer without any As present.

ISSなどの方法を用いて調べられてきた。しかし、いずれの方法も一原子層までの精度は欠き、界面の詳細については、未だ研究段階である。ここではⅢ-V化合物半導体のひとつであるGaAsと各種金属の界面の研究結果について述べる。GaAsに蒸着する金属の種類により、その反応性、生成物は大きく異なる。ここではPd, Ti, Ni, Alの例についてまず述べる。

まずGaAsにTiを蒸着した場合、アニール温度を1130 Kまで上げると初めて、GaAsとTiの完全な混合が見られ、その組成はGa:As:Ti $\approx$ 1:1:1となる。Niの場合、アニール温度を670 K以上に上げると島の形成が起こる。島の厚さは蒸着膜の厚さの4~10倍にも及びNi₃(GaAs)という組成の化合物が形成されることがわかった。

更に反応性の高いPdの場合、50 KからPdの内部拡散が起こり、470 K程度でPdGaが安定相として形成される。Fig. 16に、470 Kでアニールした場合の

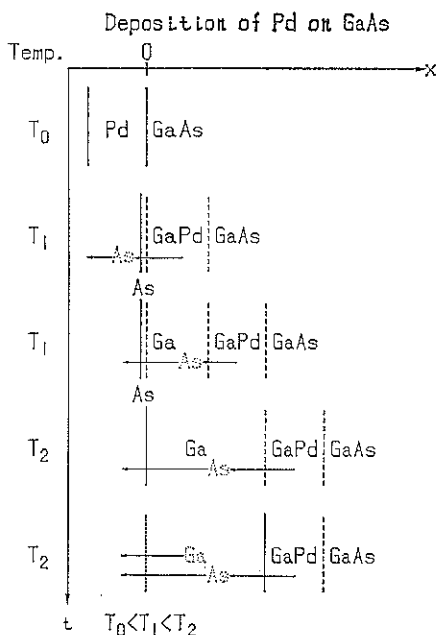


Fig. 17 Schematic diagram of reaction of Pd on GaAs (111) surface. The reaction is essentially two parts. (1) interdiffusion of Pd by substituting As and (2) thermal desorption of As from the surface.

depth profile を示した。PdGa と下地の GaAs との境界は非常にシャープになっている。これ以上の高温では、安定な PdGa ができる傾向にあるが、アニーリングの時間を長くすると、表面はほとんど Ga のみの層となり、その下層が PdGa となる。界面反応のメカニズムとして、Pd が As と置換しながら内部拡散を起こすということが考えられる (Fig. 17)。この場合、Pd と置換して表面に残った As は、Ga との結合が切れており、蒸気圧が高いため、ほとんど蒸発してしまうと考えられる。Ga は、As に比べると蒸気圧が低いため、長時間のアニーリングでは表面が Ga だけの層となることが説明される。この仮説は、多くの場合、表面第 1 層にわずかではあるが As が検出されることから裏づけられる。

Al の場合は、Pd の場合とは逆に、Al と Ga の置換反応により、界面には AlAs という化合物が形成される³¹⁾。この反応は、Si をドーピングした GaAs の場合には 300 K 以上で起こるが、Zn をドーピングした GaAs の場合には 200 K で起こる。これはドーパントによる界面反応の促進のひとつの例と考えられる。

最後に、2 種の金属を GaAs 上に蒸着後、アニールした場合の界面組成について少々触れる。GaAs に Ti

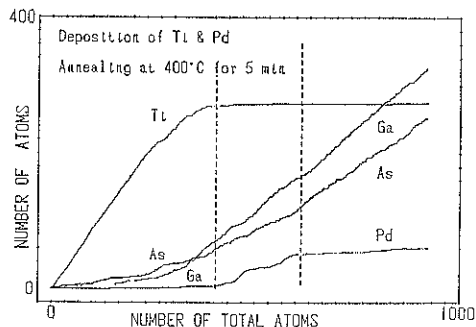


Fig. 18 Depth profile of GaAs surface after deposition of Ti and Pd followed by annealing at 670 K for 5 min.

と Pd を蒸着した場合、Ti, Pd あるいは Pd, Ti いずれの順に蒸着しても、表面層は Ti となる。Fig. 18 は、Ti, Pd の順で蒸着した後、670 K でアニールした場合である。この図から、Pd が As と置換しながら内部へ拡散し、表面に残った As が Ti にトラップされていることがわかる。

このような半導体-金属界面の極微小領域の原子レベルでのミクロな分析は、アトム・プローブならではのものといえ、今後実用面に対して遅れている基礎データの集積が行なわれているものと期待される。

4.3 Al-Ag 合金の準安定相の研究

Al-Ag 合金は、その時効析出の過程で、条件により異なるいくつかの準安定相を形成することが中性子小角散乱などの実験から示されている³²⁾。アトム・プローブを用いるとこの準安定相の組成及び構造をパラメータの仮定なしに、直接的に求めることができる。Al-5.7% atAg を 140°C で 1000 分時効した際できる η という G.P. ゾーンは、FI イメージでは球状で^{33,34)}、アトム・プローブにより Ag 濃度を一層ごとに分析すると、4 層毎の周期性が存在し、オーダリングしている可能性が示された。これに対し 190°C の時効条件では球状の ε という G.P. ゾーンと板状の γ' 相が観測された。 γ' 相を $\langle 111 \rangle$ 方向にアトム・プローブで分析すると、Ag 濃度は 31~33 at % であるが、マトリックスとの境界では約 50% に増加しており、Ag が偏析していることがわかった³³⁾。

5. 結 語

表面の構造と組成の情報を微視的スケールで同時に得ることのできるユニークな分析装置 atom-probe について、その原理を簡単に述べ、最新の装置である物性研究所の focusing-type ToF atom-probe を例として詳しく

説明した。最近の研究例として表面偏析，半導体-金属界面の微細分析の話題を紹介し，この手法と特徴を明らかにしたつもりである。

文 献

- 1) E. W. Muller and T. T. Tsong: "Field Ion Microscopy: principles and applications", Elsevier Publishing Co., New York, London, Amsterdam (1969).
- 2) E. W. Muller, J. A. Panitz and S. B. McLane: Rev. Sci. Instrum. **39**, 83 (1968).
- 3) J. J. Hren, D. N. Seidman: Surf. Sci. **26**, 61 (1971).
- 4) R. Wagner: Field Ion Microscopy in Materials Science, Crystals **6**, Springer-Verlag, (1982).
- 5) T. Sakata and S. Nakamura: Surf. Sci. **51**, 313 (1975).
- 6) W. R. Graham and G. Ehrlich: Phys. Rev. Lett. **31**, 1407 (1973).
- 7) R. T. Tung, W. R. Graham and A. J. Melmed: Surf. Sci. **115**, 576 (1982).
- 8) T. Sakurai, T. Sakata and A. Jimbo: Japn. J. Appl. Phys. **22**, L775 (1983).
- 9) S. S. Brenner and R. Wagner: 22nd Intern. Field Emission Symp. Atlanta, (1975).
- 10) T. Sakurai, A. Jimbo and H. W. Pickering: 30th Intern. Field Emission Symposium, Philadelphia (1983).
- 11) A. Sakai: Field Evaporation, Oyo-Butsuri **53**, 183 (1984). (Japanese)
- 12) E. W. Muller: Phys. Rev. **102**, 618 (1956).
- 13) R. Gomer and L. W. Swanson: J. Chem. Phys. **38**, 1613 (1963).
- 14) T. Sakurai and E. W. Muller: Phys. Rev. Lett. **30**, 532 (1973).
- 15) O. Nishikawa, T. Yoshimura and M. Shibata: Surf. Sci. **124**, 440 (1983).
- 16) O. Nishikawa, T. Yoshimura and M. Shibata: Surf. Sci. **133**, 15 (1983).
- 17) N. Shima: unpublished.
- 18) R. Haydock and D. R. Kingham: Phys. Rev. Lett. **44**, 1520 (1980).
- 19) D. Kingham: Surf. Sci. **116**, 273 (1982).
- 20) T. Sakurai, A. Sakai, T. Hashizume and A. Jimbo: to be submitted to Rev. Sci. Instrum.
- 21) T. Sakurai, T. Hashizume and A. Jimbo: Appl. Phys. Lett. **44** 38 (1984).
- 22) T. Sakurai and T. Hashizume: Rev. Sci. Instrum. in press.
- 23) E. W. Muller and T. Sakurai: J. Vac. Sci. Technol. **11**, 878 (1974).
- 24) A. R. Waugh and M. J. Southon: Surf. Sci. **11**, 206 (1974).
- 25) Y. Takasu and H. Shimizu: J. Catalysis **29**, 479 (1973).
- 26) J. H. Sinfelt, J. L. Carter and D. J. C. Yates: J. Catalysis **24**, 283 (1972).
- 27) K. Watanabe, M. Hashibe and T. Yamashina: Surf. Sci. **61**, 483 (1976).
- 28) T. Sakurai, T. Hashizume, A. Jimbo, A. Sakai and S. Hyodo: Phys. Rev. Lett. **55**, 514 (1985).
- 29) Y. Kuk: Ph. D. thesis, The Pennsylvania State University, (1981).
- 30) T. Sakurai, Y. Kuk, A. K. Birchenall, H. W. Pickering and H. J. Grabke: Script. Met. **15**, 535 (1981).
- 31) O. Nishikawa, O. Kaneda, M. Shibata and E. Nomura: Phys. Rev. Lett. **53**, 252 (1984).
- 32) Neutron Scattering, Ed. by G. Kostorz, Academic Press, (1979).
- 33) T. Sakurai: unpublished.
- 34) K. Hono and K. Hirano: Script. Met. **18**, 945 (1984).