Osaka University Knowledge Archive

Title	アトムプローブFIMによる合金の微小領域の組成分析
Author(s)	山本, 雅彦
Citation	大阪大学低温センターだより. 1980, 32, p. 14-17
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3651
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

アトムプローブFIMによる合金の微小領域の組成分析

工学部　山　本　雅　彦（吹田 4441）

アトムプローブ電界イオン顕微鏡（Atom-Probe Field-Ion Microscope：APFIM)は，ＦＩＭと質量分析器を組み合せた装置である。ＦＩＭの機能をもっているから，単一原子が見える程度の高分解能像（ＦＩＭ像）を得ることが出来，電界蒸発することによって試料深さ方向に一原子層ずつ連続観察しながら質量分析が出来る。単一原子の質量分析も可能である。従って，金属材料学や表面科学の分野の研究をするには極めて有効な実験手段といえる。事実，近年これらの方面に利用されるようになって来ている。

現在，質量分析の方法により，飛行時間型，磁界偏向型，結像型があり，飛行時間型には直線型と静電偏向収束型がある。

著者が用いた飛行時間型アトムプローブを例にとろう。まず，電圧 V_0 を印加して通常のＦＩＭ像をスクリーンにうつし出す。次に分析したい像の部分をプローブ孔に合わせる。パルス電圧 V_P を印加し電界蒸発させると，n 価のイオンとなって蒸発し，$ne(V_0+V_P)$ の運動エネルギーを得るので

$$\frac{1}{2}Mv^2 = ne(V_0+V_P) \quad \cdots\cdots (1)$$

が成り立ち，飛行管部では

$$v = \left\{2ne(V_0+V_P)/M\right\}^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (2)$$

の等速で飛行し，検出部に達する。ここで，Mはイオンの質量，nは荷電数である。飛行距離を l，飛行時間を t とすると (M/n) は

$$M/n = 2e(V_0+V_P)t^2/l^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

で与えられる。式(2)から，V_0, V_P, t を測定すれば，イオンが何であるか決定できる。すなわち，表面原子の同定ができたことになる。

既に，微細析出物の組成分析，合金の変調構造，合金表面の偏析，粒界や界面の偏析，放射線照射損傷によって生じたボイドへの偏析，表面の酸化，マルテンサイト中の炭素の分析，極微量の不純物原子，金属中のガス原子の挙動，などが研究されている。

しかし，いずれの場合でも，組成分析した値そのままを真の組成分析値としており，実験条件を詳しく指定していない場合が多かった。いずれの実験装置についても言えることであるが，研究者が大して重大とも考えなかった実験パラメータが，後になって実験事実のくい違いを説明する上で重大な役割を果すことがしばしばみられる。

著者は，実験条件に対する依存性を先ず調べる必要があるのではないかと考え，以下のような種々のパラメータを選び，Pt_3Co規則合金の組成分析を行なった。Pt_3Co規則合金を選んだのは次の理由による。(a)，分解能が（1/300）程度でも，充分にPtとCoのスペクトラムが分解し，解析が容易であること，(b)，結晶構造がわかっており，各原子面の構造と組成が明らかであること，(c)，FIM試料チップの作成法が既に確立しており，APFIMに適した合金系であること，(d)，合金の結像機構について長い間論争が行なわれて来た歴史的な合金系であること，である。選んだ実験パラメータは，次の4つである。(a)，pulse fraction f（パルス電圧（V_P）の定常電圧（V_{DC}）に対する比），(b)，試料温度，(c)，結晶面，(d)，電界蒸発速度。

本誌の読者には試料温度に関することに興味を持たれる方も多いと思われるので，少し詳しく記しておく。真空ポンプにより，コールドフイガー内を低圧にする。圧力差を利用して液体ヘリウム（1年前米国では，液体ヘリウム1リットルが回収せずに3ドル，液体窒素1リットルが30セントであった）をコンテナからトランスファチューブを通して試料近くのコールドフインガー底部にふきつけ冷却し，そこから伝導により超高真空内（3.0×10^{-10}Torr以下）の試料を冷却した。試料の温度制御は真空ポンプによる引き方を加減することによった。FIM試料チップ自身の温度を測定することは不可能なので，試料に極めて近い試料支持部をplatinum resistance thermometer(PRT)により測定した。温度の保持精度は，例えば(111)面の60Kの場合，60±0.02度であった。

結果の一部を，図1と図2に示す。図1は(111) fundamental 面，図2は(200) superlattice面に対する結果である。fundamental 面では，いずれの原子面をとってもPt原子とCo原子の比が3：1の化学量論組成になっており，superlat-

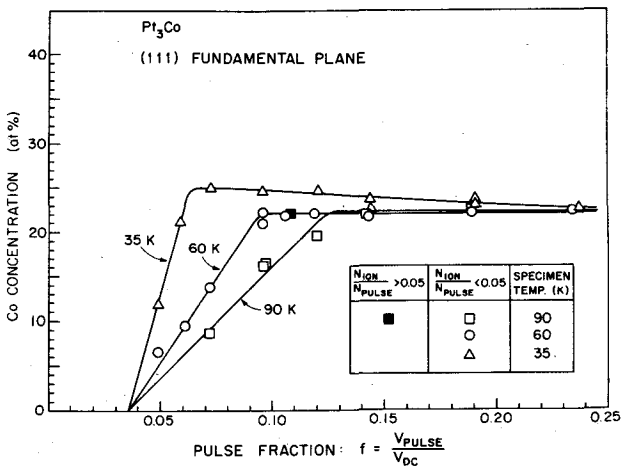

図1. Pulse fractionに対するCo濃度（at%）のAPFIMによる測定値。
(111) fundamental plane.

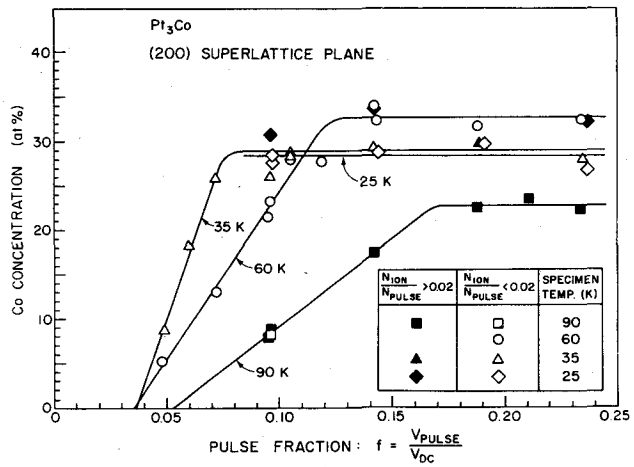

図2. Pulse fractionに対するCo濃度（at%）のAPFIMによる測定値。
(200) superlattice plane.

tice面では，Pt原子が100％の原子面とPt原子とCo原子が各々50％の原子面が交互にくり返している。図中の1個のデータ点は1000－3500個の原子を集めた結果である。

(111)，(200) 面共に，f 値に対するCo濃度の変化は2つの領域にわけることが出来る。1つは，f 値の増加と共にCo濃度が直線的に上昇する領域である。その勾配は試料温度が上昇するに従って減少する。他の1つは，f 値のいかんにかかわらず，Co濃度がほぼ一定値をとる領域である。(111) 面の場合，一定値は試料温度にほとんど依存しないが，(200) 面の場合，試料温度に依存し，90Kの場合を除き，温度を下げるに従って合金の化学分析値に近ずく。f 値を減少させると，Co 濃度は減少するが，臨界の f 値が存在し，この値以下ではCo 濃度は零になる。臨界の f 値は (200) 面の90Kの場合を除き，一定の値 (0.036) をとる。電界蒸発速度に比例するパラメータ (N_{ion}／N_{pulse}) を大きくすると，(200) 面の25Kの場合からもわかるようにCo濃度が増加している。このようにして，APFIMにより測定されたCo濃度は，pulse fraction，試料温度，結晶面，電界蒸発速度に大きく依存していることがわかった。上述の結果は，APFIMにより組成を正確に測定するには，pulse fracton を大きくし，試料温度を出来るだけ下げ，電界蒸発をゆっくり行なえばよいことを示している。

しかしながら，何故APFIMにより測定したCo濃度がこのように実験条件により系統的に変化するか，を考えることは意味がある。次の9つの可能性について検討した。(a)，Co原子かPt原子が V_{DC} のみにより選択的に蒸発すること，(b)，$(PtCo)^{+n}$ として蒸発し，蒸発後分解すること，(c)，残留ガスがPt原子かCo原子と選択的に反応すること，(d)，結像ガスや残留ガスなどのガス原子により選択的にスパッタされること，(e)，検出器の原子種により能力が異なること，(f)，検出器上に収束させる時，原子種により差があること，(g)，デイジタルタイマーのチャンネル数を超えることにより生ずる誤差，(h)，蒸発時の横方向の移動の可能性およびその原子種による差，(i)，全く同一原子が同時に検出器に到着し，検出ミスをする可能性，である。

検討の結果，f 値の大きい領域ではCo原子は選択的に蒸発しないが，f 値を減少させると共に，すなわち，相対的に V_{DC} を上昇させると共にCo原子の選択的蒸発が起り，Co濃度が減少していることが明らかになった。この事実は，ペンシルバニア州立大学のグループとケンブリッジ大学のグループによる1966年以来の長い間の論争の解答になっている。この論争では，合金では何故一方の原子だけ結像に寄与するかについて，機構の説明が対立した。前者のグループでは，結像ガスのイオン化について原子種により差があること（選択的電界電離現象）を考えるし，後者のグループでは，一方の原子のみが電界蒸発してしまう（選択的電界蒸発現象）と主張した。この論争の結論として，この実験より，両方共起っており，実験条件によることが明らかになったわけである。

一方，(200) 面における f 値の大きな領域でのCo 濃度の一定値は，化学分析値よりも大きな値になっている。その理由として

$$(PtCo)^{+n} \rightarrow Pt + Co^{+n}$$

$$(Pt_2)^{+n} \rightarrow Pt^{+n} + Pt$$

というイオン化が起っていると考えられよう。この現象は当然試料温度に依存しよう。試料温度を下げることにより防げるわけである。

このように系統的なデータが得られたのは，(a)，実験中の温度を正確に保ったこと，(b)，コンピュータにより実験を制御させ，実験のユニットごとにデータ整理を行ない検討し，次の実験方針を修正決定したこと，従って一連の実験を全く同一条件下で行ない得たこと，(c)，電界蒸発速度を極めて慎重に制御したこと，(d)，一回の実験中pulse fractionが一定になるようV_{DC}とV_Pを連動した装置を用いたこと，(e)，実験者が高度テクニックを持ち合せていたこと，である。上記のいずれを欠いてもデータはばらついてしまったであろうと思われる。

いずれにしても，合金の微細領域をＡＰＦＩＭによって分析する際に，少なくとも以上に述べたような実験パラメータについて充分留意しなければならない。以上の結果は今後この種の実験をする上で，重大な役割を果すことであろう。

なお，ここに述べたデータは，著者が米国コーネル大学のSeidman教授のグループに参加して行った研究の一部である。

低温センター吹田分室よりお知らせ

このたび低温センター吹田分室に蛋白質研究所購入によるヘリウム液化装置（CTi 1410型）が設置されることになりました。工事の開始は11月初旬で年内にすべてを完了する予定ですが，運転操作の練習等のため本年後半期は液化室のスケジュールにかなりの影響が出るものと思われます。

本工事に伴うユーザーへの悪影響は極力避けるように努力致しますが，ヘリウム供給日の変更，供給量の制限を一部行うことになると思われますので，御承知おき下さい。