〔総 合 報 告〕

電界イオン顕微鏡と異金属界面の直接観察

西 川 治*

Osamu NISHIKAWA : Field Ion Microscope and Direct Observation of Metal-Metal Interfaces

The principles and characteristics of a field ion microscope, a field emission microscope and an atom-probe field ion microscope are described. The resolving power of the field ion microscope is demonstrated by imaging the geometrical arrangements of individual atoms at the W-Ga, W-In and W-Sn interfaces. The observed results indicate that the Ga, In and Sn atoms in contact with four W atoms, which occupy W lattice sites, form a pseudomorphic monolayer and they are strongly bound to the W surface. A field ion microscope can be operated as a field emission microscope. The field emission microscopic observation has revealed that the work function takes its maximum value when the W surface is covered with the pseudomorphic monolayers of Ga, In and Sn. The applicability and the limitation for the field ion microscopy are discussed in comparison with the other surface research techniques. [J. Cryst. Soc. Japan 19, 1 (1977)].

1. はじめに

結晶構造の解明はX線回折による方法が最も一般的であるが、数原子層厚の表面及び界面と呼ばれる領域の構造並びに組成の解明には他の方法による場合が多い。低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction, LEED)、電子顕微鏡、オージェ電子分光 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 等は、これらの目的のために近年急速に開発製品化が進み、高性能で操作簡便なものが容易に入手出来るようになり、多方面の研究者により利用されるようになった。しかしながら、表面の一原子層内の原子の配列状態を直接観察し、更にそれらの原子を逐一質量分析するには、これらの装置の分解能は充分とはいえず、超高分解能をもつ装置が要求される。

電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope, FIM)¹⁾ の分解能は、個々の表面原子の配列状態が直接観察出来る程高く、FIM と質量分析器と組み合わせれば、個々の表面原子を逐一質量分析することも可能である。FIM の特長は、更に、電界蒸発による表面清浄化、表面原子の結合エネルギーの推測等が可能なことであり、このような FIM の特長を生かした最近の応用例として、異金属界面における原子の配列状態の観察を紹介したい。更に、本文では FIM の原理・特長について簡単に説明し、FIM の持つ厳しい制約についても検討を加え、将来への展望を試みたい。

* 東京工業大学総合理工学科 材料科学

2. 電界イオン顕微鏡と電界放射顕微鏡

FIM の構造は、第 1 図に示す如く極く簡単なもので、観察される試料表面は尖端の曲率半径が $100\sim 2000\text{\AA}$ ほどの針状電極 (Tip) の尖端部の半球面である。鏡体を真空 ($10^{-4}\sim 10^{-9}\text{ Pa}$) にひき、不活性な映像ガスを $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{ Pa}$ 導入する。Tip の曲率半径に応じて、Tip に $3\sim 30\text{ kV}$ の陽電圧をかければ、Tip 尖端外部の空間に $4\sim 6\text{ V/\AA}$ の高電界が生じる。この強電界中では、ガス原子内の電子に対するポテンシャル障壁は大きな変形を受ける。つまり、ガス原子の Tip 側では障壁は著しく低くなる。その結果、ガス原子内の電子の Tip 表面へのトンネルが起こり、ガス原子がイオン化される。

電界強度が最良映像電界 (Best Imaging Field, BIF) になるように Tip 電圧を調整すれば、Tip 尖端の半球面上に現われた表面原子の内、比較的突出した原子の直上約 $4\text{\AA}$ の空間で映像ガス原子の電界イオン化 (Field Ionization) が起こり、陽イオンとなる。陽イオンは陽電圧がかかっている Tip より反発力を受け、各表面原子よりスクリーン上の対応する一点に至る放射状電界線にほぼ沿ってスクリーンへ飛ぶ。従って、表面原子の配列状態が Tip 尖端の半球の半径方向に拡大投射されることになる。半球面とスクリーン面を同心球面と考えれば、像の倍率 M は Tip の曲率半径 r と Tip よりスクリーンまでの距離 R との比となり、

$$M=R/r \quad (1)$$

で与えられる。 $R=10\text{ cm}$, $r=1000\text{\AA}$ の場合、百万倍の倍率が得られ、 $3\text{\AA}$ 離れた 2 原子は 0.3 mm 離れた、分解された 2 輝点として映し出されることになる。

しかしながら、常温においては、イオンの熱運動エネルギーは大きく、従って、熱運動によりイオンの軌道が電界線より大きくずれるので、他のイオン軌道との交差がおこり、高分解能が得られなくなる。熱運動を抑えるには、第 1 図に示した冷却槽内に液体窒素または水素を入れ、Tip を冷却すればよい。ガス原子はイオン化までに何度か Tip 表面上で跳躍を繰り返し、表面原子との接触の度に熱エネルギーの一部を失ない、イオン化までにほぼ Tip 温度まで冷却される。冷却されたイオンによる FIM 像の分解能は高く、個々の表面原子の直接観察が可能となる。

Tip 表面上の原子はスクリーン上に輝点として映し出されるが、各点の明るさは一様ではなく、表面各部における電界強度及び結晶面の方向等の僅かな差により著しく変化する。また、A, B 二種の表面原子が存在する場合、A 原子上では映像ガスのイオン化率が高く、B 上では低い場合があり、極端な場合には B 原子が全く映し出されず、A 原子のみによる像が見られる場合がある。PtCo における Co^{2+} 、 Mo_3Ga における Ga^{3+} 等はこの好例である。明るさの差は、表面電荷及び各表面原子の電気陰性度の差、更に表面原子より外部に伸びる電

第1図 電界イオン顕微鏡概要図

子軌道の方向等により、ガス原子より表面原子への電子のトンネル確率に著しい差が生じる結果と考えられているが、満足な説明は現在得られていない。

Tip 表面上の強電界は、映像ガス原子をイオン化するばかりでなく、表面原子そのものをもイオン化し、蒸発させる。表面原子を蒸発させるに必要な最低電界強度 F_n は 0°K では

$$F_n = \frac{A + I_n - n\phi - 3.6n^2/r}{nr} \quad (\text{V}/\text{\AA}) \quad (2)$$

で表わすことが出来ると考えられている¹⁾。 A は蒸発熱であり表面原子の基層原子 (Substrate Atoms) への結合エネルギーに当たる。 I_n は表面原子を n 価のイオンにイオン化する場合に要する各価の電離電圧の和であり、 ϕ は仕事関数、 r は原子半径である。 n のおのおのの値について F_n を求め、 n のある値に対して F_n が最低値をとれば、その n が蒸発イオンの予期されるイオン価であり、 F_n が最低蒸発電界である。第1表に予期される n と F_n 、そして測定された蒸発電界 F_{obs} を数種の金属について示した。 F_n と F_{obs} はほぼ一致し、 A の大きい金属では F_n 、 F_{obs} 共に高く、小さい金属では低い。従って、測定値 F_{obs} を式(2)の F_n に代入すれば表面原子の基層原子への結合エネルギーを推量することが出来る。

電界蒸発による蒸発率は、Tip 電圧を制御することにより、1分間に数原子以下という低率より、1秒間に 10^9 原子層以上まで連続的に考えることが出来る。1原子層1原子層ごと観察を続けることにより、Tip 尖端部の構造を立体的に調べることも可能である。従って、格子欠陥、粒界面、放射損傷等の立体的把握が可能であり、これが FIM による観察に比類ない利点をもたらしている。

表面を覆う汚染原子層を、イオン衝撃または熱蒸発により除去することは、広く行なわれている表面清浄法であるが、衝撃及び熱による表面及び内部構造の損傷及び乱れが著しいという難点がある。これらの方法に比べ、電界蒸発による清浄化は静的であり、完全に清浄にして乱れない滑らかな表面を作り出す利点がある。

更に、FIM の今一つの利点は、電界蒸発により作り出された清浄な表面が汚染されない点である。ガスの最良映像電界 BIF はガス原子または分子のイオン化電圧 V_I とは次式

$$\text{BIF} = 0.037 V_I^{3/2} \quad (\text{V}/\text{\AA}) \quad (3)$$

で与えられる関係にあり²⁾、第2表に主なガスの BIF を示した。ガスのイオン化確率は電界強度とともに急激に増加するので、電界が BIF より約20%以上高い場合には、Tip に接近するガス原子または分子は Tip 近傍の高電界中で空間イオン化 (Space Ionization) され、静電反発力を受けてスクリーン方向へ飛ぶ。 N_2 とか O_2 等の汚染ガスの BIF は He や Ne の BIF

第1表 蒸発電界と結合エネルギー^{1), 14)~16)}

金属	A (eV)	n	F_n	F_{obs}
Ti	4.85	2	2.33	2.50
Fe	4.13	2	3.18	3.60
Cu	3.50	1	3.08	3.00
Ga	2.77	1	1.54	1.40*
				3.20**
In	2.50	1	1.26	0.95*
				3.00**
Sn	3.17	1	2.24	1.70*
				3.00**
W	8.67	2	5.50	5.70
Ir	6.50	2	5.03	5.00
Au	3.67	1	4.02	3.50

* F_B ** F_P (F_B , F_P については第4図参照)

第2表 イオン化電圧と最良映像電界

ガス	BIF (V/Å)	V_I (eV)
He	4.5	24.5
Ne	3.7	21.5
Ar	2.3	15.7
H ₂	2.3	15.6
N ₂	2.3	15.5
O ₂	1.6	12.5

に比べて著しく低い。従って、He または Ne⁵⁾ の BIF が存在する場合、汚染ガス分子は空間イオン化され表面に到達出来ない。これにより、高電界が存在する限り、電界蒸発により得られた清浄な表面は完全にその清浄性を保つことになる。

しかしながら、この FIM の長所は、すべての Tip 材料について適用できるものではない。第 1 表に示したように、Fe, Cu 等の F_{obs} は He, Ne の BIF より低い。これらのガスの BIF においては、表面原子は高率急速に蒸発し、安定したイオン像は得られない。更に、静電界により Tip 表面に生じる静電力は、電界が $4.5\text{V}/\text{\AA}$ では約 $1\text{ton}/\text{mm}^2$ にもなり、Tip 材料の抗張力を超える場合があり、Tip の破壊がおこる。このため、BIF の低い Ar 等を映像ガスとして使用することも試みられた⁶⁾。この場合には、汚染ガスも Tip 表面に到達し得るので、鏡体内を高真空にし、高純度の Ar を導入することが要求される。Ar のイオン像は He や Ne に比べて分解能が劣る上、Ar による表面原子の衝撃も無視出来ない程大きいので、Ar による観察は極く限られた場合に止っている。

FIM の Tip 電圧の極性を正より負に変え、電界強度を $0.3\text{V}/\text{\AA}$ 以上にすると、Tip 表面内の電子に対するポテンシャル障壁が下り、Tip 表面より電子の電界放射がおこる。つまり、FIM は極性を変えることにより、電界放射顕微鏡 (Field Emission Microscope, FEM)⁷⁾ として使用できる。FEM の倍率は FIM のそれとほぼ等しいが、分解能は約 $20\text{\AA}$ であるから、個々の表面原子の分解観察は不可能である。しかし、表面各領域より放射される電流密度はその領域の仕事関数により増減するので、スクリーン上には電流密度の差による明暗像が観察される。表面各領域の電流密度と電界より仕事関数を、放射電子のエネルギー分布より表面電子状態を調べることが出来るので、FIM による観察と関連させれば、より総合的な表面研究が行なえることになる。

放射電流は表面原子の組成、吸着原子及び分子により大きく変化するので、表面析出、吸着現象、表面反応等の研究に有利であるが、汚染ガスの吸着による影響も大きいので高真空中で実験を行なう必要がある。

3. アトムプローブ型電界イオン顕微鏡

任意に選ばれた表面原子を逐一質量分析出来れば、表面層の組成と構造を原子的な分解能で解明出来ることになる。この様な発想に基き、ペンシルバニア州立大学 Müller 教授により発明、開発されたのがアトムプローブ型電界イオン顕微鏡 (Atom-probe FIM)⁸⁾ である。現在、扇型磁界型⁹⁾、短駆型¹⁰⁾ 及び飛行時間型⁸⁾ の 3 種のアトムプローブが開発されている。磁界型はガス・表面反応の如く触媒方面の研究に適し、短駆型は質量分解能では他の型より劣るが、Tip 先端半球面上に現われた特定の表面原子の分布を調べるのに有利であり、飛行時間型は表面原子の逐一分析に最も適していると思われる。

飛行時間型 (Time of Flight) は多くの研究者により製作されているが、Müller 研究室において最近改良されたものが最も分解能が高く、検出された個々のイオンの同定に際して誤謬の入る余地がほとんどなく、識別確度が最も高い装置と考えられているので、ここに紹介したい。第 2 図に示すように、この型のアトムプローブでは、FIM のスクリーンの中央に探査穴 (Probe Hole) が開いている。Tip 軸をその先端を中心として旋回させ得るようになっているので、スクリーン上の像を観察しながら Tip 軸を旋回させることにより、Tip 表面の任意の小領域または一原子を探査穴上に移動させることが出来る。このようにしてから、 $1\sim 2\text{kV}$ で数 ns のパルスを定常 Tip 電圧に上乗せしてかければ、表面原子層が電界蒸発す

る。蒸発原子の内、選ばれた表面原子のみが探査穴を通過して飛行空間に入り、検出器に到達する。パルスによりオシロスコープをトリガーして、検出器よりの信号により走査線にスパイクを描かせれば、飛行時間 t は走査始点よりスパイクまでの走査線の長さより求められる。

イオンの質量 m とイオン価数 n との比は

m/n

$$= 2eV_{\text{evap}} t^2/l^2 \quad (2)$$

で与えられる. ここで,

e は電子の電荷, V_{evap}

は定常 Tip 電圧とパルス電圧の和, l は Tip より検出器までの飛行距離である. t , l , V_{evap} は正確に測定出来るが, 表面原子はパルス電圧が最高値に達した瞬間に蒸発するとは限らず, V_{evap} よりかなり低い電圧で蒸発するものも多い. 従って, 各イオンが持つ運動のエネルギーは蒸発時の Tip 電圧によって異なり, 得られた m に幅広い不確定範囲が生じることになる. このため, 従来の直線飛行型では質量分解能 $\Delta m/m$ を 1/200 以下に抑えることは困難であった. 蒸発時の電圧差により生じた各イオンのエネルギーの差を補正し, 同一 m/n のイオンが同一飛行時間後に検出器に入射させるように, Müller は Poschenrieder により理論的に導かれた 163° 偏向電極¹¹⁾をアトムプローブに利用し, 分解能を 1/1000 まで向上させることに成功した¹²⁾.

改良されたアトムプローブにより, Müller は, Rh 表面の FIM 像で観察される異常に明るい輝点(13)が, Rh 中に含まれる 0.1% Pt によるものであることを示した. 更に, Pt 試料中の不純物が 400ppm Pd と 245ppm Rh であると同定し, Rh 原子が Pt 中では 2~3 原子のクラスターとなって存在することも明らかにして, アトムプローブにより個々の表面原子の分析が可能であることを示した(13).

4. 異金屬間界面

界面における原子の配列状態は内部原子のそれと比べれば、全く異なる場合が多い。しかし、特異な配列状態も、界面より数原子層以上内部に及ぶことは稀である。それゆえ、一原子層一原子層の配列状態を直接観察できる FIM は界面構造の研究に最も適合した装置の一つといえる。

結晶構造が著しく異なり，合金を生成しない二種の金属の界面では，異種金属原子は明確に分離されており，界面が明瞭に認められる．W と Ga, In, Sn は，このような金属の組合

第2図 エネルギー補正飛行時間型電界イオン顕微鏡原理図。163°偏向電極の中心線の曲率半径を R_0 とすれば、Tip より電極入射端まで、同じく電極より検出器までの距離は $2.35R_0$ である。両電極間の距離は $0.124R_0$ 、電極の紙面に垂直な方向の曲率半径は $4.27R_0$ である。電極電圧は Tip 電圧に比例し、外側電極は $0.1185V_{\text{evap}}$ であり、内側は $-0.1295V_{\text{evap}}$ である。

(a)

Ga 附着前の清浄な W 表面. 映像電界 $4.5 \text{ V/\AA}$.

(b)

$3.0 \text{ V/\AA}$ において観察された附着 Ga 原子の配列状態. (a)のそれとはほぼ等しいことに注目.

(c)

一部 Ga 原子の電界蒸発による像の変化. $3.2 \text{ V/\AA}$.

(d)

Ga 原子の蒸発後, (a)の清浄 W 表面の回復. $4.5 \text{ V/\AA}$

第3図 W-Ga 界面における原子の配列状態を示す電界イオン顕微鏡像. 映像ガスは He, Tip 温度は 21°K

わせであるので, それらの界面の観察が試みられた¹⁴⁾⁻¹⁶⁾. 第1図のカーボン容器の中に Ga, In, または Sn を入れ, 1000°C 以上に熱して表面清浄を行なった後, 融点より数十度高い温度まで下げる. その後, 回転軸を回転させてカーボン容器を Tip に近づけ, 液体状 Ga の中に Tip 先端を没入させる. 数秒後, カーボン容器を元の位置に戻す. W と Ga の接触により, Ga 膜が W を覆い, 接触前の W 表面が W-Ga 界面となる.

第3図(a)は、W表面のFIM像で、図中の数字はTip 尖端の半球面上に現われた主要結晶面を示すミラー指数である。映像ガスはHe, Tip 温度 21°K , 映像電界強度はBIF で $4.5\text{V}/\text{\AA}$ である。Tip 電圧を下げ、接地してから、Ga を附着させる。その後、Tip 電圧を徐々に上げ、電界強度が約 $2.8\text{V}/\text{\AA}$ に達したとき、極く暗いイオン像が現われる。(b) は電界が $3.0\text{V}/\text{\AA}$ における像で、(114) 及び $(\bar{1}14)$ 面とその近傍の原子配列が(a)のそれとほぼ同一であり、(a)と(b)は同じ表面原子による像と思える程である。ところが、電界強度を $3.2\text{V}/\text{\AA}$ と僅か強めた場合、(b)の表面原子が蒸発し、(c)のように表面原子の配列状態が変わる。このことは、蒸発した(b)の表面原子の蒸発電界は $3.2\text{V}/\text{\AA}$ 以下であり、W の $5.7\text{V}/\text{\AA}$ よりはるかに低い電界で蒸発したことになり、(b)に映し出されている表面原子がWではなく、附着 Ga 原子であることを示している。電界強度を更に上げれば、附着原子はどんどん蒸発し、He の BIF に戻るまでに Ga 原子はほぼ完全に除去されて、(d)に見られる如く(a)と同じW原子による像が再び現われる。元の表面が完全に回復されるということは、以上の実験が汚染のない清浄な高真空中で行なわれたことを示すと同時に、FIM が一種の真空計として使用されることを示す。実際、この実験においては、真空度は一定時間中に Tip 表面に附真する汚染粒子の数より校正された。

第3図(b)に見られる Ga 原子の配列状態及び附着 Ga 原子層の蒸発過程を注意深く観察することにより、W の {114} 面及びその近傍では、W表面原子と同数の Ga 原子が bcc 格子の位置を占め、Ga の完全な一原子層を形成していることがわかる。つまり、W-Ga 界面では W原子に接する Ga の一原子層は、Ga の結晶構造とは全く異なる bcc 格子に配列され、Ga の擬似形態(Pseudomorph)を示すことが明らかになった。界面における Pseudomorph の存在については以前より論議され、多くの研究者により直接観察が試みられたが¹⁷⁾、FIMにより初めてその存在が確認された。In, Sn についても Pseudomorph が観察され、附着原子の大きさ、外殻電子数、結晶構造により Pseudomorphism が大きく左右されないことがわかる。

附着金属原子層の厚みを増減すれば仕事関数が変化し、それにつれて電界放射電流も大きく増減する。そして、附着原子が単一層を形成する場合には仕事関数が最大または最小の極値を示すことはよく知られている。Wに附着したアルカリ原子層は仕事関数を下げ¹⁸⁾、単一原子層で最小値となる。Cu¹⁹⁾、Ag²⁰⁾ 等の場合は単一原子層で仕事関数は最大となる。しかし、従来の実験においては、附着原子数のみが、一定時間に蒸発源より熱蒸発する原子数と蒸発原子の Tip 面上への到達率を推定して求められており、仕事関数が極値になる原子層の厚みも、附着原子の配列状態も直接

第4図 W面上に附着した Ga 原子層の厚みを電界蒸発により減少させた場合の仕事関数と電界放射電流の変化、φは仕事関数、○は電流を示す

観察されていない。

W 面上の Ga, In, Sn の場合には, FIM により附着原子は単一原子層を形成し, その配列状態は W 原子のそれと同一であることが判明している, その状態の仕事関数を測定し, 単一原子層が極値を与えるかどうか調べられた. 蒸着による附着と異なり, 接触による場合には附着原子数の制御が利かないので, 附着原子膜の厚みを電界蒸発により減小させつつ仕事関数の変化を測定することにした.

第 4 図は蒸発電界を零より $5.0\text{V}/\text{\AA}$ まで増した場合, 放射電流及び仕事関数がどのように変化するか示したものである. Tip に正電圧をかけて電界蒸発, 続いて負電圧に切り換えて放射電流及び仕事関数の測定, という過程を毎回正電圧を少しずつ増加しながら繰り返したもので, 蒸発電界が F_B に達するまでは仕事関数, 放射電流ともに変化はないが, F_B 以上では電流は急激に減少し, 仕事関数が大きくなることが認められた. その後, 定常状態が F_P に至るまで続き, F_P より F_W の間では逆に放射電流が増し, 仕事関数が下り, F_W に至って附着以前の清浄な W 表面よりの電流及び仕事関数に戻る. FIM 像の観察より, F_P においては W 表面は Ga の単一原子層により覆われており, F_P — F_W 間で Ga が蒸発することがわかっているから, F_P — F_W 間の電流増加は Ga 原子の蒸発によるものであると理解してよい. F_B — F_P 間の仕事関数が最大であるのは擬似形態にある Ga の単一原子層によるものであることが判る.

F_B における急激な電流変化も附着原子層の変化によるものと考えられる. Ga, In, Sn の F_B はそれぞれ $1.4, 0.95, 1.7\text{V}/\text{\AA}$ であり, 第 1 表に示された F_n とほぼ一致する. このことより, Ga, In, Sn 原子が, それぞれの同種原子間の結合力で結ばれている場合には F_B で電界蒸発し, 擬似形態にある原子は F_B よりはるかに高い電界 F_P で蒸発するものと考えられる. 従って, 擬似形態にある原子は大きな結合力で W 原子に結ばれているものと思えるが, その結合力の正確な推定は, 蒸発イオンの電荷, 擬似形態にある原子の半径, 仕事関数等が未知であるため困難である.

Ga, Sn の擬似形態は Tip 半球面の全領域で見られるのではなく, $\{001\}$ 面, $\{114\}$ 面及びその近傍に限られていて, $\{011\}$ 面, $\{112\}$ 面では見られない. 第 3 図 (b) に示されたように, $\{111\}$ 面では Ga の三原子塊が多く見られるが, 擬似形態は見られない.

擬似形態が観察される領域の W 表面原子の配列状態, その領域における附着原子数及び配列状態が W 表面原子のそれと同一であり完全な単一層を形成すること, 更に擬似形態単一層の上にある第二層目の附着原子が 2 または 3 W 原子と接触出来るにもかかわらず F_P 以下で蒸発, その FIM 像が観察されないこと. これらの観察結果より, W 原子と附着原子の位置関係を考察すれば, 附着原子で W の格子位置を占め, かつ 4 W 原子と接触出来るもののみが大きな結合力により W 面に結ばれていることが理解される. (112) 面に附着した原子は 4 W 原子と接触出来るが, その場合 W の格子位置を占めることが出来ない. また, (114) 面の第 1 層目の附着 Sn 原子は 4 W 原子と接触しているが, 第二層に附着した原子は 3 W 原子と接触し, 第 4 の接触原子は第 1 層目の附着 Sn 原子である (第 5 図). 従って, (112) 面及び (114) 面の第 2 層目の附着原子は W 面との結合力が弱く F_B で蒸発するものと考えられる.

以上の考察は真に興味ある結論に導く. つまり, 界面における異原子間の結合力は接触原子数及び相互位置により大きく変わるということである.

このように, FIM による界面研究は興味ある結果をもたらしたが, 高分解能アトムプローブにより界面における異金属原子間の相互拡散も詳細に調べれば, FIM は更に幅広い界面研

B.C.C. (411) PLANE

第5図 体心立方晶系の(411)面の平面図(a)と断面図(b). Wと示された円はW-1層のW表面原子. 灰色の円は第1層目 Sn-1層のSn原子で, 第2層目の附着Sn原子は円中のSnで示されている. 第1層目のSn原子はW-1層の1W表面原子とW-2層の2W原子とW-3層の1W原子, 合計4W原子と接触している. このように4W原子と接触できるSn-1層の原子の数はW-1表面原子の数しかなく, その配列状態もW-1のそれと同一である. 第2層目 Sn-2層の原子はW-1層の2W原子とW-2層の1W原子と接触しているが, 第4の接触原子はSn-1のSn原子で, W面への結合力はSn-1層の原子に比べてはるかに小さい.

究に適用されるものと期待されている.

5. FIMの特長と制約

前節までにFIMが優れた特長と広い適応性のある装置であることを示した. しかしながら, FIMには厳しい制約がある. 現在までは, その制約内で, また, 制約を緩和させることによりFIMの適応範囲の拡大がなされてきた. 主な制約を列挙すれば,

1. 試料が導体または半導体であること
2. 試料を極めて尖鋭なTipに研磨する必要があること
3. 観察視野が狭いTip尖端半球面に限られていること
4. 試料の蒸発電界が映像電界より高くなければならないこと
5. 試料の抗張力が映像電界による静電力より高くなければならないこと
6. 観察結果の理論的説明は, Tipの形状及び外部高電界が厳しい境界条件を与えるため

困難であり、他の表面研究にみられる理論と実験の協力関係が成立し難いこと等である。第1, 第2, 第3項の制約は、FIMの原理を理解すれば、FIMの特徴のある構造に基くもので、この制約の緩和は望めそうにない。しかしながら、第4, 第5項は映像ガスの選択^{5), 6), 21)}及びマイクロチャネルプレートと呼ばれる像増強器の導入により、低映像電界での観察が可能となったので大きく緩められた²²⁾。第3図はチャネルプレートにより増強された像を撮影したものであって、これを欠いては、 $3.0\text{V}/\text{\AA}$ という低電界におけるHe像の観察は不可能である。将来、電子技術の進歩により、これらの制約は更に緩和されるものと思う。第6の制約も表面理論の急速な進展と、コンピュータの大型化により解決され得るものである。

以上のように、大きく緩和され得る制約もあるので、FIMの適応範囲は将来、更に拡大するものと期待できる。いかなる装置にも制約があり、それぞれの制約の下にその特長を生かして成果を挙げている。FIMにおいても、制約の一層の緩和への努力を続けるとともに、制約内でFIMの比類ない特長を生かせる新しい研究分野の開拓にも努力が払われている。現在、表面研究に利用されている装置は多種類あるが、FIMは同一装置により、同一試料の同一表面について、表面原子の分析・構造・挙動及び表面の電子状態まで調べ得る多目的性をもち、この利点を生かして総合的な表面研究が可能である。更にTipは点状イオン及び電子源として優れた特性をもち、その応用面は広く、その開発研究は今後の大きな課題である。

6. おわりに

これまでのFIMによる研究は、アトムプローブの開発及び像増強器の導入とも合わせて、今後の研究活動の基礎となるものであり、FIMの適応性の飛躍的拡大に貢献した。従ってFIMによる研究は今後急激に活発化するものと期待されている。この期に当たり、我が国では、金属学会、応用物理学会等が中心となり、東京大学井形直弘教授、大阪大学中村勝吾教授らにより研究者の組織化、研究活動の促進が進められているのは真に機に応じたものといえる。

一方、FIMへの関心を高め、研究活動への参加を容易にすることも大切である。幸いFIMの構造は簡単であり、その製作には高度の技術を必要としない。近く、名古屋工業大学屋代雄三教授によるFIM製作及び実験技術についての詳細な解説書が出版される予定である²³⁾。

このように盛り上がりつつある機運を契機に、多くの異なる専門分野の研究者がFIMを手掛け、各自の研究分野より生れた着想を基とする数々の独創的な研究が生み出される時期が近いと期待しつつ筆をおくことにする。

文 献

- 1) E. W. Müller and T. T. Tsong: "Field Ion Microscopy, Principles and Applications", Elsevier Publishing Co., New York, London, Amsterdam (1969).
- 2) T. T. Tsong and E. W. Müller: J. Appl. Phys. **38**, 545 (1967).
- 3) O. Nishikawa and T. Utsumi: J. Appl. Phys. **44**, 955 (1973).
- 4) E. W. Müller: "Advances in Electronics and Electron Physics", Vol. 13, p. 83 (1960).
- 5) O. Nishikawa and E. W. Müller: J. Appl. Phys. **35**, 2806 (1964).
- 6) R. T. Lewis and R. Gomer: Surface Sci. **26**, 197 (1971).
- 7) R. H. Good, Jr. and E. W. Müller: "Handbuch der Physik", 2nd ed., Vol. 21, p. 185, Springer, Berlin (1956).

- 8) E. W. Müller, J. A. Panitz and S. B. McLane : Rev. Sci. Instrum. **39**, 83 (1968).
- 9) E. W. Müller and T. Sakurai : J. Vac. Sci. Technol. **11**, 878 (1974).
- 10) J. A. Panitz : Rev. Sci. Instrum. **44**, 1034 (1973).
- 11) W. P. Poschenrieder : Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **9**, 357 (1972).
- 12) E. W. Müller and S. V. Krishnaswamy : Rev. Sci. Instrum. **45**, 1053 (1974).
- 13) E. W. Müller : Proc. International Symposium on Application of FIM to Metallurgy, Lake-Yamanaka (1976).
- 14) O. Nishikawa and T. Utsumi : J. Appl. Phys. **44**, 945 (1973).
- 15) O. Nishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 37 (1974).
- 16) O. Nishikawa and A. R. Saadat : Surface Sci. **60** 301 (1976).
- 17) K. L. Chopra : "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill, New York (1969).
- 18) L. Schmidt and R. Gomer : J. Chem. Phys. **42**, 3573 (1965).
- 19) A. Cetronio and J. P. Jones and E. W. Roberts : Surface Sci. **52**, 473 (1975).
- 20) J. P. Jones : Surface Sci. **32**, 29 (1972).
- 21) E. D. Boyes and M. J. Southon : Vacuum **22**, 447 (1972).
- 22) P. J. Turner, P. Cartwright, M. J. Southon, A. van Oostrum and B. W. Manley : J. Sci. Instrum. **2**, 731 (1969).
- 23) 屋代雄三 : 日本金属学会編「金属物性基礎講座」18巻特殊実験技術 (1977).