原子プローブ法による LaB_6 の研究*

村上 健司**・足立 敏之**・黒田 司**・中村 勝吾**・小茂田 治***

(昭和58年1月4日 受理)

Atom-Probe Analysis of LaB_6 Kenji MURAKAMI**, Toshiyuki ADACHI**, Tsukasa KURODA**,
Shogo NAKAMURA** and Osamu KOMODA***

**(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567)

*** (Department of Integrated Arts and Sciences, University of Osaka Prefecture,

Mozu-Umemachi, Sakai, Osaka 591)

(Received January 4, 1983)

1. はじめに

本研究室に新設された複合型原子プローブ電界イオン顕微鏡 (Atom-probe FIM)^{1,2)}を用いて、高輝度陰極材料として興味の持たれている六硼化ランタン (LaB_6) (001) 面の表面層分析を行った結果について報告する。また、本装置に組込まれた直線型 (Linear type) とエネルギー補償型 (Energy compensated type) の両飛行時間型質量分析計の性能を、同一条件下で比較した測定結果についても報告する。

2. 質量分析計の検出率の比較

本装置は、その特徴の一つとして直線型質量分析計とエネルギー補償型分析計とを組合せている。これら両質量分析計には以下のような動作機構の違いがある。すなわち、直線型では、FIM 鏡体内に挿入された収束レンズ (einzel lens) によって蒸発イオンビームを検出器上に収束させる。一方、エネルギー補償型では、163°静電偏向電極によってビームを空間的にもエネルギー的にも収束させる。そこで、両質量分析計の性能を比較するために、同一条件で蒸発イオンの検出率を測定し、その結果を比較検討した。

検出率とは、スクリーン上のプローブ孔 (probe hole)

でおおわれている試料チップ表面原子の実数に対するその時の検出イオンの数の比であり、その測定手順を以下に示す。試料の FIM 像を観察しチップの曲率半径を評価し、チップとスクリーンの幾何学的関係からチップ上の測定面内でプローブ孔におおわれる原子の個数を見積もる。次に、プローブ孔を測定面内に設定して真空中でチップ表面を深さ方向に一原子層毎に分析する。最後に、分析結果から一原子層内で検出されたイオンの数を求め、先に見積もった表面原子の実数との比をとって検出率を決定する。

今回の測定では、試料としてタングステンを用い、チップに連続して3000個の高電圧パルスを加えて (011) 面を分析した。その結果、直線型分析計では13原子層が電界蒸発し83個のWイオンが検出された。一方、エネルギー補償型では13原子層で94個が検出された。Fig. 1に、分析結果の一部を示す。図の横軸は印加したパルスの累積数を、縦軸は検出されたWイオンの累積数を表わす。また、Fig. 1 (a)が直線型、(b)がエネルギー補償型分析計の結果である。図の階段状の一つ一つがW (011) 面の各表面原子層に対応し、各段の高さがその原子層内で検出される原子の数を表わす。したがって、一原子層当りの平均検出イオン数は直線型で6.4個、エネルギー補償型で7.2個であった。この時のW (011) 面のプローブ孔におおわれた部分の表面原子の実数は約30個と見積もられたので、直線型とエネルギー補償型質量分析計の蒸発イオンの検出率は、それぞれ、21.3%と24.0%となる。Fig. 1 (c)は、エネルギー補償型分析計において直線型用

* 昭和57年11月12日 第23回真空に関する連合講演会で講演 (12Bp-7)

** 大阪大学産業科学研究所 (茨木市美穂ヶ丘)

*** 大阪府立大学総合科学部 (堺市百舌鳥梅町)

Fig. 1 Typical results of a layer by layer analysis of W (011) plane using (a) “linear type”, (b) “energy compensated type” and (c) “focusing energy compensated type”.

の収束レンズ (einzellens) を同時に使用 (focusing energy compensated type) して同じ条件で同様な分析を行った結果である。この時、3000パルスの印加に対して11原子層が蒸発し195個のイオンが検出された。したがって、一原子当りの平均検出数は17.7個で検出率は59.0%となり、Fig. 1 (a)と(b)の結果の約3倍となった。

以上の結果から、本装置の直線型およびエネルギー補償型質量分析計を用いた時の蒸発イオンの検出率にはほとんど差がないと考えられる。しかしながら、両分析計ともスクリーン上のプローブ孔端を通過したイオンを見

落としているために検出率が非常に低いと推察される。これらの見落とされるイオンは、エネルギー補償型分析計において収束レンズを用いることによって有効的に捕えられるようである。このことは、Fig. 1 の各分析結果の立ち上がり方に特徴的に現われている。

3. $\text{LaB}_6(001)$ 面の原子プローブ法による分析³⁾

LaB_6 は、共有結合 (B-B)、イオン結合 ($\text{B}_6\text{-La}$) および金属結合 (La-La) という異なった結合を同時に含む

Fig. 2 A field evaporation mass spectra obtained from LaB₆ (001) region in 3 × 10⁻⁴ Pa of Ne at 20K using “energy compensated type”.

Fig. 3 (a) A result of a layer by layer analysis of LaB₆ (001) plane in vacuum of 10⁻⁸ Pa at 20K using “linear type”: (b) is plotted only by La atoms and (c) is by only B atoms. Note that the measure of the ordinate is different between (a), (c) and (b).

単純立方構造を持つ (Fig. 2 または 4 を参照) 化合物結晶である。したがって、その電界蒸発過程および FIM 像の結像機構などにも非常に興味を持たれる材料である。ここでは、 LaB_6 (001) 面を原子プローブ法によって深さ方向に一原子層毎に分析した結果を示す。

Fig. 2 は、 LaB_6 (001) 面から得られた質量スペクトルであり、 LaB_6 の結晶構造もあわせて示している。測定は、試料温度 $\sim 20\text{K}$ で $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ のネオンガス中でエネルギー補償型分析計を用いて行われた。スペクトルが示すように、B 原子は 1 価、2 価および 3 価で電界蒸発し、La 原子はすべて 3 価で蒸発する。また、B 原子の八面体構造から期待される B 原子のクラスターイオンは検出されず、すべて単一原子として検出された。さらに、B-Ne および La-Ne の化合物イオンは検出されなかった。

Fig. 3 は、 LaB_6 (001) 面を真空中で深さ方向に一原子層毎に分析した結果である。Fig. 3 (b) および (c) は、それぞれ (a) の結果から La 原子のみおよび B 原子のみを縦軸にとり直した結果である。これらの結果が示すように、La 原子は Fig. 3(a) の A、B などの傾斜部でのみ検出されているが、B 原子はそれら以外の平坦部でも比較的連続的に検出されている。Fig. 3 (a) の A および B の領域を

さらに詳しく調べると、La は常に B 原子と一緒に検出されていることが判った。

以上の結果から、 LaB_6 (001) 面では、La 原子は面の端から B 原子と同時に電界蒸発し、B 原子はその八面体構造の結合を切りながら面の端および面内からも電界蒸発すると推察される。

4. LaB_6 (001) 面の電界蒸発過程と結像機構³⁾

Fig. 4 は、 LaB_6 (001) 面の表面原子モデルであり、B 原子はその共有結合半径を、La 原子はそのイオン半径を用いて表わし、格子定数は $4.156\text{\AA}$ とした。図が示すように、 LaB_6 (001) 面は B 原子層と La 原子層が交互に繰返された構造になっている。したがって、 LaB_6 (001) 面の原子プローブ法による分析結果は以下のような電界蒸発過程を示唆する。すなわち、La 原子はそれが (001) 面の端に現われると、その蒸発電界が B 原子のそれよりも低いために B 原子と一緒にすぐに電界蒸発し、B 原子はその八面体構造の結合を切りながら面の端から蒸発すると共に、面内に残った B 原子がそこから連続的に蒸発する。このことは、 LaB_6 (001) 面のネオンイオン像⁴⁾ に対する B 原子の寄与を示唆するが、その結像機構に関してはさらに詳しい分析および検討が必要であろう。

Fig. 4 A LaB_6 (001) plane surface atoms model.

最後に, LaB_6 単結晶試料を提供して頂いた日立製作所中央研究所の方々に感謝する.

〔文 献〕

- 1) 村上健司, 足立敏之, 中村勝吾: 真空**25** (1982) 271.
- 2) K. Murakami, T. Adachi, O. Komoda, T. Kuroda and S. Nakamura: Proc. 29th Intern.

Field Emission Symp., edited by H-O. Andrén and H. Nordén (Almqvist & Wiksell International, Stockholm 1982) p. 257.

- 3) K. Murakami, T. Adachi, T. Kuroda, S. Nakamura and O. Komoda: Surf. Sci. **124** (1983) L25.
- 4) Q. Chen, T. Adachi and S. Nakamura: Proc. 27th Intern. Field Emission Symp., Univ. of Tokyo, Japan (1980) p. 377.