

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600103

研究課題名(和文) スピン偏極ヘリウムイオン生成に関わる電界イオン化の基礎過程の解明

研究課題名(英文) Study on the production mechanism of spin-polarized helium field ions

研究代表者

小林 中 (Ataru, Kobayashi)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30271373

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：次世代高機能イオン顕微鏡として大きな期待を寄せられているヘリウムイオン顕微鏡にスピン分析機能を持たせるためのイオン源開発の中で、特にスピン偏極イオンの生成手法として最も有望と考えられる表面過程を利用した電界イオン化に着目した。その電子遷移過程のメカニズムを深く理解することを目標に、マイクロプローブホール電界イオン顕微鏡を用いて試料表面上を直径30pmという極めて微小な領域からの放射されて来る電荷イオンの示す放射特性を直接的に計数計測することで、単一表面原子位置での電場形成とガス粒子の供給過程に及ぼす周辺原子の影響を定量的に捉えることに始めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Helium ion microscopy is the most promising technique of surface analysis which enables us to visualize not only the surface morphology but also the spin density of states at local surface area with subatomic accuracy. For the development of ion source technology, especially in the formation of spin-polarized helium ion, we have carefully examined the field ion emission properties from a single surface atom site. Pulse counting detection of helium field ions from subatomic areas of 30 pm in diameter using a micro-probe hole field ion microscope have revealed two major results. The first one is that we have observed, for the first time, the anisotropic field ion yields even over a single atom site due to the local electric field variations as well as the surface gas diffusion across the surrounding atoms. The second one is that we have also succeeded to quantitatively determined the field distributions within a ionization zone above the single surface atom site.

研究分野：表面物理、イオンビーム工学

キーワード：電界イオン化 スピン偏極 ヘリウムイオン

1. 研究開始当初の背景

2008年9月にその開発が報じられたヘリウムイオン顕微鏡 (Helium Ion Microscope: HIM) は、試料表面上での高い空間分解能 (ナノメートル以下) と電子分光に関わる分析機能を併せ持つ点で、電子顕微鏡の機能を遙かに凌ぐものであり、それ故に、21世紀における革新的な顕微技術になると期待されている。但し、高輝度・高安定性・高効率なヘリウムイオン源の開発が重要な課題として残されており、分析機能として HIM に唯一欠けているのが表面のスピン状態の分析能力である。もし HIM にスピン分析機能を付与することが出来れば、表面の凹凸構造から電子状態までを原子レベルで調べることの出来る万能の顕微鏡が実現することになる。

2. 研究の目的

HIM にスピン分析機能を持たせるためには、イオン源としてスピン偏極したヘリウムイオン源の開発が必要である。そこで、本研究は、物質科学の分野で強力なプローブ粒子になると期待されるスピン偏極ヘリウムイオン $\text{He}^+(I^2S)$ の生成法として、ヘリウムイオンのスピン偏極化を原理的にほぼ 100% の効率で達成し得る電界イオン化に着目し、電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope: FIM) の結像機構にも深く関与している電界吸着構造、およびイオン化が効率的に起こる空間領域 (Ionization-zone: IZ) の形成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、特徴あるスピン偏極イオンの生成メカニズム解明の研究を一段と発展させる技術の確立の観点から、研究室既設のイオン源装置にイオン信号の検出領域を隣接原子まで拡げるように検出部の駆動機構の改造を行い、着目した原子およびその隣接原子も含めた最大 $1.0\text{nm} \times 1.0\text{nm}$ 領域内を水平分解能 0.03nm という超微細な精度 (試料表面上の単一原子の大きさを凡そ 10 分割した分解能に相当) でイオン生成率の二次元分布データを取得する。ここでの水平分解能 0.03nm は、マイクロプローブホール (μPH) という直径 $50\mu\text{m}$ の微小孔を持つ電極を、FIM 試料先端から放射されるイオンビームの軌道途中に配置することにより、試料表面において直径 0.03nm の円形領域から放射されて来る電界イオンだけが通過出来る立体角に対して成立する幾何学的条件によって決定される。これにより、単一原子位置およびその周辺の限られた領域でのイオン生成率分布を精密に観察し、局所領域における電場形成および表面を拡散するガス粒子の方向と量を定量的に捉える。

(2) また、これまでの過去の研究では、試料表面における電場強度を評価する方法が確立されているだけであり (T. Sakurai & E. Müller, Phys. Rev. Lett. 30, 532 (1973))、試料表

面より上の空間領域でどれ位の電場強度がどのように水平方向の拡がりを持って分布しているかという事は、電界イオン化が実際に起こる場所での電場環境をより正確に知るとい意味で極めて重要であるにも拘らず、これまで一切明らかにされて来なかった。我々は、FIM 動作中の導入ガスとして He と Ne を用い、また μPH の空孔径を $50\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ までの範囲で変えながら単一原子程度の狭い領域における電界イオン生成率の表面電場の変化に対する振る舞いを詳しく調べることで、電界イオン化が起こる IZ 領域での電場強度が He あるいは Ne の最良結像電場 (Best Image Field: BIF, He は 44V/nm で Ne は 35V/nm) に達する時の表面電場との対応関係を調べることが出来る。

4. 研究成果

本研究課題に対しては、毎年主立った国内の学会 (日本物理学会、日本表面科学会) の学術講演会および国際会議 (ISSS-7 島根 (2014)、APT&M 韓国 (2016))、そして学術論文等でその成果を発表して来た。得られた成果は以下の通りである。

(1) 超高分解能 (検出直径 30nm) による単一原子周辺の電界イオン生成率分布の測定に関する成果:

タングステン試料の (111) 結晶面を、蛍光を利用した従来の手法で FIM 像を観察した結果を図 1 に示す。(111) 面上に Trimer 構造が存在

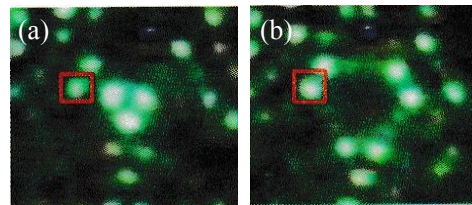


図 1. W(111) 面上に trimer 構造が (a) 有るとき、(b) 無いときの FIM 像
イメージングガスは He (4.0×10^{-5} Torr)

する場合 (a) と、電界蒸発という手法で trimer 構造を取り除いた場合 (b) では、明らかにその周辺の原子位置 (例えば、赤色) での輝点のコントラストが trimer 構造が無くなることで強くなることから分かる。このことは、ある原子位置での電界イオンの生成率は、その周りの原子の存在によって大きく影響を受けていることを明確に示している。その影響がどの範囲で、どのような方向性と結び付いているのか、またその原因は何かを明らかにする必要が有るが、蛍光輝度の分解能は高々 4 ~ 5 段階の階調でしかないため、図 1 の FIM からはこれ以上の詳細な分析は無理である。そこで、図 1 の (a)、(b) の状態の時に μPH をこの原子位置に来るように配置し、放出される電界イオンをそのまま直接的に係数計測しながら同じ場所の二次元分布を計測した。その結果を図 2 (a)、(b) に示す。ここの分布図に

示された生成率の強度は、検出したイオンの数そのものであり、そのままを定量的に取り扱うことの出来る極めて信頼性の高いものと言える。即ち、図1では低い階調度のために明確に識別出来なかった一つの輝点内部

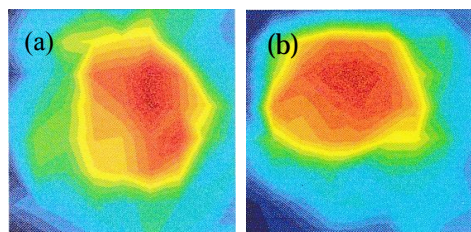


図2. W(111)面上に trimer が(a)有るとき、(b)無いときの電界イオン生成率の二次元分布図

のイオン生成率の変化する様子が鮮明に捉えられている。同時に、輝点の分布に関して、その拡がる方向に trimer の有る時と無い時では大きな違いが現れていることも分かる。電界イオンの生成率は、着目している原子位置での()電場強度と、()イメージングのために導入している希ガスの供給率、および()試料側の電子状態の3つの因子がその基本特性を決めていると理解されるが、表面上の局所的な状況が反映されることで、これら3つの因子の寄与の割合は極めて複雑なものとなる。このような状況において、本研究において取得される図2のような電界イオン生成率の二次元分布は、これまで一度も報告されたことの無いものであり、W(111)面のステップ端の原子位置における電界イオンの生成に關与する先の3つの因子が、着目している原子だけの条件で決まっているのではなく、それを取り巻く周囲の隣接原子の存在の影響を強く受けていることを、実験的に初めて実証することに成功した事例である。ここで得られた結果は、金属材料の組成分析として重要な手法となっているアトムプローブトモグラフィー (Atom Probe Tomography: APT) の分析能力を大幅に引き上げることに繋がる。即ち、APT を利用して検査材料を構成する原子種と原子位置を忠実に再構築する際、元々の原子が居た正確な位置情報を再現するためには、その原子が脱離した時の正確な軌道評価を行う必要が有る。そのための鍵は、順番に脱離して行く原子が、残された周辺の原子にどのような電場環境の変化を及ぼすかを正確に把握する意外には無いが、これまでにそれを可能にする観察データが欠けていた。本研究で得られる図2に示す二次元マップに基づいて、表面の原子配列を変化させる前後でイオン生成率分布の強度と方向を詳細に解析することにより、個々の原子が周辺の原子位置での電場環境をどのように規定しているかについての精密かつ定量的な解析を行うことが可能になったという点で、電界イオン化過程の微視的なメカニズムの解明という観点からも画期的な成果と言える。

(2) 試料上の空間領域における電場強度分布の定量的評価に関する成果:

通常の FIM 装置に μPH を装備することにより、試料表面上の特定の原子位置、あるいはその周辺の限定した領域における電界イオン生成率の変化を詳細に調べることが可能になる。と同時に、様々な直径の μPH を用いることで、イオン化が効率的に起こる空間領域 (Ionization-zone: IZ) が試料電場を変えることでどのように拡がって行くか、即ち、表面に平行な方向での IZ の「広がり」を定量的に評価することが可能になる。これまでは、表面に対して垂直な方向の IZ の「厚み」は、放射イオンの持つ運動エネルギー幅を解析することで正確な評価が行われて来た。しかし、水平方向の「広がり」に関しては評価手法すら存在しなかった。一般的に、単一の原

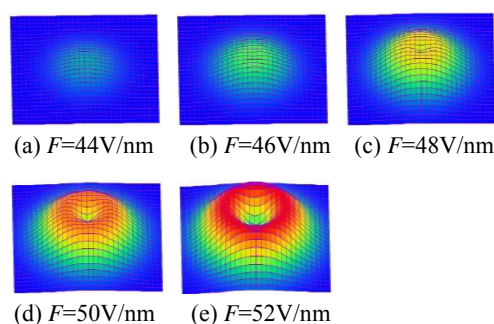


図3. 表面電場の増加に伴ってイオン化領域 (IZ) の水平方向の拡がりが変化する様子のシミュレーション結果

子上における電界イオンの生成率の分布は、試料表面の電場が強くなるに従って図3に示すような変化を辿る。IZ の中心位置 (着目する原子の直上に対応する) での電界イオン生成率の変化する様子を注意して見ると、表面電場の増大に伴って、電界イオン化が活発に起こる領域が徐々に周辺部に移って行き、中心位置のイオン生成率が周囲よりも低くなる状況が出現することが分かる。これは、低い表面電場の場合には、電界イオン化を起こす導入ガス (He または Ne) が原子直上付近に到達して段階でようやくイオン化を起こすのに対して、表面電場がより強くなると原子直上まで行き着かなくてもその周辺の電場強度でも十分にイオン化を起こすことが出来るようになり、反って原子直上付近では導入ガスが中性状態で辿り着けないからである。今述べたことは至極当たり前のように思えるが、イオン検出領域をサブアトムレベルまで絞り込んだときに何が起こるかという着想が無ければ、このようなイオン生成率の電場依存性が観測されるということに気付くことも無いであろう。また、イメージングガスの種類とプローブホール径を変えることで、IZ に形成されている電場分布の中の何処に 44V/nm と 35V/nm に相当する電場強度の位置が存在するかということも、He

ガスおよび Ne ガスの BIF をマーカー（指標）として利用出来るという着想にも行き着かないであろう。実際に、He の電界イオン化に対して 4 種類の径の大きさのプローブホールを使って、電界イオン検出数の表面電場依存性を測った結果を図 4 に示す。

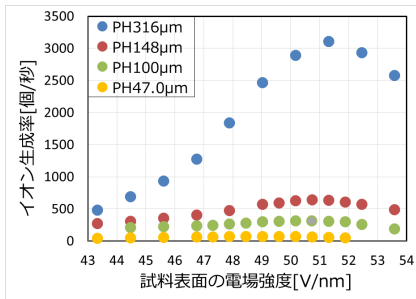


図 4. W(112)ステップ端の原子位置で観測した、4 種類のプローブホール径を用いた He 電界イオン化率の表面電場依存性

予想した通り、電界イオンの検出数の表面電場依存性が低電場領域で単純に増加し、高電場領域では減少に転じている振る舞いを明確に捉えることに成功した。各曲線の振る舞いを詳しく見ると、プローブホール径を大きくすると増加から減少に変わる時の表面電場強度が少しずつ高い値にシフトしていることが読み取れる。この表面電場強度のシフトこそが、プローブホール径で規定した電界イオンの検出領域の大きさに対応して、表面電場強度が徐々に大きくなるに従って IZ の中に形成された電場分布に存在する He の BIF (44V/nm) と一致する場所がどのように広がって行ったかを示す軌跡である。導入ガスを Ne に変えて同様の観測を行い、Ne の BIF (35V/nm) の場所が表面電場強度の変化に対してどのように広がったかを示す結果も取得した。図 5(a)、(b)に、それぞれの測定

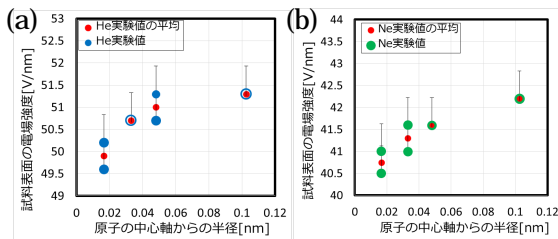


図 5. 試料表面の電場強度の変化に対する、(a) 44V/nm と(b) 35V/nm の電場強度を示す場所が W 原子直上軸から見た水平方向への距離の変化する様子 IZ は、W 原子直上 0.4nm の高さ に在ると仮定する

結果を示す。

図 5. (a)から分かるように、He 原子の BIF (44V/nm) をマーカー（指標）として、その電場強度を示す空間内の位置が試料表面の電場が変化する時に W 原子直上から見て

どのように水平方向に離れて行くかを定量的に捉えることに成功した。導入ガスとして Ne 原子を用いた時の結果と比較すると、44V/nm の電場強度の位置が原子直上からの水平方向で最初の距離 0.018nm 変化する間に表面電場に 0.8V/nm の変化が必要なのに対して、35V/nm の電場強度の位置は、同じ距離 0.018nm 離れるのに表面電場の変化が 0.5V/nm で起こってしまうことが明らかになった。即ち、表面原子上空に形成される電場分布において、試料表面の電場を大きくして行くと、44V/nm という高い電場強度を持つ場所はなかなか広がって行かないのに対して、寧ろより低い 35V/nm の電場強度を持つ場所の方が比較的早く周辺に広がって行く傾向にあることを示している。このことは、これまでの FIM 像の観察において定性的には理解されて来た事実と符号している。そのことを確認するために、図 6 に、試料 Tip への印加電圧を変えて観察した時の FIM 像として、比較のためにイメージングガスとして (a) Ne と(b) He をそれぞれ導入した場合を示す。

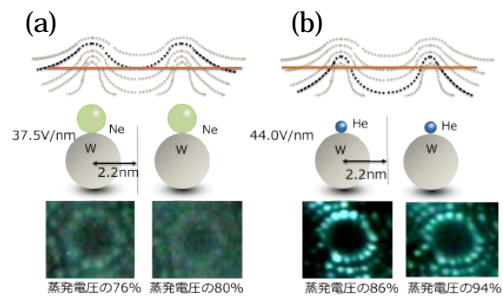


図 6. 試料 Tip への印加電圧を変えた時の、(a) Ne ガスと(b) He ガスを用いた場合での FIM 像の画質の違い

図 6 (a)に見られるように、Ne 原子を用いた場合は、試料電圧を 76%から 80%までの 4% 変化させるだけで FIM 像の中に見られる一つ一つの輝点が急速にぼやけて行き、画質が劣化する様子が分かる。一方、図 6 (b)に見られるように、He 原子を用いた場合は、試料電圧を 86%から 94%までの 8%変化させても個々の輝点はしっかりと分離して観察され、若干の輝度の低下は見られるが依然として FIM 像としての画質は良好である。つまり、これまで W 試料の FIM 像の観察を行う場合、イメージングガスとして導入する希ガス原子としては Ne ガスより He ガスの方が良好であることは経験的に分かっていたが、何故そうなのかの理由について、特に電場形成に関する決定的な証拠は見出されないまま今日に至っていたというのが状況であった。本研究によって、He および Ne をイメージングガスに用いた時の試料表面原子直上において、具体的に 44V/nm と 35V/nm の電場強度の場所が試料電場を変化させた時に空間内のどの位置に在るかを定量的に初めて捉えることの出来たことは非常に大きな成果で

あり、実験および理論両面からのより精密な表面電子物性の研究に大きなインパクトを与えることは間違いない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

K. Saito, A. Kobayashi, The gas distribution of He and Ne at metal surface in the field ion microscope, Proceedings of the 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 査読有り, 2014,3PN-74.

[学会発表](計4件)

Y. Oota, T. Wakimura, A. Kobayashi, Anisotropy of local Ne field ion yield distributions at W(112) plane edge site, Atom Probe Tomography and Microscopy, 2016年6月13日, Gyeongju (South Korea).

太田康、脇村竜也、森岡諒太郎、小林中、マイクロプローブホール電界イオン顕微鏡を用いた単一原子領域内のイオン生成率分布の精密測定、第35回表面科学学術講演会、2015年12月3日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

豊泉周也、山田達気、太田康、小林中、電界イオン顕微鏡における電界吸着原子上の電場強度の定量的評価、第34回表面科学学術講演会、2014年11月6日、島根県立産業交流会館(島根県松江市)

K. Saito, A. Kobayashi, The gas distribution of He and Ne at metal surface in the field ion microscope, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014年11月3日, Matsue (Japan).

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.a-phys.eng.osaka-cu.ac.jp/bunko-g/top.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林中 (KOBAYASHI, Ataru)
大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30271373