

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成18年度採択研究代表者

宝野 和博

(独)物質・材料研究機構磁性材料センター・フェロー

レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用

§ 1. 研究実施の概要

従来の電圧パルスの代わりに、レーザーパルスで電界蒸発をアシストするレーザー補助広角3次元アトムプローブを開発するとともに、デバイスなどの任意領域から針状試料作製を行う技術を開発した。それを、従来法では不可能であった、半導体・磁気・スピントロニクスデバイスなどの解析に応用し、レーザー補助広角3次元アトムプローブ(3DAP)が汎用的ナノ解析手法として有効であることを実証しつつある。必要に応じて TEM による相補的解析も進め、新手法のナノ解析法としての特長を明確にする。本プロジェクトにより、3DAP 用高速位置敏感検出器ならびにフェムト秒レーザーを購入、新たに設計した広角アトムプローブ用筐体に組み込み、レーザー補助広角3DAP として動作させ、その基本性能評価を実施すると共に、性能向上のための改良を行っている。また、超短パルスレーザーシステムを既存のエネルギー補償型 3DAP に導入し、レーザーイオン化の基礎過程解明のための実験の準備を行った。新装置の実証を行うために、応用として難分析試料、磁気・半導体デバイスに適用し成果を上げつつある。また、絶縁体分析についても、紫外域の短波長レーザーを用いることで、世界で初めてバルクのナノコンポジットセラミックスの解析に成功した。

§ 2. 研究実施体制

(1)「アトムプローブ」グループ

- ① 研究分担グループ長:宝野 和博(物質・材料研究機構、フェロー)
- ② 研究項目
 - 1) レーザー広角 3DAP の稼働と最適化

- 2) 難分析金属試料及び磁性・半導体デバイスのナノ組織解析
- 3) 絶縁体材料ナノ組織解析の可能性探索

(2)「レーザーイオン化」グループ

- ① 研究分担グループ長: 西村 昭彦(日本原子力研究開発機構、研究主幹)
- ② 研究項目
レーザー蒸発の基礎過程の解明

(3)「レーザーイオン化機構解明」グループ

- ① 研究分担グループ長: 塚田 捷(東北大学、教授)
- ② 研究項目
レーザー補助アトムプローブにおけるレーザーイオン化の基礎過程の解明

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1)「アトムプローブ」グループ

① 研究目的および方法

レーザーパルスにより電界蒸発をアシストすることにより、直線型3次元アトムプローブにおいて、質量分解能 $m/\Delta m > 1500$ FWHM を達成、同時に試料検出器間距離を短くすることで取り込み面積の拡大 ($80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$)を図り、高質量・高空間分解能、広領域測定が可能なレーザー補助広角3DAP の開発を行う。この装置を用いて、金属・半導体・セラミックスなどの様々な試料についてレーザーアシストによる電界蒸発の最適化条件を探索し、従来の 3DAP では解析不可能であった金属・半導体・セラミックスからなる先端磁気・スピントロニクス・半導体デバイスのナノ組織解析に応用する。それにより、本手法が汎用的ナノ解析法として有効であることを実証する。この目的を達成するために、本年度は、これまでに立ち上げたレーザー補助広角3DAP の性能向上を目指した検出器及び筐体の改良を行い、その実証試験として、従来の 3DAP では分析できなかった難分析金属試料及び磁性・半導体デバイス、絶縁体への解析を試みるとともに、測定用試料作製方法、測定条件の最適化を行った。

② 結果

1) レーザー広角 3DAP の稼働と最適化

H19 年に稼働させたレーザー補助広角3DAP は、パルス照射の繰り返し周波数が 2kHz で稼働していたが、これを高速化することで、低い電界でのデータ収集を行い、試料破壊頻度を低下させることを目的として、最大 100kHz まで対応できるように、新たなレーザー及び検出器を導入した。

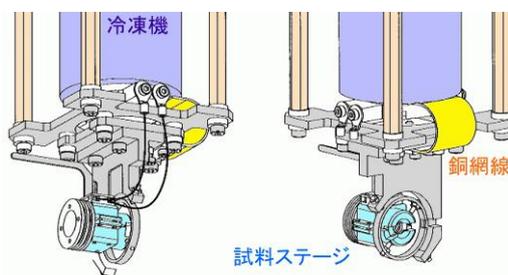


図1 試料ステージの振動対策

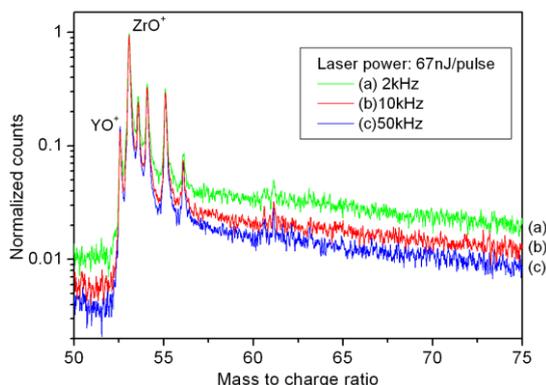


図2 質量スペクトルの繰り返し周波数依存性 (試料: 8mol.%Y₂O₃-ZrO₂セラミックス)

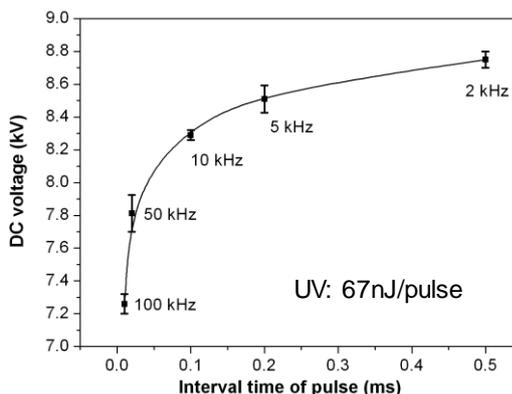


図3 一定蒸発速度を得るために必要な DC 電圧と繰り返し周波数の関係 (試料: 8mol.%Y₂O₃-ZrO₂セラミックス、蒸発速度: 0.001~0.1 ion/pulse)

また、波長変換とレーザー照射の高繰り返し化によるパワーの減少を補うためレーザー光を集束する必要があったが、本装置では、試料冷却に用いる冷凍機に直接試料ホルダーを取り付けていたため、試料が大きく振動し、レーザー光の集束が困難であった。そこで、図1に示すように、試料ステージを冷凍機から分離し、筐体に固定するという振動対策を行い、従来の約 1/3 の振動レベル(標準偏差 <math>< 3.0 \mu\text{m}</math>)を達成した。これらの対策によって、3 倍波(343nm)の波長によ

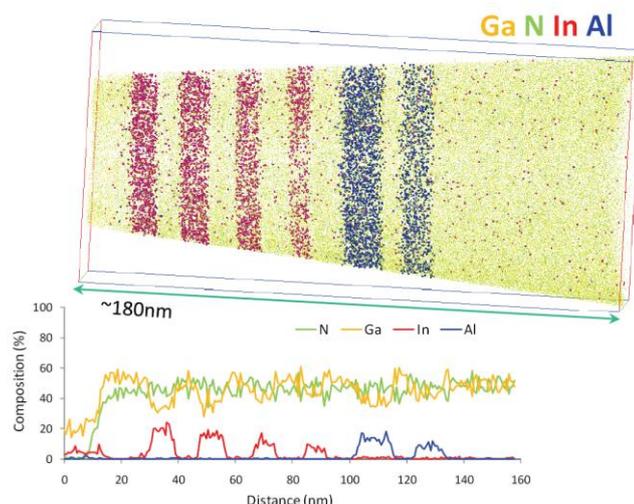


図4 GaInN 試料から UV レーザー補助 3DAP によって得られた 3D 原子マップと組成プロファイル

っても容易に、電界蒸発を補助することが可能になり、試料破壊頻度も低下し、検出速度の高速化($\sim 1 \times 10^6$ ion/時間)も達成できた。さらに、この高速化によって、図2に示すようにバックグラウンドノイズが大きく低下することが確認された。これは、高速にイオンを取得することで、パルスが照射されたタイミング以外で蒸発するイオンの比率が低減できたことによると考えられる。但し、図3に示すように、レーザーパワーを固定し、繰り返し周波数を増加させると、一定の蒸発速度を得るために必要な DC 電圧が減少することが分かった。これは、高周波数化によって熱的影響が大きくなることを示すものであり、繰り返し周波数も最適な条件を探索する必要がある。

また、本年度、3 倍波(343nm)レーザーパルスによって絶縁体解析に成功したので、さらに、短波長である 4 倍波(257nm)の実験を行うために、波長変換を行う非線形光学結晶、レーザー照射位置を確認するための紫外光対応 CCD カメラを導入し、波長の依存性を調べるための環境を整えた。

2) 難分析金属試料及び磁性・半導体デバイスのナノ組織解析

昨年度に引き続き、本年度、H19 に稼働させたレーザー補助広角 3DAP を用いて、最先端の磁性・スピントロニクスデバイスや半導体デバイス、難分析金属試料の解析に応用する実証実験を継続した。本年度は、343nm の短波長レーザーを用いることにより、試料破壊頻度が低減され、また、検出器の高速化によって、効率的な測定が可能になった。半導体デバイスの解析としては、試料作製条件、測定条件の最適化により、青色レーザーダイオード素子 GaInN(図4)、TMR デバイス、MOS デバイス等の測定に成功し、元素分布に関して新しい知見を得ることができた。

また微細ペルチェ素子の解析に本装置を応用することにより、他の手法では得難い相分離に関する情報を得ることができた。福島らは微細加工により接合のサイズをサブマイクロにまで微細化させた面直電流型金属接合(CPP-MJ)素子が、通常バルク金属接合の数倍の値を示すことを報告したが、微細金属接合におけるペルチェ効果の増大現象を説明するため、サイズや磁性

の効果に着目したモデルが提案されたが、その理由はあきらかでない。その検証のため、520 mV というバルク接合のゼーベック係数から予測される値(～12 mV)の 40 倍以上もの巨大ペルチェ効果発現する Au/CuNi 薄膜の微細組織解析を 3 次元アトムプローブにより行った。Au (20 nm)/ Cu_{0.45}Ni_{0.55}(100 nm)/Ta (5 nm)/SiO₂ 基板の薄膜に保護層を加えたのち、集束イオンビームを用いてリフトアウト法により針状試料を作製、レーザー補助アトムプローブで 1300 万個の原子位置の測定を行い、Au 層と CuNi 層とを含む 3 次元アトムマップを得た。その結果 CuNi 層に明らかな濃度変調が見られ、Cu リッチ相(Ni 組成 ～50 at.%)が図5のように膜成長方向に沿って柱状に発達し、Au との接合面でナノ界面を形成していることが示唆された。Cu リッチな柱状相と Ni リッチな粒界相(Ni 組成 ～64 at.%)はともに室温で常磁性を示すと期待されることから、本研究結果は Au/CuNi 微細接合の巨大ペルチェ効果発現に磁性が関与していないことを示唆している。

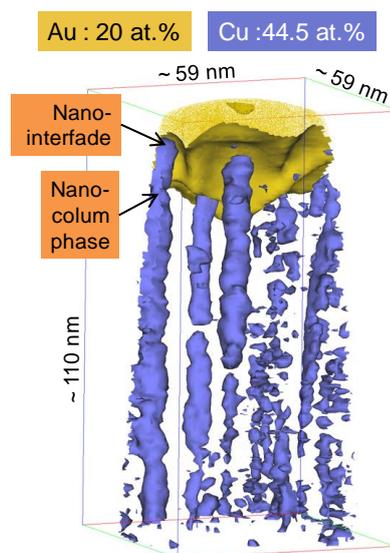


図5 Au/ Cu_{0.45}Ni_{0.55} 薄膜中の Cu 等濃度面

これらいずれの解析例も短波長レーザー補助アトムプローブにより破壊頻度が低減されたことと、マイクロサンプリング法を応用した集束イオンビーム法を応用した試料作製法の確立により初めて可能となった解析であり、従来型の 3DAP に比してレーザー補助アトムプローブの優位性を如実に示した実証例である。

3) 絶縁体材料ナノ組織解析の可能性探索

昨年度に引き続き、本年度、H19 に稼働させたレーザー補助広角 3DAP を用いて、絶縁体試料の解析を試みた。特に、本年度は、343nm の短波長レーザーを用いることにより世界で初めてバルク絶縁体であるナノコンポジットセラミックスの解析に成功した⁷⁾。図6は、ZrO₂-MgAl₂O₄ ナノコンポジットセラミックス試料から得られた 3D 原子マップと、原子マップ中で選択した領域から得られた組成プロファイルである。絶縁体であっても、試料のナノ組織を反映した元素分布が詳細に再現されており、さらに、粒内の組成の同定や、粒界偏析の定量解析が可能になり、本プロジェクトによって、バルク絶縁体のアトムプローブ解析が可能であることが初めて実証された。これまでに、バルク絶縁体である ZnO、Al₂O₃、CeO 等のセラミックス材料、Li イオン二次電池陽極材料 Li(Ni,Co,Al,Mg)O₂ の 3DAP 解析に成功しており、バルク絶縁体中の粒界偏析、粒内の組成変動等の定量的な原子レベルの 3D 解析が可能になり、解析の可能性探索のステージから実用的なレベルに到達した。

(2) 「レーザーイオン化」グループ

① 研究目的および方法

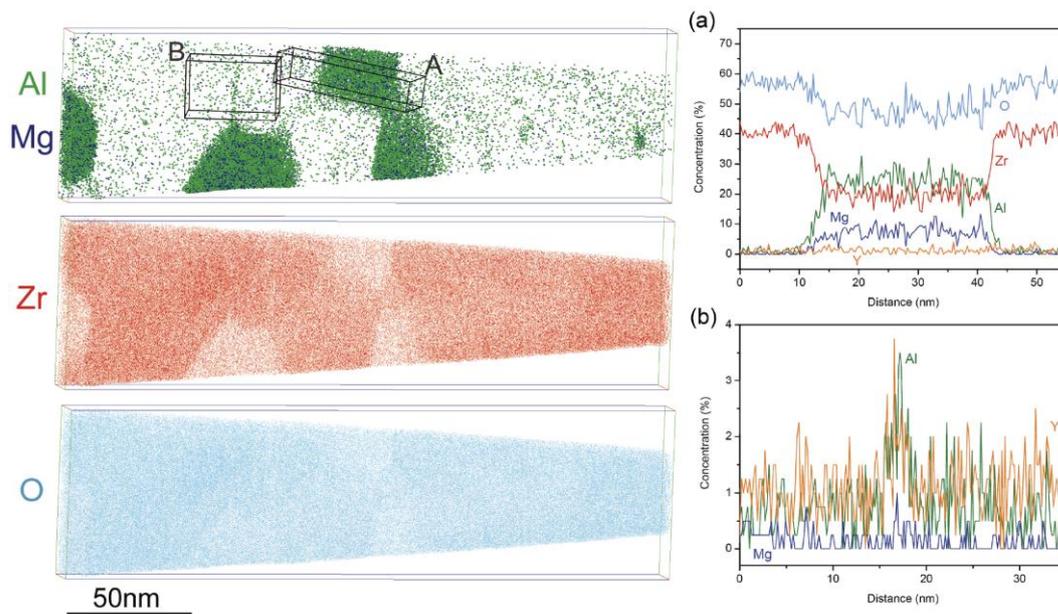


図6 $\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ナノコンポジットセラミックス試料から UV レーザーアトムプローブによって得られた 3D 原子マップと組成プロファイル

前節で述べたレーザー補助イオン化アトムプローブレーザーの開発においては、レーザー光の短パルス化による熱影響の低減に加えて、レーザー光を短波長化することで試料破壊を大幅に減らすことが出来た。この結果は、従来レーザー加工の分野では、窒素レーザーやエキシマレーザー等の紫外線レーザーを用いた材料加工の分野において実施されてきた。気体或いは固体中のプラズマとレーザーの相互作用を考慮する際に重要なのが、物性としてのプラズマ共振周波数とレーザー光の波長、及び相互作用としての時間長さである。これが共鳴条件から離れている場合には有効な加熱が得られない。共鳴条件と合致している場合には、レーザー光の電磁波からプラズマへのエネルギー移動が効率的に生じる。この際、材料の構成原子の結合エネルギーがレーザー光の光子のエネルギーと近い場合には、結合の切断即ちイオン化が生じる。但し、アトムプローブで対象とする表面の原子は、最表面の原子でありバルクと真空の境にある。このため、局所毎の原子のイオン化閾値が異なる。また、装置自体の運転を、イオン化が決定論的なプロセスではなく確率論的なプロセスで支配される領域で行う必要がある。通常、レーザー100パルス照射あたりにイオン発生が1度起こるといった状態が、試料の破壊を防ぐために必要である。このため、強度に加えて波長の条件を連続的に可変できる波長変換システムを整備し、アトムプローブとの組み合わせを実施してきた。

② 結果

システムについては、フェムト秒レーザーに付加した波長変換ユニットの精密調整を実施した。波長変換ユニットは、波長 800nm のフェムト秒レーザー光を3つに分割する。第1のレーザー光でファイヤ内部に集光し非線形光学現象を利用して、200nm から $2.8 \mu\text{m}$ の範囲の波長のフェムト秒白色パルスを発生させる。位相整合角の一致した光パルスを選択して、続く軸対称照射条件に

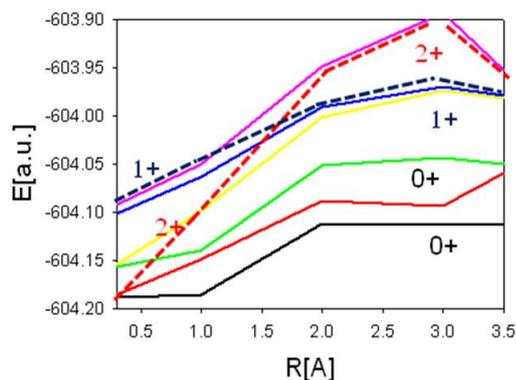
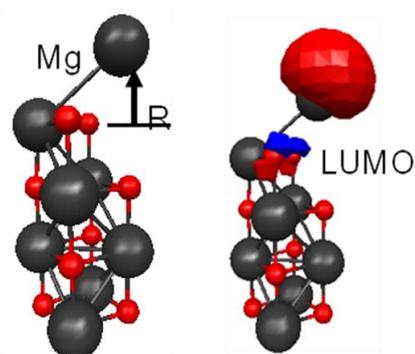
て第2のレーザー光を用いてOPA(光パラメトリック増幅)を行う。最後に、第3のレーザー光を用いて非軸対称の条件においてOPAを実施する。これより、1.5mJのパルスエネルギーより30~100 μ Jのパルスエネルギーの波長変換光を得ることが出来た。この変換効率の維持には、温度及び湿度の安定化が不可欠であり、これが充分でないと著しく出力が低下する。このため、実験室の温度調整機能とは別に、除湿機能を設けたブースを設置し、システムの安定化を図った。

加えて、フェムト秒レーザーシステムの発振器には、昨年までのカーレンズモードロックのチタンサファイヤ発振器に代わって、エルビウムファイバーによる1.5ミクロン波長レーザーを導入し、これの2倍高調波をとることで、800nmの再生増幅器へのインジェクション光とした。これにより、波長可変フェムト秒レーザーパルスによるイオン化補助レーザーアトムプローブの完成となった。既に昨年よりの改造で本アトムプローブは直線型とリフレクトロン型の2つの機能を1台のシステムに持たせている。今後、絶縁体の分析最適条件の波長探索により、次節で述べるイオン化機構の解明を進めることが可能となった。

(3)「レーザーイオン化機構解明」グループ

本年度は強電界下でのレーザーイオン化機構を探る最も重要な手掛かりを与える断熱ポテンシャル面の理論的な解析を進めた。すなわち、 SrTiO_3 、 MgO などの酸化物や絶縁体表面の強電場が印加された状況での断熱ポテンシャル面を、第一原理密度汎関数法あるいは配置間混合分子軌道法にもとづき計算した。ポテンシャル面を記述する空間は、簡単のため脱離粒子と表面間の距離にとった。理想表面の場合に加えて、結晶の角やステップ端におけるイオン脱離を解析した(図7参照)。この状況を記述するために、クラスターモデルを採用し光励起状態と基底状態のそれぞれについて断熱ポテンシャル面を計算し、光励起が原子蒸発を誘導する機構を検討している。また、微視的な電界分布を精度よく取り入れ、比較的広領域での電子状態を記述するために embedded cluster 法を適用して、断熱ポテンシャル面に関する計算を実施した。

電界強度によって、どのようにポテンシャル面が変化するか、特に光励起した状態の断熱ポテンシャル面の振る舞いを解析しつつある。光励起の断面積、試料側での帯電効果についても考察を進めている。また、光イオン化の光励起エネルギー依存性は、物質固有の特徴を示すと期待され



Electric field: 0.5 [V/Å]

図7 MgOコーナからのMgイオンの蒸発最低非占有軌道(LUMO) (上図)と、基底および各種励起状態のポテンシャル面 (下図) 配置間混合分子軌道法 (MRMP 2) による計算結果

るので、その理論解析を注意深く行っている。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. M. Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, F. Matsukura and H. Ohno, 3DAP analysis of (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor thin film, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 644-648, 10.1016/j.ultramic.2008.11.011.
2. A. Nishimura, K. Nogiwa, T. Otake, T. Ohkubo, K. Hono, K. Kondo and A. Yokoyama, Influence of laser irradiation condition on a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 467-471, 10.1016/j.ultramic.2008.11.027.
3. C. L. Mendis, K. Oh-ishi and K. Hono, Effect of Al additions on the age hardening response of a Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca (at.%) alloy - TEM and 3DAP study, *Mat. Sci. Eng. A*. 527 (2010) 973-980, 10.1016/j.msea.2009.09.015.
4. T. T. Sasaki, T. Ohkubo and K. Hono, Microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Al-Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Acta Mater.* 57 (2009) 3529-3538, 10.1016/j.actamat.2009.04.012.
5. B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo and K. Hono, Bimodally grained high strength Fe fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Acta Mater.* 57 (2009) 3277-3286, 10.1016/j.actamat.2009.03.034.
6. X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki and K. Hono, Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation, *Scripta Mater.* 60 (2009) 1056-1061, 10.1016/j.scriptamat.2009.02.019.
7. Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita and K. Hono, Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics, *Scripta Mater.* 61 (2009) 693-696, 10.1016/j.scriptamat.2009.05.043.
8. Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Ohta, Y. Yoshizawa and K. Hono, Three-dimensional atom probe study of Fe-B-based nanocrystalline soft magnetic materials, *Acta Mater.* 57 (2009) 4463-4472, 10.1016/j.actamat.2009.06.008.
9. K. Oh-ishi, C.L. Mendis, T. Homma, S. Kamado, T. Ohkubo and K. Hono, Bimodally grained microstructure development during hot extrusion of Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca-0.16Zr (at.%) alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 5593-5604, 10.1016/j.actamat.2009.07.057.
10. H. Sepehri-Amin, W. F. Li, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose and K. Hono, Effect of Ga

addition on the microstructure and magnetic properties of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powder, *Acta Mater.* 58 (2010) 1309-1316, 10.1016/j.actamat.2009.10.035.

11.H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono, Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets, *J. Appl. Phys.* in press.