

氏 名	世 古 口 麻 紀		
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )		
学位授与年月日	平成 4 年 7 月 8 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻		
学位論文題目	EELS/ラマン複合計測による固体表面の研究		
指 導 教 官	東北大学教授 潮田 資勝		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 潮田 資勝	東北大学教授 脇山 徳雄	
	東北大学教授 宮本 信雄	東北大学教授 澤田 康次	

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

高分解能電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) と高感度ラマン散乱分光は分解能, 表面感度, 測定対象の点で相補的な長所をもっている。そのため各分光法で得られる情報を総合すると, より明確に固体物性の知見を得ることが期待できる。しかし EELS の高分解能化とラマン散乱分光高感度化は各々困難であるため, 現在まで同一環境 (超高真空) 下で研究を行った報告はない。

そこで本研究では超高真空中での高分解能 EELS と高感度ラマン散乱の計測が可能な EELS/ラマン複合計測システムを構築した。またシステムの応用として, ZnSe-ZnS 歪超格子の複合計測を行った。歪超格子のバルクおよび表面・界面についての知見を得, その結果総合的な歪超格子の物性の理解が期待できる。

### 第 2 章 EELS/ラマン複合計測用超高真空チェンバーの構築

本章では EELS/ラマン複合計測システムの全体像と超高真空チェンバーの設計および製作について述べた。

EELS とラマン散乱測定を行う EELS/ラマン・チェンバー, 試料を準備するプレ・チェンバー, 超高真空排気システム, EELS 計測システム, ラマン分光システム, ベーキング・システムで本システムを構成した。EELS の高分解能化のため, 非磁性材料である Al 合金で超高真空チェンバーを作製した。ベーキング終了後 48 時間で  $2 \times 10^{-10}$  mbar に到達し, 超高真空システムとして機能す

ることを確かめている。

### 第 3 章 EELS システムの構成と評価

本章では EELS システムの構成，チャンバー内の磁気遮蔽，EELS の性能評価について述べた。まず EELS システムの一部設計・製作と，システムの組立を行った。 $\mu$ メタルを使用した磁気シールドをチャンバー内に設置することで，EELS の高分解能化に必要な 1 mG 以下に残留磁場を抑えることができた。次に EELS 装置の調整を行い，世界最高水準の性能（分解能，電流量）を引出すことができた。

### 第 4 章 EELS 原理

本章では誘電関数理論を用いた超格子の EELS スペクトルの原理について述べた。

### 第 5 章 ラマン散乱の原理

本章では ZnSe と ZnS が属する閃亜鉛鉱型結晶の (001) 表面に対して後方散乱配置でラマン散乱測定を行う場合の偏光選択則について述べた。

### 第 6 章 歪超格子

本章では歪超格子のモデル，歪による等方物質の格子の変化，歪と光学フォノン周波数との関係，歪と誘電率との関係について述べた。歪超格子を構成する媒質の光学フォノン周波数シフト量を測定することで，各層にはたらく応力の大きさの計算ができることを示した。また研究で測定した ZnSe-ZnS 歪超格子の作製と種類（井戸層 ZnSe と障壁層 ZnS の厚さが  $(70 \text{ \AA} - 70 \text{ \AA})$  の試料）について述べた。

### 第 7 章 歪超格子の EELS 測定

本章では ZnSe-ZnS 歪超格子の EELS 測定の実験とその結果について述べた。結果を図 1 に示す。(a)は試料 (70-70)，(b)は (17-70) の EELS スペクトルである。ストークス側およびアンチ・ストークス側に損失ピークを観測した。

### 第 8 章 歪超格子のラマン散乱測定

本章では ZnSe-ZnS 歪超格子のラマン散乱測定の実験とその結果について述べた。結果を図 2 に示す。(a)は試料 (70-70)，(b)は (17-70) のラマン散乱スペクトルで，LO フォノン許容の偏光配置で測定した。LO フォノン禁制の偏光配置ではフォノン・ピークは観測できなかった。また ZnSe と ZnS の LO フォノン周波数はバルク値からシフトしていることがわかった。

### 第 9 章 複合測定からの評価

本章では ZnSe-ZnS 歪超格子 EELS およびラマン散乱測定結果を総合して得られた知見について述

べた。

ラマン散乱測定から歪超格子は偏光選択則を満たし、エピタキシャル成長していることが確認できた。また ZnSe の LO フォノン周波数のシフト量から計算した結果、ZnSe 層には圧縮歪が $\sim 1\%$ 、ZnS 層には引っ張り歪が $\sim 3.5\%$ 存在していることがわかった。

ラマン散乱から得られた光学フォノン周波数、減衰定数を用いて誘電関数理論で EELS スペクトル計算を行った。その結果、試料 (70-70) では ZnSe に起因した損失ピーク (ZnSe-like mode) が観測され、一方 ZnS に起因した損失ピーク (ZnS-like mode) は観測されていないことがわかった。また試料 (17-70) では ZnSe-like-mode と ZnS-like mode が重なり合った損失ピークが観察されたことがわかった。理論計算との比較から ZnS の電子散乱効率が大きく落ちていることがわかった。

## 第10章 結 論

本章では第9章までに得られた結果を総括した。本研究では EELS/ラマン複合計測システムの構築を行い、真空度および EELS 装置の性能の点で十分に測定装置としての機能を果たすことが確認できた。本システムの評価の応用として ZnSe-ZnS 歪超格子の測定を行った。ラマン散乱測定から ZnSe 層が $\sim 1\%$ 、ZnS 層が $\sim 3.5\%$ 歪んだ状態でエピタキシャル成長していることがわかった。EELS 測定では誘電関数理論での予想と一致したエネルギー値で ZnSe-like mode が観測できた。これに対し ZnSe-like mode の電子散乱確率は理論での予想より減少していることがわかった。

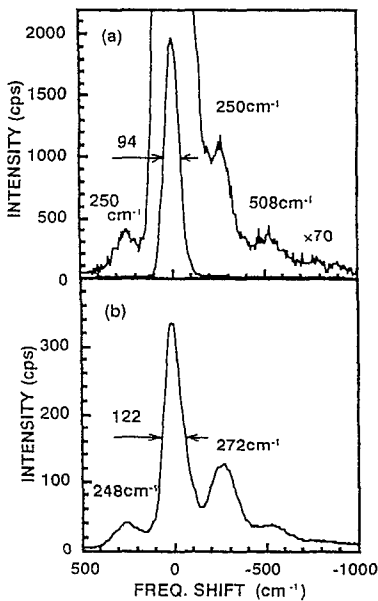


図1 (a) 試料 (70-70) と (b) 試料 (17-70) の EEL スペクトル

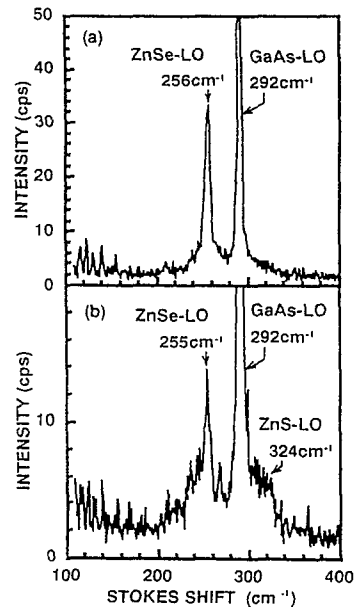


図2 偏光配置 Z(X,Y)Z の場合の試料 (70-70) と (b) 試料 (17-70) のラマン散乱スペクトル

## 審査結果の要旨

電子エネルギー損失分光 (EELS) とラマン散乱分光は固体表面原子の振動分光法として各々の特徴を持った有力な手法であり、両者の複合計測システムの構築が望まれていた。本研究では、EELS とラマン散乱分光による測定を同一超高真空チェンバー内で可能にするシステムを構築し、ZnSe-ZnS 歪超格子の評価に応用した。本論文はその成果をとりまとめたもので、全編10章よりなる。第1章は緒言である。

第2章では EELS/ラマン複合計測システムの全体像を示し、本研究で構築したアルミニウム合金製 EELS/ラマン・チェンバー、超高真空排気システム、試料準備チェンバーなどの設計と製作について詳述している。作製した EELS/ラマン・チェンバーが固体表面研究を遂行する上で必要な超高真空に短時間で達することを確認している。

第3章では EELS システムの構成と高分解能を得るための調整方法について詳述している。表面振動分光システムとして優れた分解能と十分な電流量が得られることを確かめている。これは本研究の重要な成果である。

第4章と第5章では誘電関数理論を用いた超格子の EELS スペクトルの理論、及び ZnSe と ZnS 結晶のラマン散乱の偏光選択則の理論について述べ、第6章では歪超格子構造を形成したときの格子定数の変化と、歪による光学フォノン周波数変化の理論について述べている。

第7章と第8章では ZnSe-ZnS 歪超格子の EELS 測定、及びラマン散乱測定について述べている。この超格子系の EELS 計測は本研究によって初めて行われたものである。

第9章では ZnSe-ZnS 歪超格子の EELS とラマン散乱測定結果を総合してはじめて得られた知見について述べ、ラマン散乱スペクトルの偏光依存性から、歪超格子がエピタキシャル成長していることを確認している。また ZnSe-LO フォノンの周波数から、ZnS 層が ZnSe 層に比較して大きく歪んでいることを明らかにしている。ラマン散乱測定で決定した光学フォノン周波数と減衰定数を用いて誘電関数理論から EELS スペクトルを計算している。理論計算と測定で得られたスペクトルの比較から、観測されたエネルギー損失ピークは ZnSe の表面ポラリトンによるものであること、ZnS の表面ポラリトンによる損失ピークの強度は誘電関数理論で予測される強度より大幅に減少していることを明らかにしている。これは電子物性工学における重要な知見である。

第10章は結論である。

以上要するに本論文は、初めて EELS/ラマン複合計測システムを構築し、計測システムとして優れていることを確かめた上で、ZnSe-ZnS 歪超格子の評価にこれを応用し、複合計測によってはじめて可能な新しい知見を得たもので、表面物性工学および電子物性工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。