

氏名	近藤 祐治	こん どう ゆう じ	
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成13年9月12日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4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)応用物理学専攻		
学位論文題目	多層膜結像鏡を用いた極紫外顕微光電子分光装置の作製と評価		
指導教官	東北大学教授 渡邊 誠		
論文審査委員	主査 東北大学教授 渡邊 誠	東北大学教授 八百 隆文	
	東北大学教授 山本 正樹	東北大学教授 近藤 泰洋	

論文内容要旨

第1章 序論

材料や新しい物質を探索する際、それらの物性を担っている価電子帯の電子構造を調べる必要がある。価電子帯を調べる有力な手法の一つに光電子分光法がある。ところが、新物質を合成する際、大きな結晶が得難いか物質が微小な粒で構成されている場合が多く、微小領域の分析が必要不可欠である。そこで、ここ10数年の間に微小領域の光電子分光を行う顕微光電子分光技術の研究が盛んになり、シンクロトロン放射を光源としたものでは、サブミクロンの空間分解幅が得られるようになった。しかし、シンクロトロン放射は利用場所やマシンタイムなどの制限があるため、実験室で利用できる顕微光電子分光装置の必要性が指摘されてきたが、事実上実現されていない。そこで、実験室で利用できる顕微光電子分光装置を開発することを本研究の目的とした。本研究では顕微方式としてエネルギー分解能、空間分解能の両性能を両立させやすい走査型を選択し、縮小光学系には直入射型のSchwarzschild光学系を、光源には実験室で使い易いHe放電管(He-I(21.2 eV)およびHe-II(40.8 eV)共鳴線)を用いた。励起エネルギーが100 eV以下の領域では、軌道の対称性により光遷移確率に顕著な励起エネルギー依存性があるため、励起エネルギーを変えることで部分状態密度を求めることができる。従って、両共鳴線が利用できるように特に工夫した。

第2章 顕微光電子分光装置の設計仕様

本研究で開発した実験室で利用可能な顕微光電子分光装置の設計仕様は以下の通りである。光学系のみでは1 μm、装置全体としては10 μmの空間分解幅を、エネルギー分解幅については

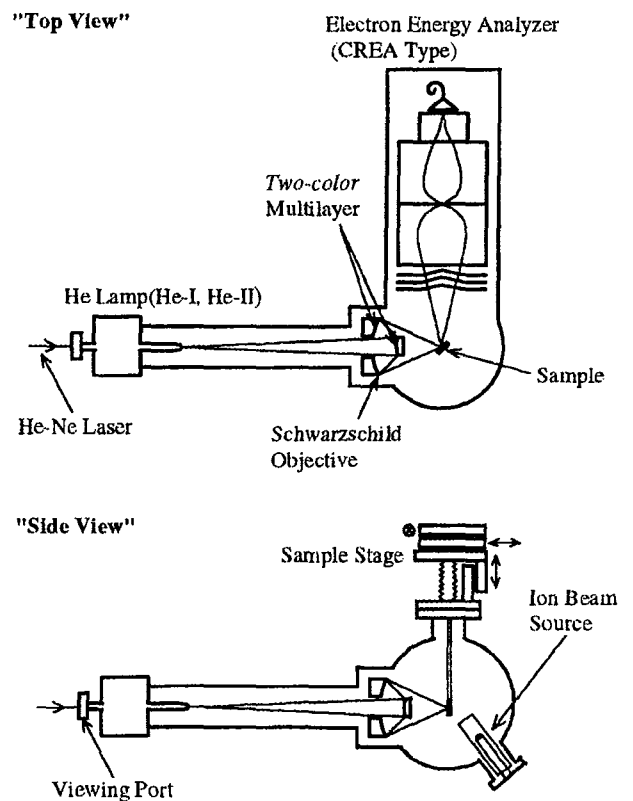


図1 顕微光電子分光装置の概略図

0.1 eV を設計目標とした。また、励起エネルギーは He-I, He-II の両共鳴線で利用できるものとした。設計した顕微光電子分光装置の概略図を図 1 に示す。この顕微光電子分光装置は以下のような構成部に大別できる。

- ・ Schwarzschild 縮小光学系(He-I, He-II 共鳴線を同時に反射する多層膜を含む。)
- ・ 光電子分光器
- ・ He 放電管

第3章 二色多層膜

Schwarzschild 縮小光学系は直入射光学系であるため、表面が単一の物質でコートされた鏡では極紫外光を効率良く反射できない。高い反射率を得るためには2つの物質を何十層にも交互に積層した多層膜をコートする必要がある。しかし、多層膜は決まった入射角度では決まったエネルギーの光しか反射しないため、He 放電管から放射される He-I, He-II の両共鳴線を同時に反射することはできない。そこで、顕微光電子分光装置の開発の第 1 段階として He-I, He-II 共鳴線を同時に反射する反射多層膜「二色多層膜」を開発した。二色多層膜の構造は図 2 に示すように SiC(単層膜; He-I 反射膜)-Mg/SiC(多層膜; He-II 反射膜)で、膜厚は SiC(10.0 nm)-Mg(10.2 nm)/SiC(6.0 nm) である。作製はマグネトロンスパッタ装置で行なった。また、反射率測定は分子科学研究所 UVSOR BL5B で行ない、その結果、He-I で 22 %、He-II で 31 % の反射率を持つことがわかった。次いで、二色多層膜を成膜する際の球面鏡上のそれぞれの位置における膜厚分布補正を行なった。多層膜の周期長分布を $\pm 2\%$ 以内に抑えることで、反射率の低下を防ぐことができた。

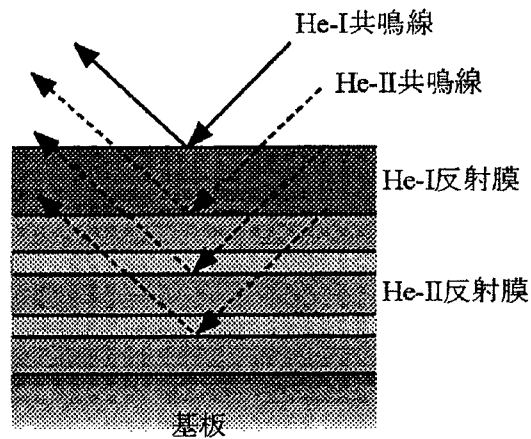


図 2 二色多層膜の概念図

第4章 Schwarzschild 光学系

まず、同心型配置の Schwarzschild 光学系に対する近軸結像式において 3 次の球面収差とコマ収差を取り除く条件でパラメーターを求めた。次いで、光線追跡法で結像性能評価しながら、球面鏡間距離を変化させることで Schwarzschild 光学系の結像性能を最適化した。その結果、回折限界(He-II 共鳴線に対して 61 nm)以下の結像性能を持つ光学系を設計した。その光学系のパラメーターを図 3 に示す。しかし、この性能を実現するためには 2 枚の球面鏡の形状誤差、設置誤差(2 枚の球面鏡の中心軸の光軸と垂直方向へのずれ)をできるだけ減少させる必要がある。実際に製作した球面鏡の形状誤差は He-Ne レーザーを用いた干渉計測の結果、凹面鏡で $\lambda/8$ 、凸面鏡で $\lambda/10$ と見積もった。また、 $1\ \mu\text{m}$ の空間分解幅を実現できるように設置誤差も $14\ \mu\text{m}$ 以内に抑えた。可視光による評価の際には直径 $300\ \mu\text{m}$ のピンホールと Xe ランプ(白色光源)を用いてナイフエッジ測定を行なった。この場合には $5\ \mu\text{m}$ の微小スポットが得られることがわかった。

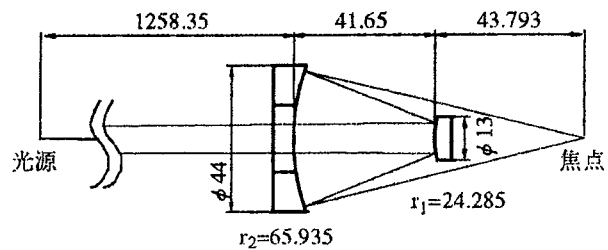


図 3 Schwarzschild 光学系の設計パラメーター

第5章 He 放電管

本研究では DC グロー放電を用いて He-I, He-II 共鳴線を発生させた。放電管の構成は大きく分けて放電部と差圧排気部から成る。また、顕微光電子分光を行なう際の微小スポットの位置出しのために He-Ne レーザーを通すビューポートが設けられている。この放電管の顕微光電子分光測定に適した放電条件を得るための基礎実験を行なった。Au の薄膜の価電子帯スペクトル強度から He-I, He-II 共鳴線それぞれの相対強度を見積もり、その結果、最適な放電条件は He-I 励起時は 6 Pa 以上、He-II 励起時は 2 Pa であることがわかった。

第6章 光電子分光器

本研究で使用した光電子分光器は Cylindrical Retarding Field Analyzer (CREA) である。電子軌道計算を行なった結果、比エネルギー分解幅 $\Delta E/E=0.008$ であることがわかった。さらに計算から光電子分光器の各電極にかかる電圧パラメーターを求めた。

第7章 顕微光電子分光装置の組み立てと性能評価

前章までに示した He 放電管、光電子分光器と二色多層膜をコートした Schwarzschild 結像鏡を組み合わせて顕微光電子分光器を作製した。試料チャンバーには残留磁場の影響を受けないように 2 重磁気シールドを収め、その中に試料を設置し、また試料表面のクリーニングのための Ar イオン銃と蒸着源を取りつけた。そして、この装置の性能評価(エネルギー分解幅、空間分解幅)を行なった。用いた標準試料はイオンコーターで Au を蒸着した #150 メッシュ(バーの幅 43 μm , バーの間隔 120 μm) である。また、試料の表面のクリーニングには Ar イオン銃を用いた。エネルギー分解幅は Au のフェルミ端から評価し、フェルミ-ディラック関数を ΔE の半値幅を持つガウス関数でコンボリューションした。その結果、図

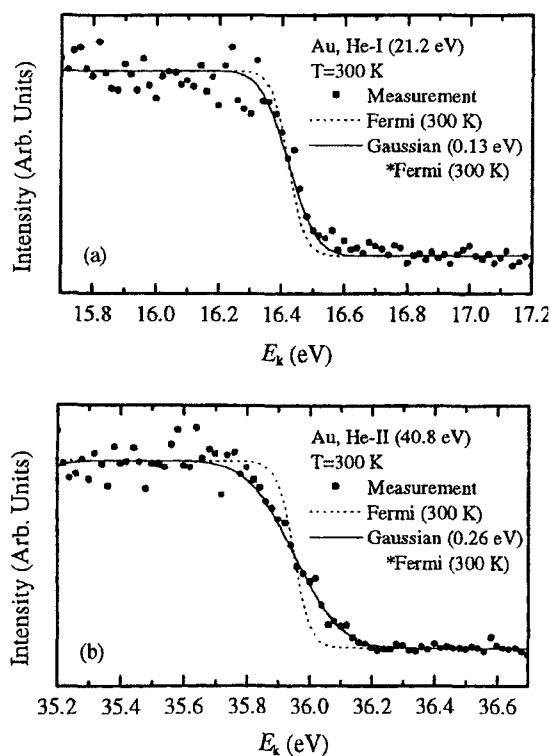


図4 Au のフェルミ端近傍の顕微光電子分光測定結果

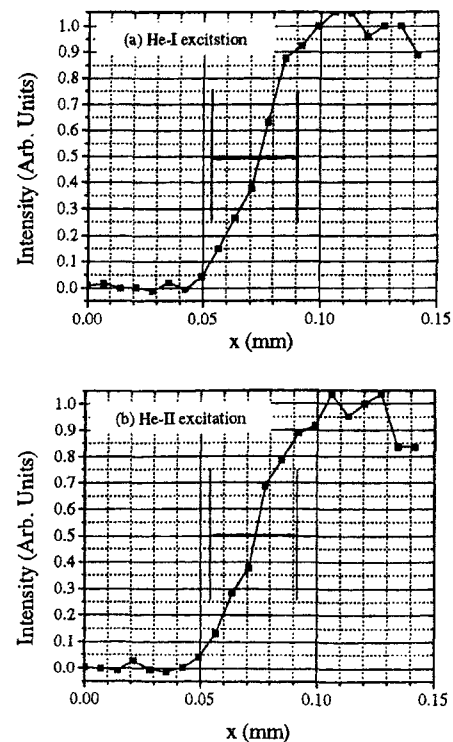


図5 メッシュを走査して得られた光電子強度変化

4に示すように $E=16.42\text{ eV}$ で $\Delta E=0.13\text{ eV}$, $E=35.95\text{ eV}$ で $\Delta E=0.26\text{ eV}$ と見積もることができた. この結果は光電子分光器のエネルギー分解幅の設計値とはほぼ同程度であった. 次にメッシュを走査し, ナイフエッジ測定を行なうことにより空間分解幅の評価を行なった. その結果を図5に示す. 90%-10%の光電子信号の強度変化の幅から見積もって $37\text{ }\mu\text{m}$ 程度となった. ただし, 測定時の試料の配置が光軸に対して 45° 傾いていたので, そのことを考慮すると真の空間分解幅は $26\text{ }\mu\text{m}$ であることがわかった.

第8章 微小結晶の顕微光電子分光測定

開発した顕微光電子分光装置が実用的に有用であることを微小結晶の価電子帯スペクトルを測定して示した. 選んだ微小結晶は MWO_4 ($M=\text{Mn, Fe, Ni}$) である. この MWO_4 は触媒や湿度センサーとして使われており, 電気伝導度測定からバンドギャップが調べられてきた. しかし, 現在のところ大きくても長さ数 mm, 幅 1 mm 程度のものしか作製できないために光学測定はほとんど行なわれておらず, 価電子帯の電子構造はわかっていない. そこで本研究で開発した顕微光電子分光装置を用いて MWO_4 微小結晶の価電子帯スペクトルを測定した. その結果を図6に示す. この実験結果からわかるように価電子帯の浅い部分(構造 A)では He-I 励起の方が He-II 励起の光電子放出強度が大きい. 反対に, 深い部分(構造 B)では He-I 励起の方が He-II 励起よりも小さい. 一方, J. Yeh and I. Lindau によって計算された励起断面積の結果によると $\text{M } 3d$ は He-I 共鳴線よりも He-II 共鳴線に対して, $\text{O } 2p$ は He-II 共鳴線よりも He-I 共鳴線に対して励起断面積が大きい. そこで, 実験結果と計算結果を対応させることで, 構造 A は $\text{O } 2p$, 構造 B は $\text{M } 3d$ 関数からなることがわかった. また, この結果は結晶構造が同じ CdWO_4 の価電子帯の部分状態密度の計算結果 (Y. Abraham らによる) と同様の電子構造であることがわかった.

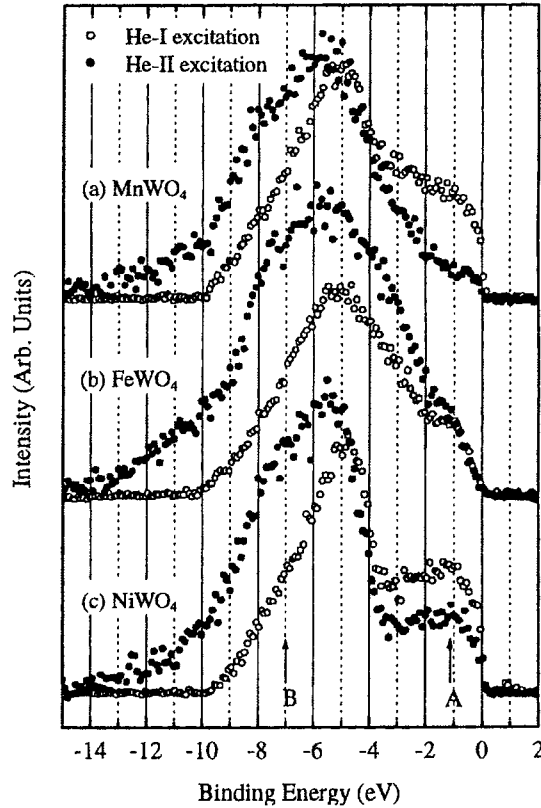


図6 MWO_4 ($M=\text{Mn, Fe, Ni}$) の顕微光電子分光スペクトル

第9章 結論

本研究ではまず He 放電管から放射される He-I, He-II 共鳴線を同時に反射する二色多層膜を開発した. 次いで He 放電管, Schwarzschild 光学系, 光電子分光器を組み合わせる顕微光電子分光装置を設計・製作し, 評価を行なった. その結果, He-I, He-II 共鳴線を励起光として同時に測定できる, これまでになかった実験室用の顕微光電子分光装置が完成した. また, 本装置を用いて MWO_4 微小結晶の価電子帯スペクトルを測定することにより, これまで理解されていなかった MWO_4 の価電子帯の電子構造を理解できた. これより, 本研究で開発した顕微光電子分光装置の有用性を示した.

審査結果の要旨

物質の物性を担っている価電子帯の電子構造を調べる手段の一つとして光電子分光法がある。一方、新物質を探索する際、大きな試料が得がたいとか物質が微小な粒で構成されている場合が多く、最近、微小領域の光電子分光を行なう顕微光電子分光技術の開発が要請されている。そこで、論文提出者はこれまで開発されていなかった実験室で利用できる極紫外顕微光電子分光装置を作製・評価した。本論文はこの研究成果をまとめたもので、全文9章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章は開発した極紫外顕微光電子分光装置の設計仕様について述べている。

第3章は結像光学系である Schwarzschild 光学系の表面にコートする二色多層膜について述べている。Schwarzschild 光学系は直入射光学系であるため、表面が単一の物質でコートされた鏡では極紫外光を効率良く反射できない。そのため光源である He 放電管から放射される He-I, He-II 共鳴線を同時に反射できる二色多層膜を開発した。これは全く新しいアイデアに基づくものである。

第4章は Schwarzschild 光学系の設計・製作・評価について述べている。直径 300 μm のピンホールを用いて可視光で結像性能評価を行なった結果、直径 5 μm のマイクロビームが得られることが分った。

第5章は He 放電管について述べており、顕微光電子分光測定に適した放電条件を得るための基礎実験の結果が示されている。

第6章では光電子分光器について述べられており、電子軌道シミュレーションの結果と Au の光電子分光測定から性能評価の結果が示されている。

第7章では実際に組み立てて作製した顕微光電子分光装置の性能評価が示されている。直径 2mm のピンホールを用いた時、空間分解幅は 26 μm で、エネルギー分解幅は He-I 励起で 0.13eV, He-II 励起で 0.26eV であった。

第8章では本装置の有用性を示すために電子構造の解明されていない MWO_4 (M=Mn, Fe, Ni) 微小結晶の顕微光電子分光測定について述べられている。測定の結果、価電子帯の浅い部分および深い部分はそれぞれ主として O 2p および M 3d 関数から成ることが分った。

第9章は結論であり、総括と今後の課題を述べている。

以上本論文は、初めて開発した実験室で利用できる極紫外顕微光電子分光装置の詳細と、微小結晶の電子構造の研究に対する有用性を示しており、軟 X 線分光光学、物性物理学、さらには応用物理学の発展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。