

博士学位論文

減速比可変広角静電型レンズを用いた
ディスプレイ型光電子分析器の開発

2020年3月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

凝縮系物性学研究室

桃野 浩樹

目次

1 章 緒言	4
1.1 序論.....	4
1.2 論文構成.....	6
1.3 1 章参考文献.....	7
2 章 光電子分光	8
2.1 光電子分光法の原理.....	8
2.2 光電子分光に用いられる光源.....	9
2.3 非弾性散乱平均自由行程.....	10
2.4 バルク評価.....	12
2.5 光電子回折(PED)と光電子ホログラフィー(PEH).....	14
2.6 2 章参考文献.....	17
3 章 光電子分析器	18
3.1 一般的な光電子分析器.....	18
3.2 DIANA.....	23
3.3 DELMA.....	27
3.4 実験室用小型二次元光電子分析器.....	33
3.5 RFA.....	35
3.6 本研究の目的と意義.....	38
3.7 3 章参考文献.....	40

4 章 電子軌道計算	41
4.1 光学レンズの球面収差.....	41
4.2 光学レンズの無収差の系.....	46
4.3 静電レンズ.....	47
4.4 アインツェルレンズ.....	49
4.5 広角静電型レンズ(WAAEL).....	50
4.6 減速比可変広角静電レンズ(VD-WAAEL).....	53
4.7 VD-WAAEL Analyzer の電子軌道計算.....	57
4.8 4章参考文献.....	63
5 章 VD-WAAEL Analyzer の作製	64
5.1 VD-WAAEL Analyzer の概要.....	64
5.2 VD-WAAEL Analyzer の構成要素.....	65
5.2.1 真空槽.....	65
5.2.2 レンズシステム.....	68
5.2.3 アパーチャー.....	69
5.2.4 電子銃.....	70
5.2.5 電子検出系.....	71
5.2.6 マニピュレータ.....	73
5.3 VD-WAAEL Analyzer の制御システム.....	73
5.3.1 レンズ電源システム.....	76

5.3.2	マニピュレータ制御プログラム.....	80
5.3.3	CCD カメラ制御プログラム.....	81
5.3.4	レンズ電圧制御プログラム.....	82
6 章	VD-WAAEL Analyzer の性能評価.....	83
6.1	評価方法.....	84
6.2	取り込み角測定.....	87
6.3	エネルギー分解能測定.....	90
6.4	拡大像測定.....	93
7 章	結言.....	94
7.1	結論.....	94
7.2	将来展望.....	95
	謝辞.....	98
	研究業績.....	100

1 章 緒言

1.1 序論

アインシュタインの光量子仮説に基礎を置く光電子分光法は、試料表面に励起光を照射し、試料から放出される光電子を分光することで、固体内部の電子状態や結晶構造などの情報を引き出す強力な手法である[1-3]。例えば真空紫外線やレーザーなどの低いエネルギーの光源を用いた測定では、バンド分散や Fermi 準位近傍の電子状態から物質の電子物性を引き出すことができる[4]。一方、軟 X 線や硬 X 線による高いエネルギーの光源を用いた測定では、固体より放出された光電子により回折現象が生じ、X 線光電子分光(XPS)スペクトルによる電子状態解析と、着目する元素の周りの構造解析が出来る[5]。特に、光電子回折(PED)法は光電子の運動エネルギーを測定する点は XPS 測定と同様であるが、内殻電子を励起した光電子の伝搬過程に着目し、光電子の放出角度の異方性から原子配列を観測する手法である。1986 年に PED 測定結果から像再生を行う光電子ホログラフィー法が Szöke により考案され[6]、Harp らにより実測された[7]。また、C.S. Fadley らは半球面(2π sr)にわたって放出角度分布を測定することで、タングステン上の酸素の局所構造を観測することに成功した [8]。さらに、Barton によりフーリエ変換を基とした像再生のアルゴリズムが提案されたが、散乱プロセスの位相シフトの影響が考慮されていないため、明瞭な原子画像再生ができなかった[9]。また、Saldin をはじめとする多くの研究者がアルゴリズムの改良を試みたが、実用的には至らなかった[10]。その後、松下や大門らによりフーリエ変換を用いない像再生のアルゴリズムが発明され、PED 測定結果から像再生が可能となり、3 次元的な原子配列の観察が実現した[11]。さらに近年の真空技術

や光電子分析器、放射光などの光源の技術の著しい進展から、高エネルギー分解能・高角度分解能の測定が可能となり、光電子ホログラフィー法は物性物理の理解と材料開発の知見に必要不可欠になりつつある。光電子ホログラフィーの先行研究として筒井や松下らのグループは、高エネルギー分解能の光電子分析器を用いてケミカルシフトを分離した光電子回折測定を行うことで、シリコン結晶にドーピングした As 原子周辺の 3 次元原子配列構造の観察に成功した[12]。ケミカルシフトした各エネルギーの光電子回折パターンの測定により、As 原子が Si の位置に置換した構造、As 原子 2 つと空孔、ランダムな構造の 3 種類が観測された。このことから電氣的に活性な As 置換構造の割合の定量評価が可能となり、半導体の原子配列構造に起因するマクロ的性能な伝導特性の起源の解明にも光電子ホログラフィー法は有用である。

光電子分光(光電子ホログラフィー)では得たい知見により光源のエネルギーや電子の脱出深さなどの測定条件を決定し、さらに、情報の種類、精度、測定時間などの要素から適切な光電子分析器を選択する。前述の先行研究での光電子回折パターンを含め、現状では高エネルギー分解能での光電子回折パターンには 1 次元の光電子分析器を用いることが一般的であるが、光強度が強い放射光を用いたとしても 2π sr の光電子回折パターンの測定のためには、試料の面内および極角方向へ走査し数百回にも及ぶ測定により莫大な測定時間を要する。軟 X 線～硬 X 線領域の幅広い測定範囲で広い取り込み角かつ高エネルギー分解能な光電子分析器が理想的であるが、これまで上記のすべての条件を満たした光電子分析器は皆無であった。本研究では上記の理想的な光電子分析器を実現すべく、新しいディスプレイ型の光電子分析器(VD-WAAEL Analyzer)を開発した。

1.2 論文の構成

本論文は7つの章で構成されている。1章の序論では光電子分光法や光電子ホログラフィーや光電子分析など本研究背景について述べる。2章では光電子分光・光電子ホログラフィーとその応用について述べる。3章では既存の光電子分析の特徴について述べた後、本研究の目的と意義について述べる。4章では開発した装置である VD-WAAEL Analyzer の概要や電子軌道計算について述べる。5章では VD-WAAEL Analyzer の作製や制御システムについて述べる。6章では作製した VD-WAAEL Analyzer を用いて行った実験成果について述べる。7章では本研究の総括を行い、本装置の今後の課題について述べる。

1.3 1 章参考文献

- [1] A. Einstein, Ann. Phys.**17**, 132 (1905).
- [2] H. Hertz, Ann. Phys. Chem.**31**, 983 (1887).
- [3] J. D. Lee, T. Nagatomi, G. Mizutani, and K. Endo, Journal of Surface Analysis, **16**, 1, pp. 42–63 (2009).
- [4] F. Matsui, Y. Hori, H. Miyata, N. Suganuma, H. Daimon, H. Totsuka, K. Ogawa, T. Furukubo, and H. Namba, Appl. Phys. Lett. **81**, 2556 (2002).
- [5] Y. Kato, D. Tsujikawa, Y. Hashimoto, T. Yoshida, S. Fukami, H. Matsuda, M. Taguchi, T. Matsushita, and H. Daimon, Appl. Phys. Express **11**, 061302 (2018).
- [6] Abram Szöke, AIP Conference Proceedings **147**, 361 (1986).
- [7] G. R. Harp, D. K. Saldin, and B. P. Tonner, Phys. Rev. B **42**,14 (1990).
- [8] Hiroshi Daimon, and Chrles S. Fadly *et al* Surface Science, **408**, 260-267 (1998).
- [9] J.J. Barton, Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988).
- [10] D. K. Saldin, G. R. Harp, B. L. Chen, and B. P. Tonner, Phys. Rev. B, **44**,6 (1991).
- [11] T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**178**, 195 (2010).
- [12] K.Tustsui, T. Matsushita, T. Kinoshita *et al* , Nano Lett, **17**, 7533-7538 (2017).

2章 光電子分光法

試料に X 線または VUV（真空紫外線）ビームが照射されると、試料から光電子が放出される。その放出された光電子のエネルギー分布と角度分布を測定する手法が光電子分光法である。表面の電子状態や原子構造に関する有益な情報を取得でき、バンド構造解析、光電子回折、光電子ホログラフィー等に応用されている。本章では光電子分光とその応用について述べる。

2.1 光電子分光法の原理

光電子分光法(Photoelectron Spectroscopy: PES)とは、物質に単色光を照射して、外部光電効果により物質外に放出された光電子の運動エネルギーと放出角度を測定することにより、物質中の組成や電子の占有状態の状態密度を解析する手法である[13,14]。図 2-1 に光電子分光法の概略図を示す。励起光のエネルギーを $h\nu$ 、光電子の運動エネルギーを E_k 、エネルギー分析器の仕事関数を ϕ 、束縛エネルギーを E_b とおくと、光励起により光電子が放出される系全体のエネルギーは保存され、次式のように表される。

$$h\nu = E_k + \phi + E_b \quad (\text{式 2-1})$$

式 2-1 より励起光のエネルギーと仕事関数が既知であれば、光電子の運動エネルギーを測定することで束縛エネルギーを求めることができる。求めた結合エネルギーから非接触および非破壊的に光電子を放出した原子の種類や電子状態を評価することができる。光電子分光法はシンプルな原理でありながら直接物質の電子状態を決定できるということから、様々な材料・物性研究に広く用いられている。

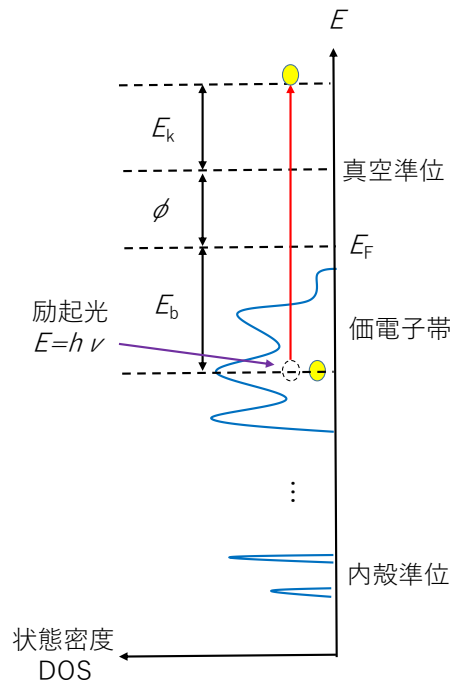


図 2-1 光電子分光法の概略図

2.2 光電子分光に用いられる光源

光電子分光法では観測対象(価電子、内殻準位)により励起光源を選択する必要があり、励起光のエネルギーによって、主に紫外線光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)に分類される。

UPS は 10~50eV 程度の真空紫外光を励起光源として用い、主にバンド分散の測定など価電子帯の情報を調べるのに用いられる。UPS の励起光としては He I α (21.218eV)や He II α (40.814eV)など希ガスの共鳴線を利用した光源を用いることが多い。He I α を用いた UPS 測定では、He の共鳴線を利用するため単色性(線幅数 meV)が高く、他の光源に比べ強度が大きい(He II α に比べ強度が 50 倍以上大きい)、また光電子の脱出深さ λ が 7Å 程度であることから表面第一層の

情報を強く観測する表面敏感な手法であることから広く用いられている[15]。

一方、XPS は X 線 (1~5keV)を励起光とし、物質の内殻の準位を分析するのに用いられている。XPS の励起光として実験室の装置では Al K α (~1.49keV)や Mg K α (~1.25keV)の特性 X 線を用いた光源が広く用いられている。また、光速に近い速度まで加速した電子の軌道を磁場で曲げ、運動の接線方向に放出する高輝度で指向性が高い放射光を用いた光電子分光測定が高輝度放射光施設で広く普及している。放射光と他の光源との一番の違いは、放射光はアンジュレータの GAP 幅と分光器を変更することで、光のエネルギーを任意に変えることができることである。そのため共鳴光電子分光測定は放射光施設でのみ行うことができる。試料の構成元素の X 線吸収端エネルギーに等しい光で共鳴励起すると、光電子と Auger 過程の 2 つの励起過程の終状態は同一で区別ができないため、量子力学的な共鳴干渉により通常の光電子分光測定に比べスペクトルの強度が数倍~数十倍に増大される。共鳴光電子分光は、非共鳴の光電子分光ではノイズで埋もれて見えなかった電子状態の観測に用いられる。

2.3 非弾性散乱平均自由行程

本研究で開発した装置の観測対象は表面近傍からバルクまでの幅広い領域である。そのためには以下に述べる電子の脱出深さに関する平均自由行程を考慮する必要がある。

光電子分光法において、励起光を試料に照射することで試料内に発生した光電子は、弾性散乱により方向を変えて、非弾性散乱によりエネルギーを失い、その大部分は励起された時のエネルギーと運動量を保ったまま試料外に出ることはできない。わずかな光電子のみエネルギーと運動量を保ったまま真空中に

脱出し検出器で測定される。非弾性散乱平均自由行程(IMFP)とは、あるエネルギーをもつ電子が、非弾性衝突を起こすまでの平均距離と定義されている。試料内で生じた光電子のうち発生時のエネルギーを保ったまま周囲の原子によって非弾性散乱されず真空中に脱出することのできた光電子を測定するには、必ずIMFPを考慮する必要がある[16-18]。試料に照射した光が試料の内部まで到達して電子を励起したとしても、その大部分の電子はエネルギーを失い、真空中に脱出できる電子は非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) の3倍程度に相当する深さからしか検出されない。Pennのアルゴリズム[19]により各元素の光電子エネルギーとIMFPの依存性を計算した結果を図2-2に示す。図2-2よりIMFP(λ)と光電子エネルギーの関係は元素により多少異なるが、どれも約40eV付近が一番脱出深さが短く、それ以降はエネルギーの増加に伴って一様に増加していく傾向にあり、これをユニバーサルカーブという。

光電子のIMFP(λ)は次式に示す田沼らにより発表されたTPP-2M (Tanuma-Powell-Penn)の一般式が広く用いられている[13,14]。

$$U = \frac{N_v \rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4}$$

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right)} (\text{\AA})$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2) + 0.069 \rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.50}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

ここで、 E は光電子の運動エネルギー、 E_p はプラズモンエネルギー、 E_g はバンドギャップエネルギー、 ρ は密度、 N_v は 1 原子または 1 分子当たりの価電子数、 M は原子・分子の質量を表している。

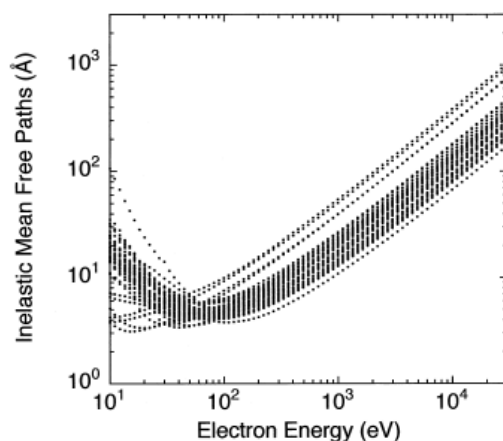


図 2-2 非弾性散乱平均自由行程 (41 個の元素の IMFP ユニバーサルカーブ[20])

2.4 バルク評価

軟 X 線励起光電子の運動エネルギー領域での IMFP は、 10 \AA 以下であり表面敏感であるため、適切な表面清浄化処理が必要になる。表面清浄化処理は超高真空中で Flash anneal と呼ばれる短時間的な熱処理、酸素やアルゴンガスなどのガス雰囲気下でのアニール、フッ酸を用いた表面処理など数多くのプロセスがあり、適切なプロセスを選択・実行するには熟練の技術を要する。そのため、試料の表面清浄化の取り扱いの難解さが、新しく PES に参入する研究者にとって大きな障壁となっていた。図 2-2 より、光電子の運動エネルギーを非常に低くする、もしくは非常に高くすることにより光電子の IMFP を伸ばすことができる。光電子の運動エネルギーを高くして IMFP を大きくする方法では、 3 keV 以上の光電子を観測する光電子分光法である硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : HAXPES) が表面鈍感で検出深さが大きな手法として

近年盛んに実験が行われるようになった[21-24]。固体中の光電子の IMFP は光電子のエネルギーが高くなるほど大きくなるため、表面状態の影響を受けにくくなり、表面に厚い酸化膜を擁する試料、試料表面にキャップ処理している試料においてもキャップ越しの測定が可能である。また、元素によっては励起効率が高くなる内殻の軌道を解析の対象として用いることで検出感度の低下を解決することができる(Si 2p と Si 1s)。さらに内殻の軌道を解析対象とすることでピーク分裂のない準位の解析が可能である(Si 1s, Mg 1s)。

励起エネルギーが増大するに従い、光イオン化断面積の急激な減少による励起効率の低下や高エネルギーの電子を分析するアナライザーの実現の難しさなどの問題によりこれまで HAXPES 測定が難しかったが、21 世紀に入り高耐電圧で高エネルギー分解能のエネルギー分析器の出現や放射光による高輝度 X 線の利用が可能になったことで HAXPES が実用的になった。HAXPES は SPring-8 に代表される高輝度なアンジュレータを用いた第三世代の放射光施設の出現により、初めて実用的に使用できるようになった。その後、実験室規模での HAXPES 用の光源として収束単色化 CrK α X 線源が実現された。CrK α X 線源から放射される特性 X 線は、最も強い K α X 線以外にも K β X 線など弱い X 線も混在しているため、特性 X 線は 0.6~0.8eV のエネルギーの幅を持っており、モノクロメータ等を用いて K α X 線のみを取り出す必要がある。

光電子の運動エネルギーを低くして IMFP を大きくする方法では、近年では単色性、コヒーレンス性などのレーザーの特徴を活かしたレーザーを励起光源としたレーザー光電子分光法が成果をあげている[25]。これまでもレーザーを用いた光電子分光法は存在していたが、スペースチャージ効果(空間電荷効果)によりスペクトルが歪むことが問題であった。スペースチャージ効果とは真空中に短時間で大量に放出された電子同士のクーロン相互作用により本来の運動エネル

ギーや角度情報を失ってしまう現象であり、高分解能光電子分光の励起光源としては実用的ではなかった。レーザーの出力を下げ、1つのパルスあたりのフォトン数を減らし、時間あたりのフォトン数を確保するためパルスの繰り返し周波数を上げる、レーザーのエネルギーを上げるなどの工夫を行うことでレーザー光電子分光法を用いた測定が行われている。励起光のエネルギーが低く単色性が良いレーザーを用いることで、紫外線光源を用いたものよりも表面鈍感であり高分解能の光電子分光測定が行えることで、超伝導材料の発現機構や固体の電子状態の解明が期待されている。

2.5 光電子回折(PED)と光電子ホログラフィー (PEH)

光電子回折(Photoelectron Diffraction :PED)[26]は、光電子エネルギーを測定するという点では XPS と同様であるが、スペクトルの中の着目する原子の内殻からの光電子の放出角度分布（光電子回折パターン）を解析・評価することで着目原子周りの原子構造を観測できるユニークな測定手法である。光電子回折は、放出原子の結晶内のサイトが異なれば回折パターンが異なるため、サイト選択的な解析手法であり、着目する原子のまわりの局所構造を調べることができる[27]。また、励起光が円偏光であるならば、円二色性を用いることにより原子間距離を求められることを大門らが発見し、さらに原子立体写真観測の手法も確立した[28]。以下に光電子回折法の概念について述べる。

光電子放出原子から発せられる光電子の直接波と周囲の原子による散乱波が干渉し、前方収束ピーク(Forward Focusing Peak:FFP) とよばれる強いピークやその周りに生じる回折リングなどが合わさって光電子回折パターンを作っている。PED では、実測された回折パターンと、あるモデルを仮定して計算したシミュ

レーションパターンを比較して、実測のパターンを再現するモデルを探すことによって構造を解析する。最近では、その回折パターンをホログラムと考えて、構造モデルを仮定せずに直接構造解析ができる光電子ホログラフィー (Photoelectron holography:PEH) の手法が発展してきている。大門や松下らにより、PED や PEH の測定結果から 3 次元的な原子配列に変換する解析理論が考案され、10 億倍の倍率を持った光電子顕微鏡が実現されている。特に PED や PEH は不純物をドーブした物質のドーパントサイトのまわりの 3 次元原子配列構造を解析できる強力な手法であり、これは他の手法では不可能である。さらに化学結合状態の違いによる内殻準位の化学シフトを識別し、化学シフトごとに分離して測定することで、特定の化学状態にある原子の周りの立体的な原子配列構造の知見を得ることができる。

PED や PEH においては回折パターンを測定するため、電子の波長が原子間距離よりも短い方が良く、光励起により放出された光電子のエネルギーが数百 eV 以上であることが望ましい。励起原子からの光電子波動関数は球面状に広がり (直接波: ψ_0)、励起原子周りの散乱原子からも散乱波 ψ_s が生じ、これらが互いに干渉して

$$I=|\psi_0|^2 + |\psi_0^*\psi_s + \psi_0\psi_s^*|+|\psi_s|^2$$

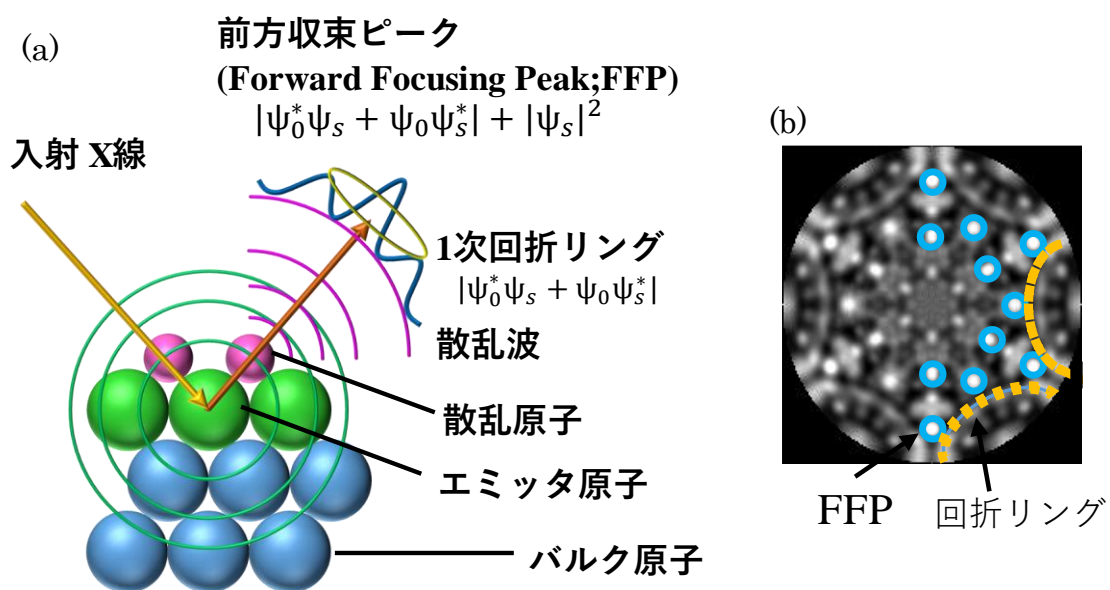
という光電子回折パターンが生じる。

$|\psi_0^*\psi_s + \psi_0\psi_s^*|$ と $|\psi_s|^2$ を足し合した成分は、励起原子から見た散乱原子の方向に極大値を持つ前方収束ピーク (FFP) を生じ(レンズ効果)、光電子の運動エネルギーが大きくなるにつれてピーク幅が狭くなる傾向を持つ。

また、直接波 ψ_0 と散乱波 ψ_s の波動関数が互いに干渉し、強め合った成分

$$|\psi_0^*\psi_s + \psi_0\psi_s^*|$$

は FFP を中心としてリング状に拡がる。これが回折リングである。これらは、周辺原子の方向の情報や励起原子と散乱原子間の原子間距離の情報を持っていることから、光電子回折パターンを調べることで原子構造の解析が可能となる。また、光電子分光の特長が反映されるので、表面敏感元素選択性を備えている。この様に PED や PEH は従来法とは異なる視点で物質の内側から構造解析ができる手法である。光電子回折の原理を図 2-3 に模式的に示す。



(a) 光電子回折の模式図、(b) 正距方位図法で投影した光電子回折パターン

図 2-3 光電子回折の概念図[29]

2.6 2 章参考文献

- [13] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2003).
- [14] S. Hüfner, “Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy”, Lecture Notes in Physics Vol.715, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2007).
- [15] 高橋 隆, 固体物理 **30**, 23 (1995).
- [16] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: Surf. Interface Anal. **21**, 165 (1994).
- [17] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: Surf. Interface Anal. **35**, 268 (2003).
- [18] K.Kobayashi et.al., Appl. Phys. Lett., **83**, 1005(2003).
- [19] D.R. Penn, Phys. Rev. B **35**, 482 (1987).
- [20] 田沼繁夫, 表面科学 Vol. 27, No. 11, pp. 657—661 (2006).
- [21] Y.Takata, Appl. Phys. Lett., **84**, 4310 (2004).
- [22] K.Kobayashi, Nucl.Instrum. & Methods A, **547**, 50 (2005).
- [23] 高田恭孝, 放射光, **17**, 66 (2004).
- [24] 木須孝幸 他, 表面科学 Vol. 26, No. 12, pp. 716—720 (2005).
- [25] S. Tsuda et.al., Phys. Rev. B **72**, 064527 (2005).
- [26] D. J. Friedman and C. S. Fadley, J. ELEC. SPEC., **51**, pp. 689–700 (1990).
- [27] 松井文彦, 松下智裕, 大門寛, 放射光 **25**, 292-300 (2012).
- [28] H. Daimon, Phys. Rev. Lett., **86**, 2034 (2001).
- [29] H. Daimon and F. Matsui, J. Vac. Soc. Jpn 51,6, (2008).

第3章 光電子分析器

2章で述べたように光電子分光法は、試料から放出された光電子のエネルギーおよび角度分布を測定することにより、試料の電子状態および原子構造を直接観測できる強力な手法である。効率的なバンド構造解析や光電子回折および光電子ホログラフィー測定のためには、一度に 1π sr 以上の角度分布測定ができる光電子分析器が望まれる。一般的に高いエネルギー分解能と高い角度分解能で広い取り込み角を測定できる性能を持つものが光電子分光における理想的な分析器である。本章ではこれまで開発されてきた様々な光電子分析器の特徴と本研究の意義について述べる。

3.1 一般的な光電子分析器

実験室での光電子分光測定で使用する励起光には、一般的に、放電管を用いて希ガス原子を励起して得る He I α 21.218(eV)などの真空紫外光、Al K α 1486.6(eV)、Mg K α 1253.6(eV)などの X 線管を用いて電子線衝撃による金属からの特性 X 線を用いる場合が多い。He I α の光は He $2p_{1/2}$ から $1s$ 軌道への遷移に伴う発光であり、希ガスの発光のエネルギー幅は約 2meV と小さいため、フェルミ準位近傍の電子状態の測定に用いられる。一方 X 線源を用いた励起光の半値幅は約 1eV であることからフェルミ準位近傍の電子状態やバンド構造の測定には不向きであるが、物質の内殻準位の測定などに用いられる。放射光施設で得られる励起光は高輝度・高強度、エネルギーや偏光が可変、ビームサイズが微小などの特徴を持ち、結晶構造・化学結合状態の解析など様々な物性評価に用いら

れている。

光電子分光測定では、上で述べた励起光源を試料に照射し、試料から飛び出した光電子のエネルギーを光電子分析器で選別する。分析器内での光電子のエネルギー選別の方法として主に2つある。

①異なるエネルギーの光電子を空間的な軌道の違いによって分離する

②阻止電場を用いる

上記②の方法は簡易的である反面、エネルギー分解能が相対的に劣る。高エネルギー分解能の実現のためには①の方法をとることが多く、①の方法だけでなく②の方法を補助的に用いることがある。光電子分析器として最も多く用いられている分析器の一つである円筒鏡型電子分析器(CMA)[30-32]や静電半球型アナライザー(CHGA)は①の方法を用いている。

オージェ分光でよく用いられている分析器である CMA の概略図を図 3-1 に示す。CMA は、半径 R_1 の内円筒と半径 R_2 の外円筒からなり Z 軸に対して軸対象な構造をしており、中心軸からの開き角 42.3° の電子が通るように内円筒の入射側と出射側に円環状の穴が開いている。CMA は 42.3° の中心軸からのずれ α の二次の項まで収束させることができ、 360° 全周から光電子を取り込むことができるため非常に感度の高い分析器である。CMA のエネルギー分解能は式 3-1 のように表される。

$$\text{エネルギー分解能} : \frac{\Delta E_{\text{FWHM}}}{E_p} = 1.09 \frac{S}{L} + 0.69 \alpha^3 \quad (\text{式 3-1})$$

FWHM は半値全幅、 E_p はパスエネルギー、 S は出射アパーチャーの大きさ、

L は試料から出射アパーチャーまでの距離で $6.13 R_1$ である。式 3-1 よりエネルギー

ギー分解能は α の 3 乗に比例しており、例えば α が 2.6° の場合エネルギー分解能は 0.006% となり、 α が 6.5° の場合は 0.1% となる。CMA は Z 軸周りの方向もすべて収束するので取り込み立体角は $1.4 \pi \text{ sr}$ となり非常に明るい分析器であるが、測定角度が 42.3° に限定されるため CMA は角度分解測定には不向きな分析器である。

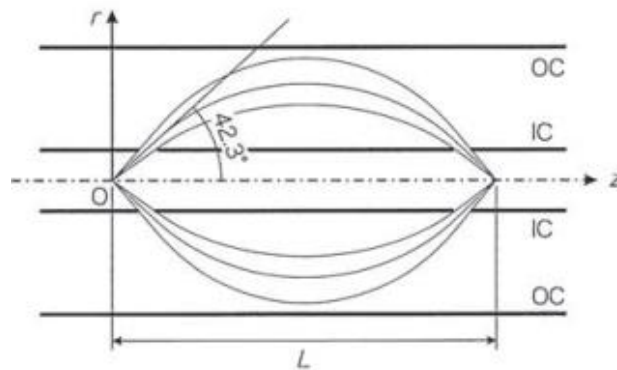


図 3-1 CMA の概略図[30]

CHA はインプットレンズと呼ばれる静電レンズと静電半球部で構成される。CHA の概略図を図 3-2 に示す。インプットレンズは光電効果により試料から放出した電子をできるだけ多く取り込み、静電半球部に電子を搬送する役割がある。インプットレンズがいかに大きな角度の電子を取り込むかによって感度が決まるが、球面収差により大きな開き角の電子を一点に収束できないため、取り込み角が著しく制限されるという欠点がある。静電半球部は 2 つの半球が重なった構造をしており、内側を内球(半径 $R1$)と外側を外球(半径 $R2$)という。Pass Energy に応じた電圧を静電半球部に印加する。内球に高い電圧を外球に低い電圧を印加すると内球と外球の間には静電場が生じ、電子の軌道が曲げられる。Pass Energy よりも低い電子の場合内球の電場に引っ張られ内球に衝突し、Pass Energy よりも大きい電子の場合は遠心力が大きくなり外球に衝突する。

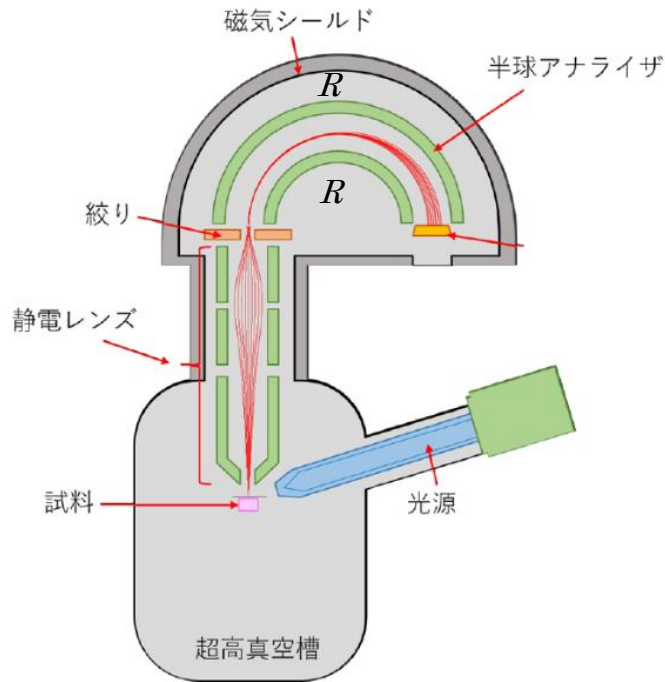


図 3-2 CHA の概略図

これらのことから、電場や遠心力と釣り合った Pass Energy と近いエネルギーを持った電子のみが出口スリットまで到達することができるので、出口まで到達した光電子量を検出することでエネルギー分析が可能である。静電レンズは光電子を減速して集光して静電半球の入り口の狭いスリットに導くことができ、高い運動エネルギーの光電子に対しても高エネルギー分解能を得ることができる。

CHA のエネルギー分解能は式 3-2 に表される。

$$\text{FWHM} = \frac{\omega}{R_1 + R_2} E_p \quad (\text{式 3-2})$$

ここで ω : 入射スリット幅、 E_p : Pass Energy。

式 3-2 より、エネルギー分解能を上げるには、入射スリットを小さくすること、静電レンズにより減速して静電部に入る電子のエネルギーを下げることに、静電部の球の半径を大きくすることがあげられる。一般的に分析器の角度分解能

を向上するために静電半球部の入り口にスリットを設置し、スリットの大きさや形状で分析器に入る光電子を制限している。通常の静電レンズは球面収差により開き角の大きい電子(入射角 α が大きい電子)を一点に収束することが難しいため、取り込み角 $\pm 15^\circ$ が限度である。もし光電子分析器の取り込み角が $\pm 45^\circ$ 以上あれば試料表面平行成分から垂直成分までの光電子を一度に取り込むことが可能なため、試料の向きを極角方向に掃引して測定することなく、元素の深さ依存性など測定することが可能となる。従って、CHA は高エネルギー分解能・高角度分解能を有するが、取り込み角が $\pm 15^\circ$ と狭いため、二次元角度分布を測定するには、試料を極角方向に回転すると共に試料を面内回転もしくは分析器を回転するなどの方法をとる必要があり、広い立体角にわたる測定には多大な時間がかかるという欠点がある。CMA や CHA の例のように、一般的に広い取り込み角と高エネルギー分解能の関係はトレードオフである。

次節では広い取り込み角を有したディスプレイ型の光電子分析器について述べる。

3.2 DIANA

二次元表示型分析器 Display-type Spherical Mirror Analyzer(DIANA)は大門らにより開発され、 $\pm 60^\circ$ の広い取り込み角を有し、歪みがなく効率的に光電子角度分布測定が行える表示型エネルギー分析器である[33,34]。図 3-3 に DIANA の概略図を示す。

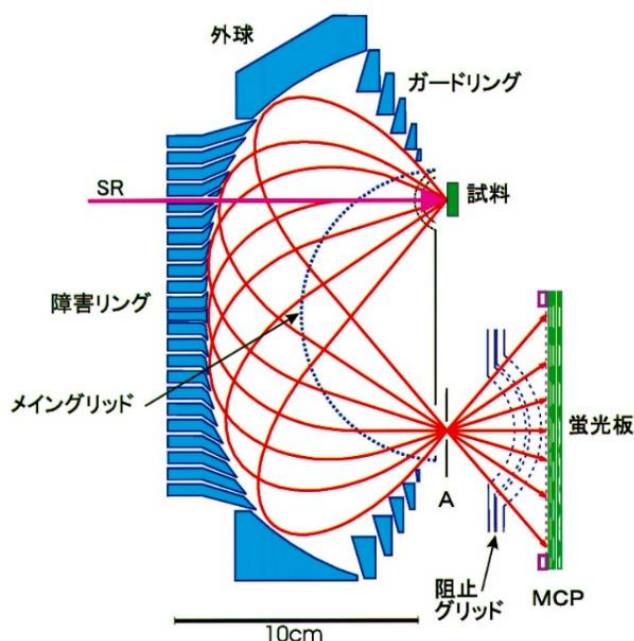


図 3-3 DIANA の概略図

現在 DIANA は SPring-8 BL25 SU および立命館大学 SR センターBL-07 ビームラインに設置されており、SPring-8 の DIANA では円偏光 X 線を用いた 3 次元原子構造の立体写真測定、SR センターの DIANA は直線偏光 X 線を用いた原子軌道解析測定などに使用されている。DIANA は半球型のメイングリッドとメイングリッドの 2 倍の半径をもつ外球電極と障害リング、阻止グリッド、ガードリング電極、アパーチャー、マイクロチャンネルプレート(MCP)とスクリーンで構成されている。励起光を試料に照射すると試料から光電子が放射状に放出される

が、メイングリッドは接地されているため試料から出射した光電子はメイングリッドまで直線軌道を描く。外球電極に負電位を印加することによって生成された電場により、メイングリッドを通過した光電子は反射され、ケプラーの第一法則に従って試料とアパーチャーの midpoint を一つの焦点とした楕円軌道を描き、出口のアパーチャーの穴の位置に厳密に収束する。図 3-3 に示されているように試料から出た光電子の方向と出口に入るときの方向は 180° 異なるが平行であり、光電子の角度情報は保存されているため光電子回折パターンに歪みが生じない。Pass Energy よりも高い運動エネルギーを持った光電子は大きな楕円軌道を描くことにより、Pass Energy の電子の楕円軌道の外側を通り、障害リングに衝突し吸収される。また、Pass Energy よりも低い運動エネルギーを持った光電子は阻止グリッドにより遮られてしまうためスクリーンには到達しない。この障害リング、阻止グリッドがそれぞれ Low-pass filter(低い運動エネルギーの光電子を通す)、High-pass filter(高い運動エネルギーの光電子を通す) の働きをすることによって、特定のエネルギーを選別することができる。特定のエネルギーを持ったエネルギーのみを MCP で増倍させ、蛍光スクリーンへの衝突による発光を CMOS カメラで取得する。DIANA では阻止電位を任意に変更することができるため、スクリーンまで到達する光電子のエネルギー幅を変更することができ、測定の対象・手法によって阻止電位の値を決定する。XPS の場合、エネルギー分解能が一番重要となるため阻止電位は Pass Energy より 1V 程度低い電圧に設定し、光電子回折測定の場合は角度分解能が必要となるため、阻止電位は Pass Energy の約 5%低い値に設定して測定する。二次電子によるネガパターンも同時に測定することで、きれいな回折パターンが測定できることが経験的に分かっている。

DIANA の長所は、 $\pm 60^\circ$ の広い取り込み角を有していることから、試料を極

角方向に回転する必要なく試料表面から垂直成分まで一度に短時間で測定できることである。光電子強度にもよるが数十分から数時間という短時間で光電子回折パターン測定が行える。図 3-4 に、CHA と DIANA のホログラムの測定範囲の図を示す。

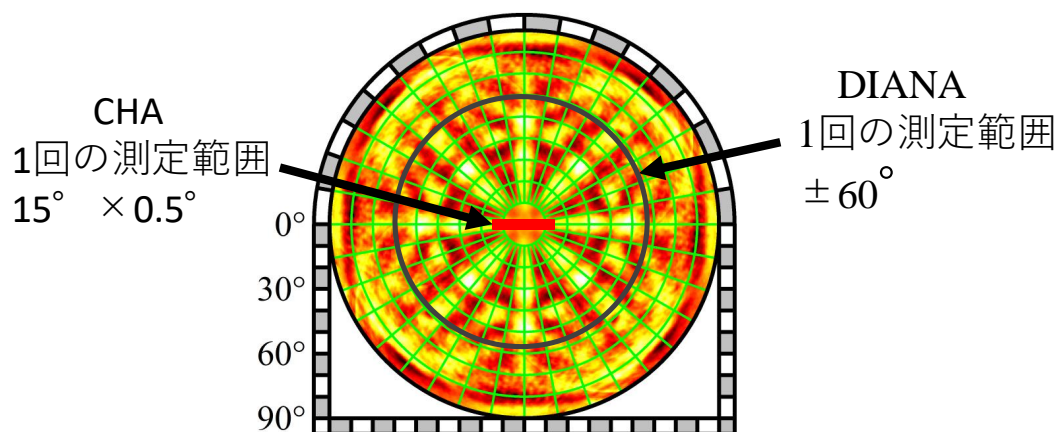


図 3-4 光電子分析器の取り込み角比較

しかしながら DIANA は CHA に比べてエネルギー分解能が悪く、1%程度であることが欠点である。運動エネルギー 600eV の光電子を XPS 測定した場合、エネルギー分解能が約 6 eV 程度になりエネルギー差が少ない電子軌道の準位や異なる化学結合のスペクトルの差などは見分けることが困難である。さらに DIANA の短所として、MCP・スクリーンのむらなどの装置構造由来の影響が光電子回折パターンのバックグラウンドとして現れることがあげられる。ここでのバックグラウンドは注目する情報とは無関係なもので、MCP や蛍光板のムラや CCD カメラの定常的な暗電流などがあげられる。バックグラウンドの影響が強いため、光電子回折パターンがバックグラウンドに埋もれている場合が多く、Live preview では光電子回折パターン像が測定できているか否かを判断することは難しい。試料が比較的大きいものに対しては回転バックグラウンド除去法を用いてスクリーンに定常的に現れるバックグラウンドを除去する。回転バックグラウンド除去法は 9° 程度ずつ面内回転した光電子回折パターンを 10 枚から

40 枚測定し、それらのパターンの平均をとり、各々のパターンを平均化したパターンで割り算する。その後 Flattering や Defocus という画像のぼかし処理を行うことでバックグラウンドの影響を低減することができる。面内回転操作を行なうことができない微小な試料に対しては、サンプルホルダーの平らな部分でその構成元素のパターンをスクリーンバックグラウンドパターンとして測定し、試料の光電子回折パターンをバックグラウンド除去用のパターンで割り算することでバックグラウンドを除去することができる。しかし回転バックグラウンド除去法のほうが測定点数が多いため明確にバックグラウンドを除去できることが経験的に分かっている。DIANA のもう一つの短所として、図 3-5 に示すように、DIANA はメインチャンバーのみで高さ 2m、重さ 1.7 トンもあり、光電子分析器としては比較的大型な装置であるため、放射光施設の他のビームラインへの移動も現実的ではなく普及が難しいことがあげられる。

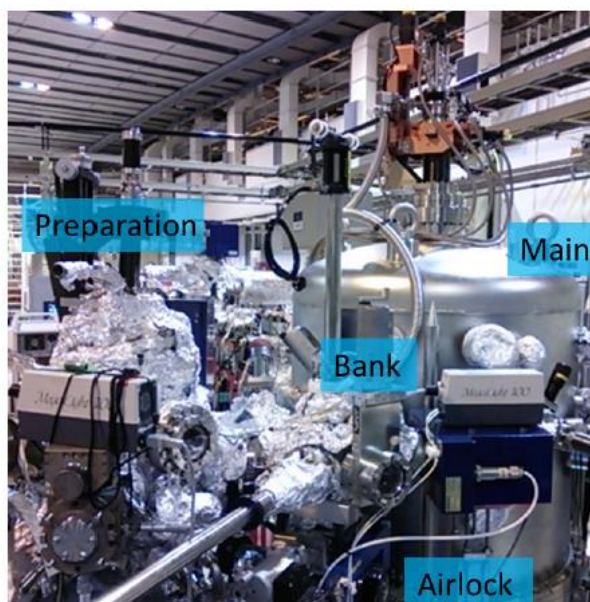


図 3-5 Spring-8 BL25SU の DIANA の外観

3.3 DELMA

高分解能広立体角二次元光電子顕微分光器 Display-type ellipsoidal mesh analyzer(DELMA)は DIANA の後継機として、大門や松田らにより SPring-8、東大ビームライン BL07 LSU にて開発が進められてきた[35-37]。DELMA の概略図を図 3-6 示す。DELMA は DIANA の主な特徴である広範囲の光電子を取り込み測定する回折分光に加え、さらに高エネルギー分解能および顕微機能を有する二次元表示型エネルギー分析器である。

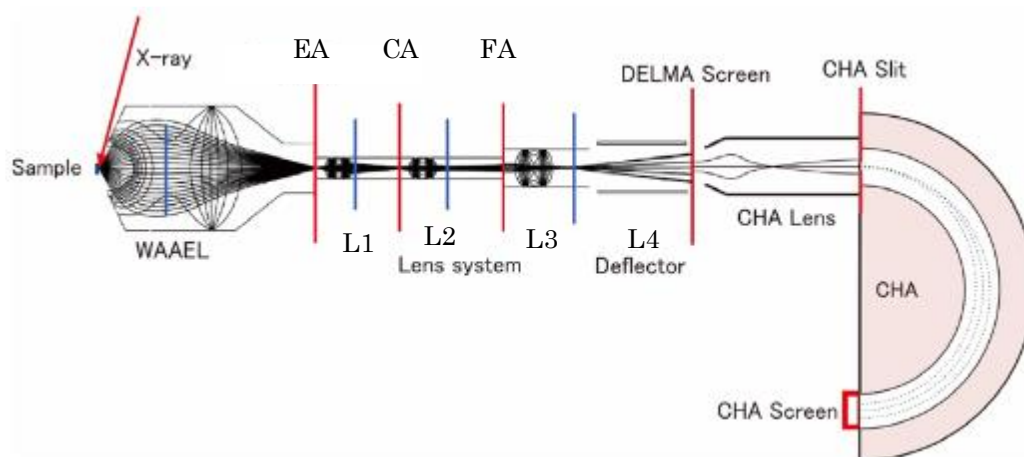


図 3-6 DELMA の概略図[38]

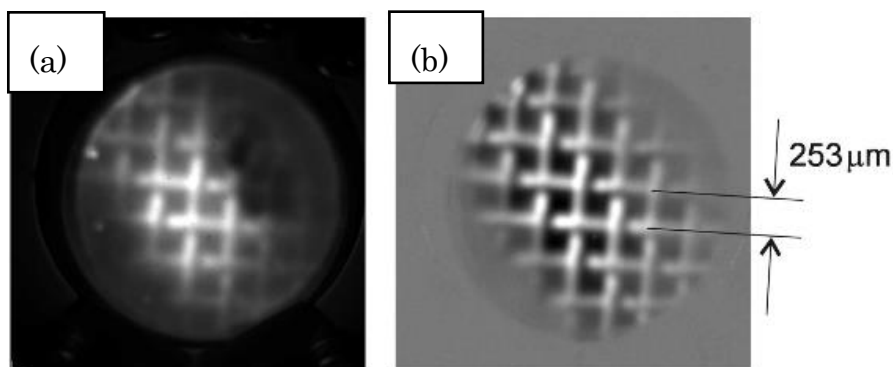
DELMA は広角静電型レンズ(wide-acceptance-angle electrostatic lens; WAAEL)、トランスファーレンズシステム、半球型アナライザー(VG Scienta R4000)から構成されている。広角対物レンズに回転楕円型メッシュレンズを使用することで広い取り込み角を実現しかつ、球面収差を小さくすることができる。トランスファーレンズシステムの中にはエネルギーアパーチャー(EA)、コントラストアパーチャー(CA)、制限視野アパーチャー(FA)、がある。EA は WAAEL により収束したパスエネルギーの光電子だけを通過させるもので、パスエネルギーから外れた光電子は収束せずにアパーチャーを通過できないため、WAAEL および EA

の組み合わせだけでもエネルギー分析器になる。CA は L1 の回折面に挿入し、これを挿入することで画質のクオリティを改善することができる。FA は L1 のイメージ面に挿入し、サンプルの微小領域を選択するために使用される。この平面の倍率は約 20 倍で、直径 1 mm の開口の場合では、直径約 50 μ m のサンプル領域を選択することができる。

WAAEL と EA 単体での光電子回折パターン測定の場合、光電子の取り込み角は $\pm 45^\circ \times \pm 45^\circ$ であるが、エネルギー分解能は 0.3%~0.7% であり、化学シフトした回折パターンの測定にはエネルギー分解能が不十分である。また、異なるエネルギーの光電子を空間的な軌道の違いによって分離する、WAAEL システム等の Focus-Defocus タイプの分析器は、スクリーン中心軸の近くを除く広い角度範囲でエネルギー分析が行えるが、スクリーンの中心軸付近はすべてのエネルギーの光電子が通過するためエネルギー分析の機能を持たない。Focus-Defocus タイプの分析器においてスクリーンの中心軸を含む広範囲の光電子回折パターンの測定のためには、ハイパスフィルターやローパスフィルターを用いる、もしくは他のエネルギー分析器と組み合わせた測定が必要となる。DELMA では高エネルギー分解能の光電子回折パターンを測定するために DELMA のレンズシステムの後段に CHA (Scienta Omicron GmbH の R4000) を設置している。トランスファーレンズシステムにより広角レンズで取り込んだ光電子の角度情報を保存したままレンズシステムの後続のスクリーンまたは CHA に搬送する。DELMA には各段のレンズとレンズの間にはディフレクターが設置されており、ディフレクタースキャン法で光電子の軌道を上下左右に曲げ、高エネルギー分解能で広範囲の 2D 角度分布を測定できる。このシステムでは 2D 角度分布をディフレクターにて走査して、CHA によって取得された多くの 1D パターンを組み合わせることによって試料を回転することなく約 $\pm 45^\circ \times \pm 45^\circ$ の高エネルギー分

解能な 2D 角度分布が再現できる。ディフレクタースキャン法による 1D 光電子分光測定を組み合わせることにより、化学シフトを分離したそれぞれのサイト毎の局所構造解析を行うことが可能になる。

トランスファーレンズシステムは光電子を CHA に搬送する役割だけでなく、印加する電圧を変えることで試料表面の実像を観測する顕微拡大像と光電子回折パターンを観測する回折モードを切り替えることができる。顕微拡大像は元素選択的な顕微機能を持ち、約 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ の空間分解能の試料表面の拡大像を得ることができる。DELMA で $\phi 6.5\text{mm}$ の CA を挿入した時に測定した #100 のメッシュの拡大像を図 3-7 に示す。図 3-7(a) はオリジナルの画像で、図 3-7(b) はバックグラウンドを除去したものである。



(a) オリジナル画像、(b)バックグラウンド処理した画像

図 3-7 DELMA で測定したステンレス#100mesh の拡大像[37]

左上から右下にかけて見えているのは、 1mm 程度の太さの電子ビームを左上から照射しているためである。トランスファーレンズシステムの後ろに設置しているミラーとスクリーンの上下の移動は真空外から操作することができ、顕微拡大像モードや回折モードの測定の際にはミラーとスクリーンを下げて実

像や回折像をスクリーンに投影し、ミラーを介してカメラで撮影する。エネルギー分解能での光電子スペクトルや回折像を測定する際にはミラーとスクリーンを上にあげて、CHA に光電子を搬送する。

CHA を用いたときの DELMA のエネルギー分解能を評価するため、Ta プレートを試料として X 線光電子分光測定を行った。図 3-8 に入射エネルギー708 eV 時での Ta プレートからの X 線光電子スペクトルを示す。光電子スペクトルで明確に分離された Ta 4f_{5/2} および Ta 4f_{7/2} の 2 つのスピ軌道分裂ピークが確認された[35]。

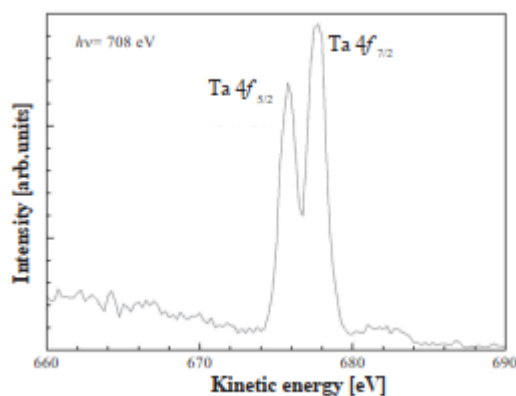


図 3-8 DELMA で測定した Ta 4f スペクトル[35]

分析装置のエネルギー分解能 $\Delta E_{\text{ana}} / E_0$ は、式 3-3 のように表される。

$$\frac{\Delta E_{\text{ana}}}{E_0} = \frac{\sqrt{\Delta E_{\text{FWHM}}^2 - \Delta E_{\text{life}}^2 - \Delta E_{\text{hv}}^2 - \Delta E_{\text{T}}^2}}{E_0} \quad (\text{式 3-3})$$

ここで、 ΔE_{FWHM} は測定された単一ピークの半値全幅、 E_{life} は 4f ホールの寿命時間から来るエネルギー幅、 E_{hv} は入射光のエネルギー幅、 E_{T} は温度効果、 E_0 はピークの運動エネルギーである。

Ta 4f ホールの寿命時間から来るエネルギー幅は ~ 0.1 eV となることが報告さ

れている。放射光のエネルギー幅は 0.16 eV であり、RT での温度効果は 0.1 eV と推定される。これらの条件と実験結果から、DELMA のエネルギー分解能は、式 3-3 から 0.2% と推定される。

DELMA を用いた光電子分光測定の一連の流れは主に下記に示す①~④の手順である。

- ① レンズパラメータを顕微拡大像モードに切り替え、試料表面の元素選択的な拡大像をリアルタイムで観測しながら試料位置の同定や試料表面の傷の有無の確認を行い、測定ポイントを決定する。
- ② レンズパラメータを回折モードに切り替え、CHA を用いて XPS 測定を行い、光電子スペクトルを確認する。
- ③ トランスファーレンズシステムの後段のミラーを下げ、XPS 測定の結果を元を取得する光電子エネルギーを測定したい元素に設定し、光電子回折測定を行う。
- ④ 必要に応じて高エネルギー分解能で光電子回折パターンを取得したい場合、トランスファーレンズシステムの後段のミラーを上げ、光電子が CHA に到達できる状態にし、ディフレクターで光電子の軌道を走査しながら CHA で測定する。

光電子回折パターンの測定において、DELMA は CHA を用いることで DIANA では不可能であった高エネルギー分解能での測定が行えるようになった一方で、DELMA には以下に示す短所があげられる。

- ① トランスファーレンズシステムを導入したことにより DELMA の全長は 3m で他のエネルギー分析器に比べ巨大で重量も大きく、また放射光施設の常設も難しく、他のビームラインへの移動は多くの人数を要する。装置

のサイズと重量という点においては DIANA からの改善点は少ない。

- ② 単体でも高価な CHA を用いているため、DELMA 全体のコストは非常に高価となり、DELMA の広範な普及は難しい。
- ③ WAAEL と EA 単体での回折モード測定の場合、エネルギー分解能は 0.3%~0.7%であり、スクリーン中心軸付近はすべてのエネルギーの光電子が通過するため解析に使用できない。ディフレクタースキャン法による CHA を用いた光電子回折パターンの測定では、2D 光電子回折パターンの取得のためには多くの 1D データを測定し、それらのデータを組み合わせる必要があるため長時間の測定になる。
- ④ トランスファーレンズシステムの後段のスクリーンを用いた光電子回折パターンや顕微拡大像測定と CHA を用いた測定に切り替える際には、スクリーンをハンドルによる手動操作により上下に移動しなければならず労を要する。

3.4 実験室用小型二次元光電子分析器

DELMA は WAEEL を使用することで DIANA とは異なったアプローチで広角の電子を収束することに成功し、また DIANA に比べ顕微機能や高エネルギー分解能がある一方で、WAEEL より後部の静電レンズを介するごとにレンズの収差の影響を受けて角度分解能が低下する問題があげられる。また、DELMA はトランスファーレンズシステムにより DIANA と同様に大型であり実験室用としては不向きな装置である。前述のように WAEEL とエネルギーアパーチャーの組み合わせのみでもエネルギー分析器として機能することから、岡本、松田、大門らにより必要最小限のレンズシステムにより実験室用小型二次元光電子分析器が開発された。この装置では WAEEL とエネルギーアパーチャーの後段に Einzel レンズを組み合わせることで、 $\pm 50^\circ$ の取り込み角を実現し、顕微拡大像モードによる実像が観測された。さらに図 3-9 のように $80 \times 60 \text{cm}$ の小型のものであるため、実験室用の装置として適したものであると考えられる。しかし、実験によるエネルギー分解能の十分な評価が行われておらず、電子軌道シミュレーションにおいても 0.5% 程度のエネルギー分解能しか得られないことが分かっている。また、図 3-10 に示すように顕微拡大像モードによる実像の測定においても、十分な S/N が得られていないことが問題点としてあげられる。

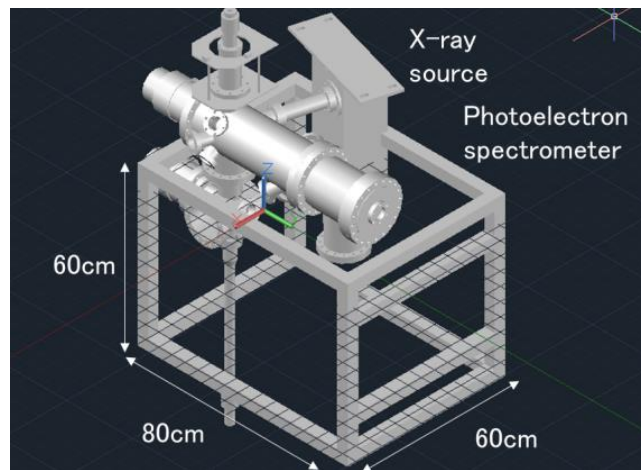
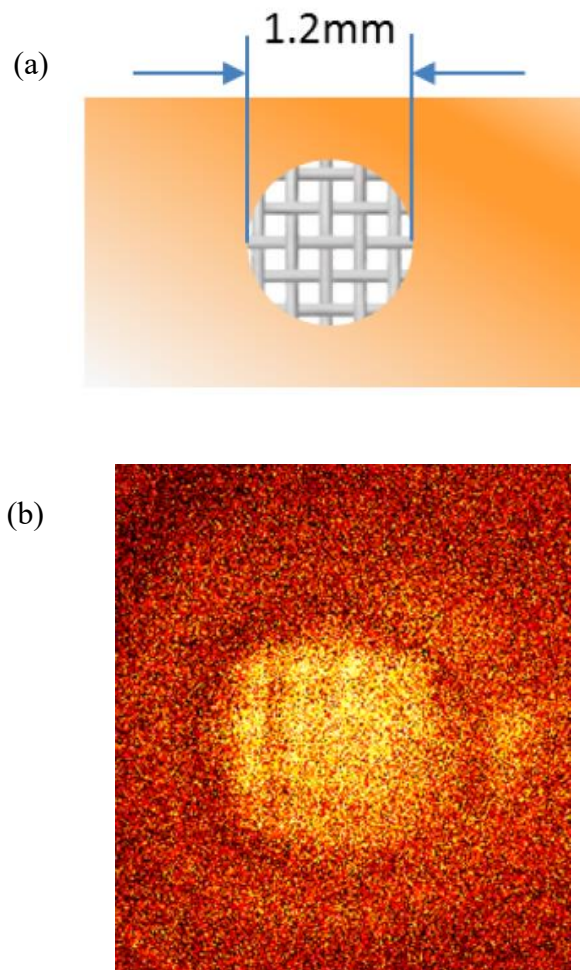


図 3-9 実験室用小型二次元光電子分析器の概略図



(a) ステンレス#100mesh、(b)バックグラウンド処理した画像

図 3-10 実験室用小型二次元光電子分析器による拡大像測定

3.5 RFA

阻止電場型分析器 RFA(Retarding Filed Analyzer)は古くから二次元表示型電子分析器として、低速電子回折(LEED)やオージェ電子分光の分析器に用いられている。RFA は異なる半径の 3 つまたは 4 つの同心の球面グリッドを使用したシンプルな構造の二次元分析器である[39]。図 3-11 に 3 枚グリッドの RFA の概略図を示す。図 3-11 に示すように試料は球面グリッドの中心にセットし、試料に一番近いグリッド (SG1) と最後段のグリッド(SG3)は GND 電位とし、試料から放射上に放出する光電子の軌道を維持する。中段のグリッド(SG2)は取り込む光電子のエネルギー選別のために用い、取り込む光電子のエネルギーよりわずかに低い電位に設定する。試料から放出される光電子は SG2 により減速され、SG2 よりも低いエネルギーの光電子はスクリーンへは到達せず、SG2 よりエネルギーが高いエネルギーの電子のすべてがスクリーンに到達する。従って RFA は単純な構造のハイパスフィルターである。ローパスフィルターを使用せずに RFA を使用する場合、エネルギー分析は差分法により行うのが一般的である。差分法の概略図を図 3-12 に示す。図 3-12 のように E_1 と E_1 よりも ΔE だけ大きなエネルギー E_2 の 2 つの光電子量を測定し、その差分を取る。

従来の RFA では、最も単純な 3 枚の球面グリッドの場合、 $E/\Delta E$ は 100 程度であり、化学シフトを分離した XPS や XPD 測定のためにはエネルギー分解能を 1 桁以上向上する必要がある。従来の RFA のエネルギー分解能が低い一番の要因は光電子がほぼ 0eV まで減速すると、グリッドホール周辺の静電界によって強く影響を受けて軌道が曲げられるためである。SPring-8 BL-25 SU にて室や松下らは、RFA をベースとしてグリッド電極間の距離を最適化することにより、RFA のエネルギー分解能を大幅に改善し、 $E/\Delta E = 1100$ および角度分解能 1° で

±45°以上の取り込み角を持つ高解像度ディスプレイタイプ 3 グリッド RFA を開発した[40]。RFA のグリッドを特別に製造されたグリッドに変更した場合は $E/\Delta E \sim 1800$ が実験的に得られているが取り込み角は±7° しか得られていない。RFA の構造は非常に単純であり、さらなる高エネルギー分解能の向上が確立できれば広範な普及が期待される一方で、RFA の短所を以下に示す。

- ① 一般的な分析器では、測定対象とするスペクトルが二次電子やプラズモンなどの強いバックグラウンドに埋もれていた場合においても、バックグラウンドの強度の平方根を取った値よりもシグナル強度が十分大きい場合には、シグナルが検出できる。しかし、RFA の場合、測定対象とするスペクトルよりも運動エネルギーが高い光電子はすべて検出され、それらはすべてバックグラウンドになる。特に重い元素で深い準位の強度の低いスペクトルを測定する場合、測定対象とするスペクトルよりも運動エネルギーが高い光電子はすべて分析器を通過するため、シグナルに対してバックグラウンドの比率が圧倒的に大きくなり、シグナルが検出できない。
- ② RFA はハイパスフィルターであるため、深い準位のスペクトルを取得する場合、それよりも浅い準位のスペクトルはすべてスクリーンに到達するため、過剰な電子により MCP が破損する恐れがある。特に、構成元素が多い試料の場合には注意が必要である。従って測定対象のスペクトルによってスクリーンに到達する電子数を考慮し、MCP に印加する電圧を変更して MCP の増幅率を変更する必要がある。

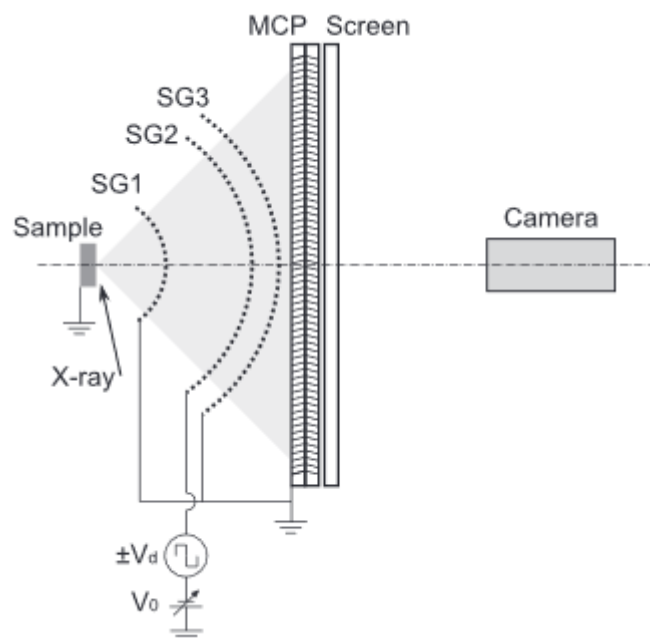


図 3-11 RFA の概略図

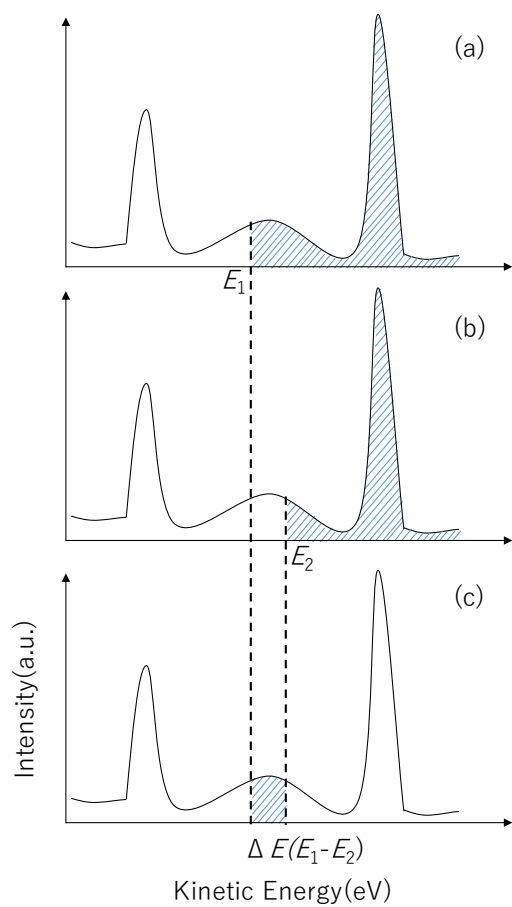


図 3-12 差分法の概略図

3.6 本研究の目的と意義

本章では効率的な角度分布測定を行うことを目的としてこれまで開発されてきた様々なディスプレイ型の光電子分析器の長所および短所について述べた。DIANA や DELMA は装置のレンズ系が複雑であり、サイズが大きく非常に製造コストがかかることから広範な普及は難しい。WAAEL とアパーチャーを組み合わせたシンプルな光電子分析器が実現されているが、ケミカルシフトの測定にはエネルギー分解能が十分ではない。そのため、DELMA では WAAEL システムと CHA を組み合わせることで高エネルギー分解能の測定を実現できたが、CHA を用いた測定では観測範囲は 1 次元となり、2 次元角度分布測定には多大な時間を要する。室や松下らが開発した RFA はシンプルな構造で高エネルギー分解能が実現されている一方で、エネルギー分析はハイパスフィルターのみで行っているため、硬 X 線を用いた深い準位の光電子スペクトルの測定には、過剰な電子により MCP が破損する恐れがあり測定は困難である。装置の性能をまとめたものを表 3-1 に示す。

表 3-1 光電子分析器の性能の比較

	CHA	DIANA	DELMA	RFA	VD-WAAEL Analyzer
エネルギー分解能 ($E/\Delta E$)	◎ 2000	▲ 600	◎ 2000	◎ 1800	◎ 1000
エネルギー領域(hν)	◎:軟~硬X線	○:軟X線	◎:軟~硬X線	○:軟X線	◎:軟~硬X線
角度分解能	◎:1° 未満	▲:1° ~2°	○:1° 程度	◎:1° 未満	○:1° 程度
測定時間 2π sr 取り込み角	▲ 12時間~ 15° × 0.5°	◎: 数十分~ ±60° × ±60°	◎:数十分~、 ▲:CHA使用時 数時間~	○数十分~ ±30° × ±30°	◎: 数十分~ ±45° × ±45°
装置の大きさ	○	▲:高さ2m,重さ1.7t	▲:全長3m	○	◎: 全長1m

本研究では、上記のすべての問題点を改善できる小型でシンプルなディスプレイ型光電子分析器(VD-WAAEL Analyzer)を開発し、その性能を評価することを目的とする。本研究では広い取り込み角とシンプルな構造である WAAEL システムに着目し、WAAEL システムの電極の配置を再設計することで減速機能を付加した減速比可変広角静電レンズ (VD-WAAEL) を実現する。VD-WAAEL の特徴は広い取り込み角で任意の減速比を選択することができ、減速機能により高エネルギー分解能が実現できることが特徴である。VD-WAAEL を用いることで、DELMA の WAAEL システムのような CHA が不要になり、小型なシンプルな分析器が実現できる。また、任意の減速比を選択できることから軟 X 線～硬 X 線の幅広い領域での測定が可能である。さらに VD-WAAEL と投影レンズを組み合わせることで DELMA と同様に光電子回折測定と顕微拡大像の両方の測定が行えることも特徴である。

小型でシンプルかつ減速比可変で高エネルギー分解能な特徴を持つ VD-WAAEL Analyzer は広範な普及が期待でき、新規物質の構造解析や半導体・超伝導材料等の物性物理の解明への応用が期待できる。次章から VD-WAAEL Analyzer のレンズシステムの電子軌道計算、装置開発、角度分解測定治具を用いたエネルギー分解能および取り込み角の測定、顕微拡大像測定など、開発した装置の性能評価結果について述べる。

3.7 3 章参考文献

- [30] 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会 編集, マイクロビームアナリシス・ハンドブック, pp.95-98, オーム社(2014).
- [31] Keisuke GOTO *et.al*, 表面科学 **27**, No. 11, ,pp. 649—656, (2006).
- [32] H. Z. Sar-El: Rev. Sci. Instrum., **38**, 1210 (1967).
- [33] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- [34] H. Daimon, Phys. Rev. Lett. **86**, 2034 (2001).
- [35] K. Goto *et.al*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 311 (2011).
- [36] Y. Hashimoto, M. Taguchi, S. Fukami, H. Momono, T. Matsushita, H. Matsuda, F. Matsui, and H. Daimon, Appl. Phys. Express **51**, 115 (2019).
- [37] H. Matsuda, K. Goto, L. Tóth, M. Morita, S. Kitagawa, F. Matsui, M. Hashimoto, C. Sakai, T. Matsushita, and H. Daimon, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **195**, 382 (2014).
- [38] Hiroshi Daimon, Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 1 (2019).
- [39] N.J. Taylor: Rev. Sci. Instrum. **40**,792 (1969).
- [40] T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara, and T. Matsushita, Rev. Sci. Instrum. **88**, 123106 (2017).

第4章 電子軌道計算

レンズを設計する上で電子軌道シミュレーションは必要不可欠である。VD-WAAELAnalyzerを開発・運用するにあたり、本装置の電子軌道シミュレーションをイオン光学系シミュレーションソフト(SIMION8.0)により行った。本章では光学レンズや収差について説明し、シミュレーションによる本装置の性能について述べる。

4.1 光学レンズの球面収差

電子レンズは電子線を収束させる凸レンズの作用があり、電子顕微鏡などで用いられている。また、焦点や収差など光学レンズとの共通点が多く、収差の概念を光学レンズを例にレンズの基本的な作用について説明する。

凸レンズや凹レンズ等の通常の光学レンズは一つまたは二つの球面で構成されており、凸レンズに入射した光は二つの媒質間で入射時と出射時に二回の屈折が生じる。光線が屈折率の異なる媒質に入射した場合の入射角と出射角や媒質の屈折率の関係はスネルの法則によって求めることができる。光線の入射角を θ_1 、出射角(屈折角)を θ_2 、入射側の媒質の屈折率を n_1 、出射側の媒質の屈折率を n_2 とすると、

$$n_1 \times \sin \theta_1 = n_2 \times \sin \theta_2 \quad (\text{式 4-1})$$

となる。例えば、空気からガラスに光線が入射する場合、空気の屈折率を $n_1=1.0$ 、ガラスの屈折率を $n_2=1.5$ 、入射角を $\theta_1=45^\circ$ とするとスネルの法則により、 $\theta_2 \approx 28^\circ$ と求めることができる。

図 4-1 に示すように凸レンズに光軸と平行な光が入射した時、光は焦点の一点に収束せず、焦点距離はレンズの光軸からの距離によって変わる。光軸に近い位置から入射した光の焦点位置に比べ、光軸から離れた位置から入射した光ほど焦点距離は短くなる。光軸に平行な光線がレンズの前面、後面で屈折して進行方向を変えて光軸と交わる点（焦点： F ）を厳密に計算することによって焦点距離 (f_0) を求めることができる。計算のためのパラメータを図 4-2 に示す。

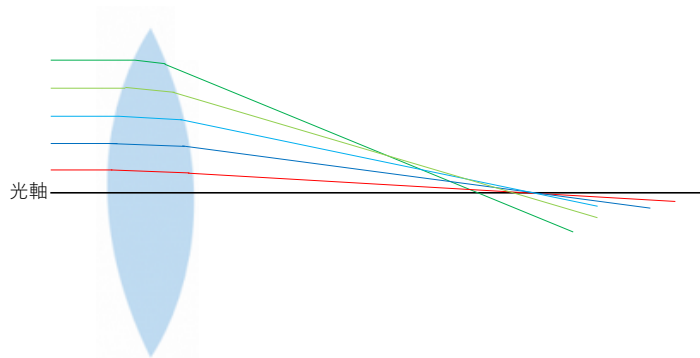


図 4-1 球面収差の概略図

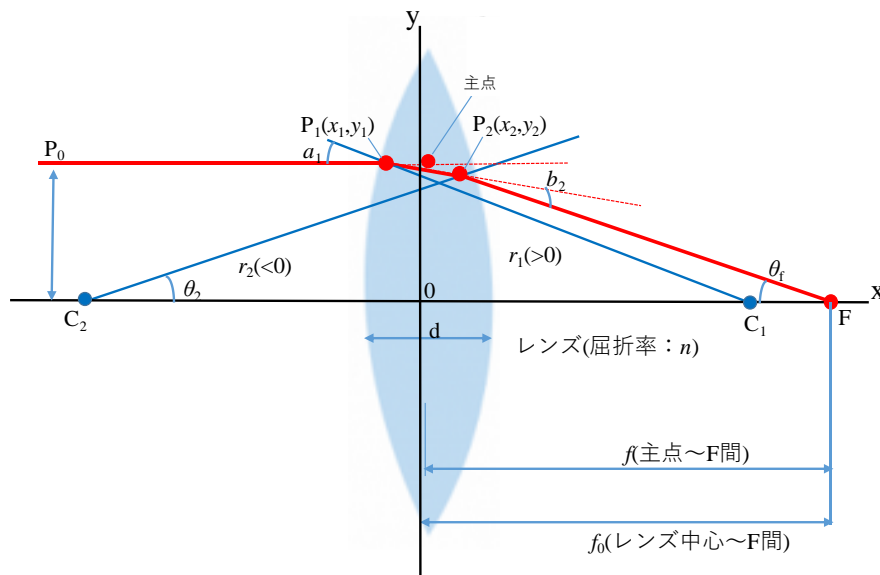


図 4-2 レンズの焦点距離の導出のためのパラメータ [41]

$$x_1 = \left(r_1 - \frac{d}{2}\right) - \sqrt{r_1^2 - h^2}$$

$$y_1 = h$$

$$\sin(a_1) = \frac{h}{r_1}$$

$$\sin(b_1) = \frac{\sin(a_1)}{n} = \frac{h}{nr_1}$$

ここで、

n : レンズ材質の屈折率、 r_1 : レンズ前面の曲率半径、 r_2 : レンズ後面の曲率半径、
 d : レンズの厚さ、 a_1 : 前面入射角、 b_1 : 前面屈折角、 h : 光線の位置 である。

次に、点 P_1 で屈折した光がレンズ後面（曲率半径 r_2 ）と交わる点 P_2 は

$$\text{光の進路の式(直線): } y - y_1 = -\tan(a_1 - b_1)(x - x_1)$$

$$\text{レンズ後面の方程式 (円) : } \left(x - r_2 - \frac{d}{2}\right)^2 + y^2 = r_2^2$$

直線の式を y について解いて、円の式に代入すると

$$\left(x - r_2 - \frac{d}{2}\right)^2 + [y_1 - \tan(a_1 - b_1)(x - x_1)]^2 = r_2^2$$

これを未知数 x について整理すると

$$Ax^2 + Bx + C = 0$$

ここで、

$$A = 1 + [\tan(a_1 - b_1)]^2$$

$$B = -r_2 - \frac{d}{2} - [y_1 + x_1 \tan(a_1 - b_1)] \tan(a_1 - b_1)$$

$$C = \left(-r_2 - \frac{d}{2}\right)^2 + [y_1 + x_1 \tan(a_1 - b_1)]^2 - r_2^2$$

この2次方程式を解くと、点 P_2 の x 座標 (x_2) が得られる。ここで凸レンズの場合は2つの解のうち大きいほうである。

$$x_2 = \frac{-B + \sqrt{B^2 - AC}}{A}$$

$$y_2 = y_1 - \tan(a_1 - b_1)(x_2 - x_1)$$

$$\sin(\theta_2) = \frac{y_2}{-r_2}$$

$$a_2 = a_1 - b_1 + \theta_2$$

$$\sin(b_2) = n \cdot \sin(a_2)$$

$$\theta_f = b_2 - \theta_2$$

従って、焦点距離は

$$f_0 = x_2 + \frac{y_2}{\tan(\theta_f)}$$

ここで、

a_2 : 後面入射角、 b_2 : 後面屈折角、 f_0 : 焦点距離(厚さ中心基準) である。

となる。レンズの曲率半径 $r_1 = 100$ 、 $r_2 = -100$ 、厚さ $d = 10$ 、屈折率 $n = 1.5$ の凸レンズにおいて、光軸からの入射位置 y と焦点距離 f_0 の関係を計算した。その結果を表 4-1 に示す。

表 4-1 光軸からの入射位置 y と焦点距離 f_0 の関係

照射位置 y	焦点距離 f_0
0.01	103.31
0.1	103.30
1	103.29
5	102.91
10	101.72
20	96.69
30	87.14
40	69.83

光軸から限りなく近い位置から入射した光がレンズを通り光軸と交差する位置を像面とするとこれをガウス像面という。レンズの光軸から離れて入射した光はガウス面よりも手前側で光軸と交差し、これを正の収差といい、収束力が強いことを意味する。球面で構成された凸レンズの場合は球面収差は必ず正になる。逆にガウス面よりも奥の位置に収束した場合を負の収差という。このような収束位置のずれは像のボケとなりこのような現象を球面収差と言う。球面収差は視野の広さとは無関係で開口数 (N.A.) の 3 乗に比例する。N.A.は式 4-2 で表される。

$$\text{N.A.} = n \times \sin \theta \quad (\text{式 4-2})$$

ここで、 n は媒質の屈折率、 θ は一番外側に入射する光線と光軸のなす角である。

一般的に凸レンズなどの球面で構成されたレンズ単体では球面収差を無くすることはできず、複数のレンズを組み合わせることで球面収差を減らすことは可能であるが厳密にゼロにすることは不可能であることが知られている。

4.2 光学レンズの無収差の系

無収差の像の結像は、球面ではなく非球面のレンズを用いることで実現でき、一般的にフェルマーの原理を用いて計算する。フェルマーの原理は光は最短時間で到達できる経路を通るというもので、最小時間の原理とも呼ばれている。一様な媒質中では光の速度は一定なのでフェルマーの原理の最短時間で到達できる経路は最短距離の経路と同等の意味と考えることができる。無収差の系では光の出射点 A から出たすべての光線は結像点 B に収束する。従って A 点から B 点に至るすべての光の光路長が同じである必要があり、光路長一定の原理という。この二点を通る光線を経路積分すると式 4-3 で表される[42,43]。

$$\delta l = \delta \int_A^B n(x, y, z) ds = 0 \quad (\text{式 4-3})$$

ここで $n(x, y, z)$ は経路に沿った屈折率、 $n(x, y, z)$ に経路の弧長 ds をかけて積分したものが光路長 l となる。 δ は経路を最小にすることを意味する。

式 4-3 は光路の変化に対して光路長の変化がないことを示しており、これを満たす経路が実際の光線となる。具体的に求めるには次の計算を行う。

図 4-3 において光軸を z 軸とおき、それに垂直に x 軸をとる。レンズ面と光軸の交点 O を原点とし、光の出射を $A(0, s)$ 、像点を $B(0, s')$ 、面上の点を $Q(x, z)$ とする。レンズに入射前の空間の屈折率を n 、像側の空間を n' とする。光軸を通る光線の光路長 L_0 は式 4-4 で表され、光路 POQ の光路長 L は式 4-5 で表される。

$$L_0 = -ns + n's' \quad (\text{式 4-4})$$

$$L = -ns\sqrt{\left(1 - \frac{z}{s}\right)^2 + \frac{x^2}{s^2}} + n's'\sqrt{\left(1 - \frac{z}{s'}\right)^2 + \frac{x^2}{s'^2}} \quad (\text{式 4-5})$$

L_0 と L を等しいと置けばデカルトの卵形と呼ばれる 4 次関数の曲面になる。

この原理から設計した無収差のレンズを図 4-3 に実線で示す。図 4-3 において実

線で描かれたレンズは球面収差を補正した非球面のレンズであり、点線は球面レンズである。非球面レンズの場合、光軸から離れるにつれて曲率が大きくなっていることが分かる。

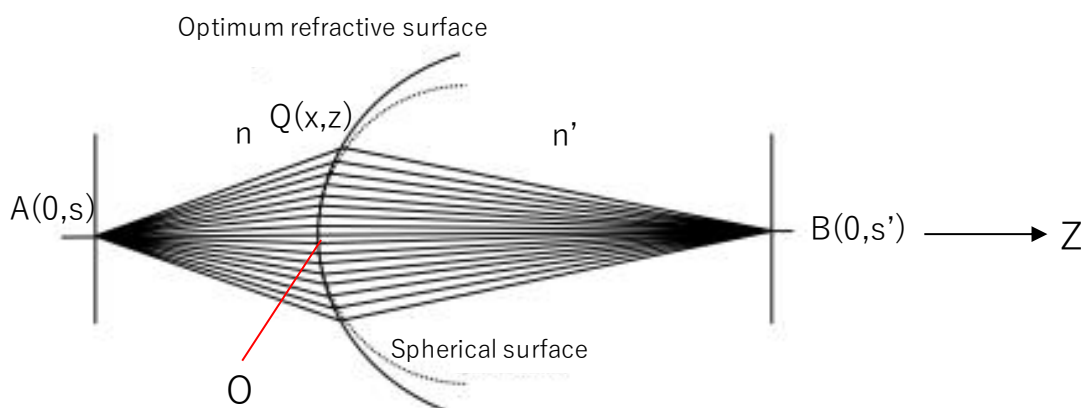


図 4-3 球面収差を補正したレンズ[42]

4.3 静電レンズ

前節では光学レンズによる光の収差について述べたが、電子も同様に電極間の電位差によって作られる電場によって集束作用を受ける。この静電場により電子を集束させるレンズを静電レンズという。さらに光と同様に電子についてもフェルマーの原理と同じ原理が存在し、これを最小作用の原理という。

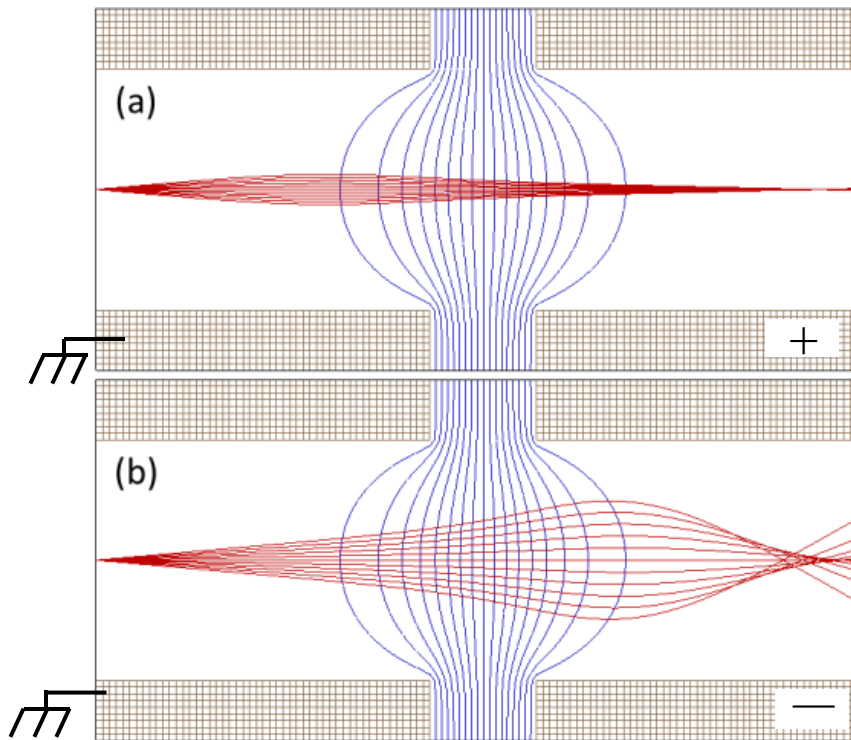
$$\delta W = \delta \int_A^B \sqrt{\phi(x, y, z)} ds = 0 \quad (\text{式 4-6})$$

ここで、 $\phi(x, y, z)$ は静電ポテンシャル分布で、 W は光路長に相当する積分を表しており、「作用」と呼ばれている。式 4-6の $\sqrt{\phi(x, y, z)}$ を式 4-3 の屈折率の項の $n(x, y, z)$ と見なせば光線と電子軌道の式は一致する。

電子は電場の等電位線に対して垂直な方向にクーロン力を受ける。静電レン

ズによる静電ポテンシャルの等電位線は光学レンズ場合の屈折率が連続的に変化している状況に対応し、静電レンズは光学レンズと本質的に同様の性質を持つ。

一般的に静電レンズは加速型と減速型の二種類ある。簡単なレンズ系であるイメージョンレンズを例として静電レンズ作用について述べる。イメージョンレンズの場合、二つの円筒電極のうち入射側は接地し、出射側に正の電圧を印加したものを加速型イメージョンレンズ、負の電圧を印加したものを減速型イメージョンレンズという。加速型イメージョンレンズの概略図を図 4-4(a)に示し、減速型イメージョンレンズを図 4-4(b)に示す。加速型イメージョンレンズの場合、負電荷を帯びた電子は正電場に向かって出射され電子は次第に加速される。レンズの入り口の電場は電子を光軸側に引き寄せるように働き、凸レンズの作用がある。一方でレンズ出口側の電場は電子を光軸から発散させる凹レンズの作用があるが、レンズ全体で電子の軌道を考えた場合、凸レンズの作用の方が強く結果的に加速型イメージョンレンズは電子を集束する働きがある。減速型イメージョンレンズの場合、電子は負電場に向かって出射されるため電子は次第に減速される。レンズの入り口の静電場は電子を光軸から遠ざける凹レンズの作用があり、出口付近の電場は凸レンズの作用がある。電子のエネルギーが低いほど静電場の作用を強く受けるため、負の電場により減速された電子は凹レンズよりも凸レンズの作用の方が強く作用し、結果的に電子は光軸側に集束する。従って減速型のイメージョンレンズでは、電子のエネルギーが減少しながら光軸から離れる方向に軌道が大きく膨らんだ後に集束する軌道を描く。



(a) 加速型イマージョンレンズ

(b) 減速型イマージョンレンズ

図 4.4 イマージョンレンズ[44]

4.4 アインツェルレンズ

アインツェルレンズは 3 つの円筒電極で構成され、両端の電極電位が等しい静電レンズである。アインツェルレンズの通過前後で電子のエネルギーを変化させることなく収束させることができる。一般的にアインツェルレンズの両端のレンズは接地し、中央の電極のみに電圧を印加する。中央の電極に正・負の電圧どちらを印加しても収束作用はあるためイマージョンレンと同様に、中央に印加する極性によって加速型と減速型に分類される。減速型アインツェルの場合、電子は負電場により減速されて凹レンズの作用を受け、電子の軌道が大きく膨らむ。中央電極の中央部で最も電子のエネルギーが低くなるため、光軸に電子

を引き寄せるクーロン力を強く受けることで凸レンズの作用が強く働くため、レンズ全体としては凸レンズの作用が働く。減速した電子は後段のレンズにより加速され、最終的には入り口と出口では同じエネルギーとなりレンズ作用のみを受ける。後述する広角静電型レンズ(WAAEL)は減速型アインツェルレンズを採用している。

4.5 広角静電型レンズ(WAAEL)

一般的な電子レンズにおける空間電荷のない回転対称の静的電場では、球面収差は回避できず、その符号は常に正であることはよく知られている。そのためフォイル電極またはメッシュ電極を用いて空間電荷を導入するのと同等の効果を持たせることで球面収差をゼロにする試みが広く研究されている[45-47]。フォイル電極やメッシュ電極を用いることにより負の球面収差を意図的に生成することができ、その後段に静電レンズを設置することで正負の球面収差を打ち消しあい、レンズ全体の球面収差を大幅に減少することができる。平らなフォイルまたはメッシュを使用すると、3次の球面収差は補正ができるが、高次の球面収差を同時に補正することは困難である。フォイル電極を用いた場合は電子のエネルギーが数百 keV 程度と高くなければ電子がフォイル電極を透過できない。HAXPES 測定でさえ光電子のエネルギーはせいぜい数十 keV であり、フォイル電極を光電子分光装置で用いることは困難である。また、フォイル電極による電子の吸収や散乱を防ぐために、フォイル電極を十分薄くして湾曲して成形することも困難である。これに関連してフォイル電極の代わりに湾曲したメッシュ電極の使用が研究されている。メッシュ電極を用いることにより電子の透過性の問題を解決し、さらにフォイル電極と比較して曲面に成形することも容易で

ある。嘉藤らは球面メッシュ電極を用いた静電レンズを開発し、 $\pm 30^\circ$ の広い取り込み角で取り込んだ電子を 1mm 程度に収束させることに成功し、メッシュレンズの性能を著しく改善した[48,49]。球面メッシュを用いた静電型レンズの概略図を図 4-5 に示す。嘉藤らが開発した球面メッシュ電極を用いた静電型レンズでは、レンズの初段に接地した球面メッシュ電極が取り付けられ、その後段に同軸多段電極が設置されたアインツェル型メッシュレンズである。アインツェル型メッシュレンズはメッシュ電極周辺の減速電場により電子は減速されるがその後段のレンズによる加速集束電場により電子は加速され、凸レンズの作用により大きな開き角の電子を一点に収束する。なお電子のエネルギーは入り口と出口で同じである。

松田、大門、嘉藤らは球面メッシュの技術を基に、光軸を中心とする回転楕円メッシュを初段に組み込んだ広角静電型レンズ (Wide Acceptance Angle Electrostatic Lens: WAAEL)を開発し、球面収差をほぼゼロに補正でき、さらに球面メッシュよりも広い $\pm 50^\circ$ の取り込み角を実現した[50-54]。松田らは広い角度の電子においてもメッシュを通過する際の屈折作用を増加させるために、中心軸に対してより曲率が大きく光軸方向に長軸をもつ楕円型メッシュを採用した。回転楕円メッシュを用いた広角静電型レンズを図 4-6 に示す。回転楕円メッシュに用いたメッシュの形状は式 4-7 で表され、その模式図を図 4-7 に示す。式 4-7 の楕円の長軸短軸比(A/B)を 1.7 近傍にすることでフォーカスのボケがほぼ 0 になることを計算により導き出した。

$$\frac{(z - z_0)^2}{A^2} + \frac{r^2}{B^2} = 1 \quad (\text{式 4-7})$$

ここで、A は楕円の長軸半径、B は楕円の短軸半径、 z_0 は物点 O から楕円の中心 Oov までの距離である。

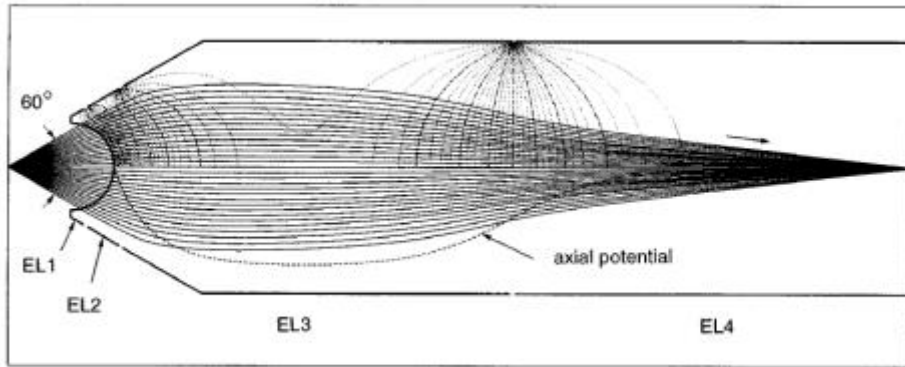


図 4-5 球面メッシュ電極を用いた静電レンズのシミュレーション[48]

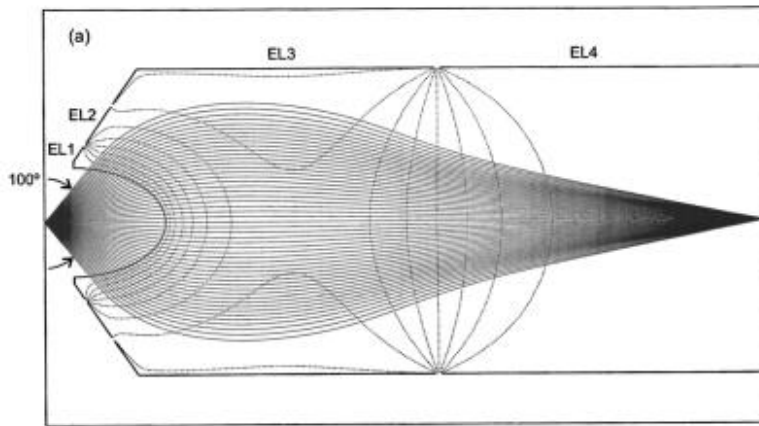


図 4-6 回転楕円メッシュ電極を用いた静電レンズのシミュレーション[50]

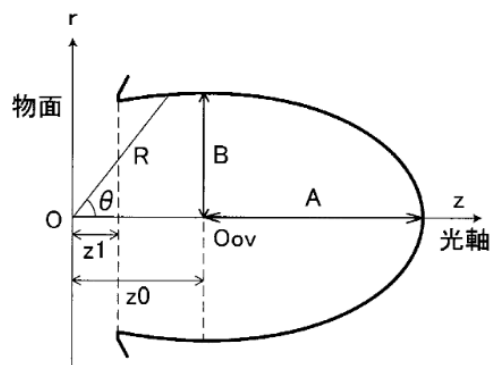


図 4-7 回転楕円メッシュに用いたメッシュの形状

4.6 減速比可変広角静電型レンズ(VD-WAAEL)

従来の WAAE はアインツェル型のレンズシステムであるため、入り口と出口で運動エネルギーが同じである。その結果、運動エネルギーが $E_k = 4 \text{ keV}$ の電子の場合、電子を集束するためには最大 20 kV の高電圧が必要となる。印加電圧は、電子の運動エネルギーとともに直線的に増加するため、DELMA で分析できる運動エネルギー範囲が制限されるという問題があった。また、装置のエネルギー分解能は一定であるため、励起エネルギーが高い硬 X 線を用いた測定は不向きであった。さらに、WAAEL システムの電極の配置上、アパーチャーの位置で電子を減速した状態で集束することが不可能であった。松田らは減速型の広角静電型レンズの有用性を示し[51,52]、WAAEL システムの電極を再設計することで、減速比可変型の減速比可変広角静電型レンズ(VD-WAAEL)と投影レンズを組み合わせた分析器(VD-WAAEL Analyzer)を電子軌道シミュレーションにより提唱した[55]。

図 4-8 に VD-WAAEL Analyzer の概略図を示す。

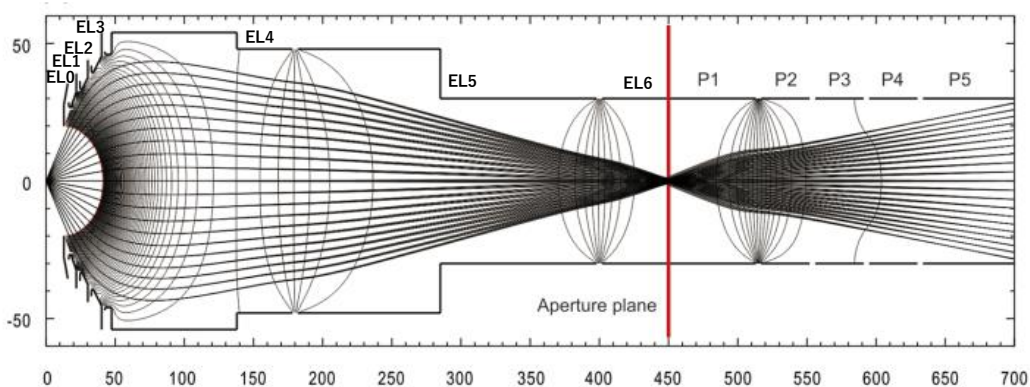


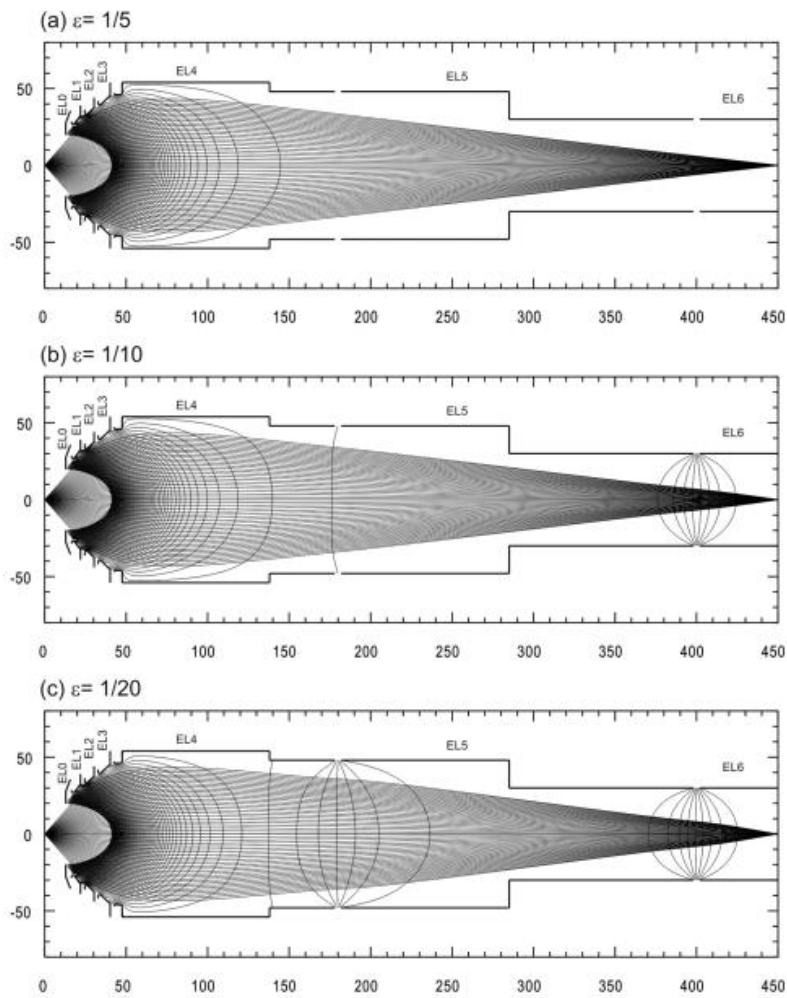
図 4-8 VD-WAAEL のシミュレーション[55]

VD-WAAEL は光軸に回転対称な 7 つの電極 EL0~EL6 で構成され、EL0 に楕円型メッシュ電極が取り付けられている。アパーチャーは EL6 と同電位である。投影レンズは、5 つの円筒電極 P1~P5 で構成されており、電極 P1 は、VD-WAAEL の最終電極 EL6 に直接接続されている。従って、P1 とアパーチャー、EL6 は同電位である。投影レンズの最終電極 P5 は接地されている。EL0 電極は接地され、EL1~EL6 電極には負の電圧が印加されているため、電子は物点から出射した時よりも減速する。減速比 ε は、最終運動エネルギー E_f と初期運動エネルギー E_k の比 ($\varepsilon = E_f / E_k$) として定義する。光電子は電極 EL6 で最も減速され、EL6 と P1 の間のアパーチャーにより、エネルギー選別される。アパーチャーを通過後の光電子は投影レンズを通り、接地されている電極 P5 により加速され、スクリーンに結像する。従って VD-WAAEL と WAAEL の違いは、VD-WAAEL ではアインツェルレンズと同様に光電子のエネルギーは入り口と出口では同じであるが、エネルギーを選別する際は任意に減速した光電子をアパーチャーにより選別することである。

VD-WAAEL システムでは、VD-WAAEL の最後段のレンズの電圧値で減速比を任意に変更することが可能であり、減速することにより対物レンズに続く投影レンズに印加する電圧を抑えることができる。また、軟 X 線や硬 X 線など励起光源のエネルギーに応じて減速比を任意に設定できる機能により、従来の WAAEL システムでは不可能であった、高エネルギー分解能で広範囲の運動エネルギーに対応した 2 次元角度分布測定が可能となる。

VD-WAAEL の回転楕円型メッシュ電極の楕円の長軸短軸比は約 1.5 であり、アインツェル型 WAAEL よりも長軸短軸比が小さいことも特徴である。

図 4-9 に異なる減速比での等電位線と電子軌道シミュレーションを示す。



(a) $\varepsilon = 1/5$ 、(b) $\varepsilon = 1/10$ 、(c) $\varepsilon = 1/20$

図 4-9 異なる減速比での等電位線と電子軌道シミュレーション[55]

図 4-9 の(a)は $\varepsilon = 1/5$ 、(b)は $\varepsilon = 1/10$ 、(c)は $\varepsilon = 1/20$ のシミュレーションである。光電子のエネルギーが $E_k = 1000 \text{ eV}$ の場合、EL6 に印加される電圧は $\varepsilon = 1/5$ の時は -800 V 、 $\varepsilon = 1/10$ の時は -900 V 、 $\varepsilon = 1/20$ の時は -950 V である。図 4-9 よりすべての減速比において $\pm 50^\circ$ の取り込み角で、レンズの出口で収束していることがわかる。また、等電位線からわかるように $\varepsilon = 1/5$ の場合は EL4、EL5、および EL6 に印加される電圧はほぼ同じで、その時の焦点角度 β は約 $\pm 7.1^\circ$ である。より大きい減速比の場合は 2 段階~3 段階で光電子が減速されていく。 $\varepsilon = 1/10$ お

よび $\varepsilon=1/20$ の場合でも取り込み角は $\pm 50^\circ$ であるが焦点角度 β は、それぞれ $\pm 8.8^\circ$ および $\pm 11.7^\circ$ であり、減速比が大きくなるにつれて β が大きくなるのが欠点である。

図 4-10 に、ビーム径 $\phi=0.2$ mm の時の種々のアパーチャーサイズ D_{ap} との透過率計算の結果を示す。 D_{ap} が減少するにつれて透過率が減少するが、これはエネルギー分解能と透過率はトレードオフの関係になっていることを示している。実際の実験では必要なエネルギー分解能に応じてアパーチャーサイズを変更する必要がある。

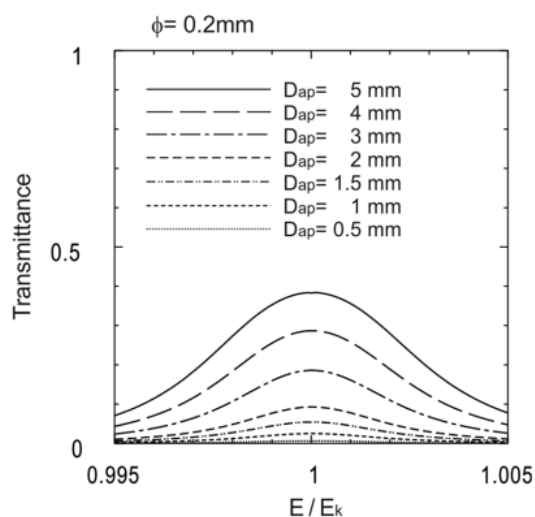


図 4-10 アパーチャーサイズと透過率の関係[55]

横軸に D_{ap} をとりアインツェル型 WAAEL と VD-WAAEL の各ビームサイズにおけるエネルギー分解能を図 4-11 に示す。VD-WAAEL の場合、ビーム径が 0.05mm の場合、 $D_{ap}=0.5$ mm のアパーチャーを挿入することにより、約 1000 分の 1 のエネルギー分解能が得られることがシミュレーションより得られている。

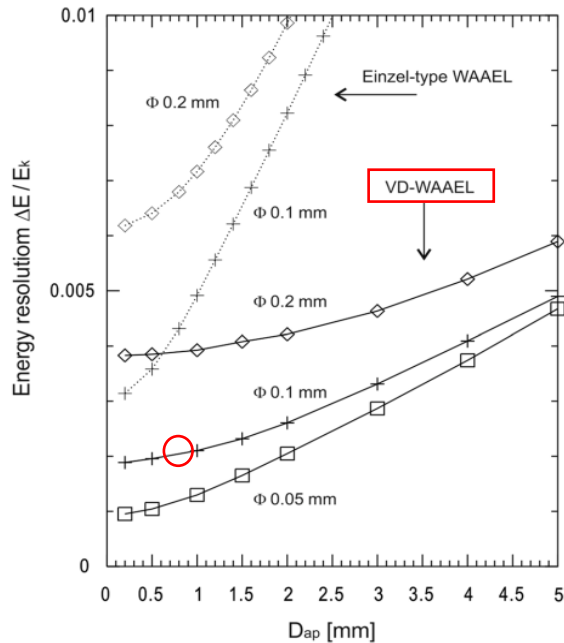


図 4-11 アインツェル型 WAAEL と VD-WAAEL のエネルギー分解能の推定[55]

4.7 VD-WAAEL Analyzer の電子軌道計算

松田らによる VD-WAAEL の電子軌道計算は、装置の最高値での計算であり装置開発には最高値だけでなく、結像条件などパラメータ調整範囲内の電子軌道の見積もりが必要である。本研究では松田らが提唱する減速可変広角静電型レンズ(VD-WAAEL)を用いた新しいディスプレイ型分析器のために、開発に先立ち、実際に開発・運用に重要となる電子軌道の見積もりを行った。補足情報となる電子軌道計算は Scientific Instruments Service Inc.(SIS)が販売している電子光学シミュレーションソフト SIMION8.0 を用いて行った。

電子軌道計算を行うためには、ジオメトリファイルに装置の詳細を描く必要がある。メッシュ電極を含めた電子軌道計算を行う場合、特にジオメトリファイルでのメッシュ電極の形状の粗さ(階段形状)がシミュレーション結果に大きく影響する。メッシュを描く上で階段形状ではなく滑らかに曲面を描くことが重

要となる。今回 SIMION8.0 でのシミュレーションでは実際の装置のサイズよりも 40 倍拡大して計算することにより、1 ピクセルあたりのサイズを細かくし、メッシュ電極の曲線形状を滑らかに描くことでピクセルの粗さによる影響を小さくした。等倍の場合 1 ピクセルのサイズは 1mm^2 に相当し、40 倍に拡大すると 1 ピクセルのサイズが $25\ \mu\text{m}$ に相当することになる。1 ピクセルのサイズを細かくしすぎるとドットの間隔が狭くなり、メッシュ電極の透過率が極端に悪くなり電子がメッシュ電極を通過できなくなる。そのため $25\ \mu\text{m}$ という 1 ピクセルあたりのサイズは実際に回転楕円体メッシュを作製した時の機械工作の精度と同程度と考え、シミュレーションを行った。

アパーチャーサイズを $\phi 1\text{mm}$ 、減速比 $\varepsilon = 1/20$ 、試料上のビームの径を点光源として WAAEL の入り口から 10mm 離れた最適な位置から電子が放出した場合の電子軌道計算結果を図 4-12 に示す。レンズに印加する電圧はアパーチャーの位置で光電子が集束するように最適化している。図 4-12 において放射角は 0° 、 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 40^\circ$ が描かれている。ここで、SIMION8.0 でのシミュレーションでは $\pm 50^\circ$ の取り込み角での解が得られなかったのは、メッシュ電極の階段形状による形状の粗さが原因であると考えられる

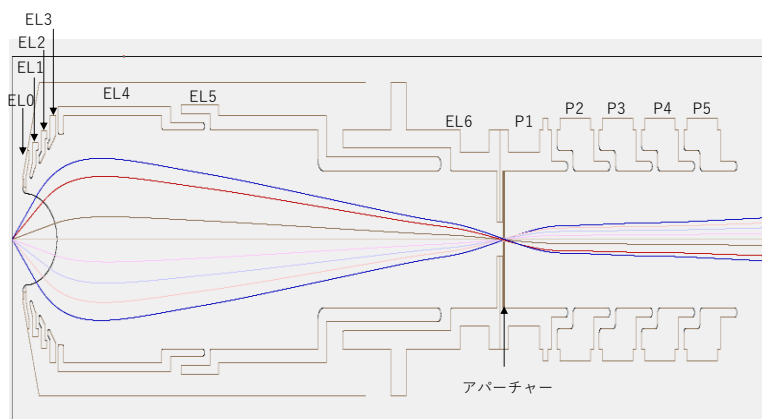
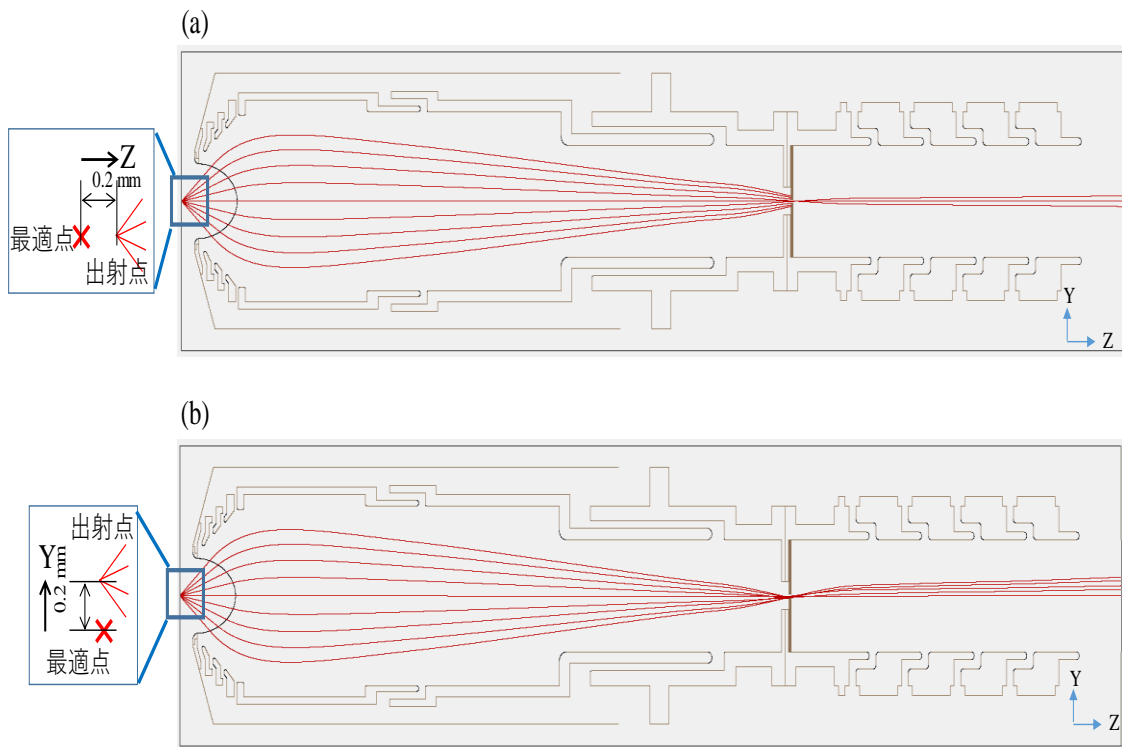


図 4-12 アパーチャーサイズ $\phi 1\text{mm}$ 、減速比 $\varepsilon = 1/20$ の時の電子軌道計算

(x, y, z)=(0, 0, 0.2)の軌道計算を行った。軌道計算結果を図 4-13 に示す。光軸方向に出射位置を動かした場合(図 4-13(a))、光電子の集束点がアパーチャーの後方になるため、多くの光電子はアパーチャーにより遮られ、取り込み角が $\pm 10^\circ$ に大幅に減少することが分かる。光軸に垂直方向(y 方向)に出射位置を動かした場合は、全体的に光電子が y 方向に水平移動するため、取り込み角は $0 \sim -40^\circ$ となる。従って本装置の性能を引き出すためには最適な位置に試料を設置する必要があり、そのために本装置には高精度で位置制御が行えるマニピュレータが必要不可欠である。



(a) (x, y, z) = (0, 0, 0.2)、(b) (x, y, z) = (0, 0.2, 0)

図 4-13 最適な位置からずれた位置での計算結果

最適な位置から異なるエネルギーを持って出射された光電子の軌道を図 4-14 に示す。図中の高さ方向は VD-WAAEL Analyzer の各レンズに印加した電圧によるポテンシャルの大きさを表している。パスイネルギー E_p を 1000eV にした場合、 1000eV の電子線はポテンシャル障壁の山を通過したのちに、アパーチャーの位置に一点に集光されている。アパーチャーの位置が一番ポテンシャル障壁が高く、減速されていることが分かる。出口であるスクリーンの電位は入り口と同じであることが分かり、電子の速度は加速され、入り口と同じ速さになっていることが分かる。

600eV のエネルギーを持った電子はメッシュ電極後のポテンシャル障壁を通過することができず発散し、 800eV や 900eV の電子はメッシュ電極後のポテンシャル障壁を通過したが、EL5 または EL6 電極によるポテンシャルを通過できない。 1100eV 電子はすべての電位勾配を通過しているものの電子線が収束せず、電子はアパーチャーにより遮られている。この結果から VD-WAAEL 単体でもエネルギー分析器としての機能を発揮することがわかる。

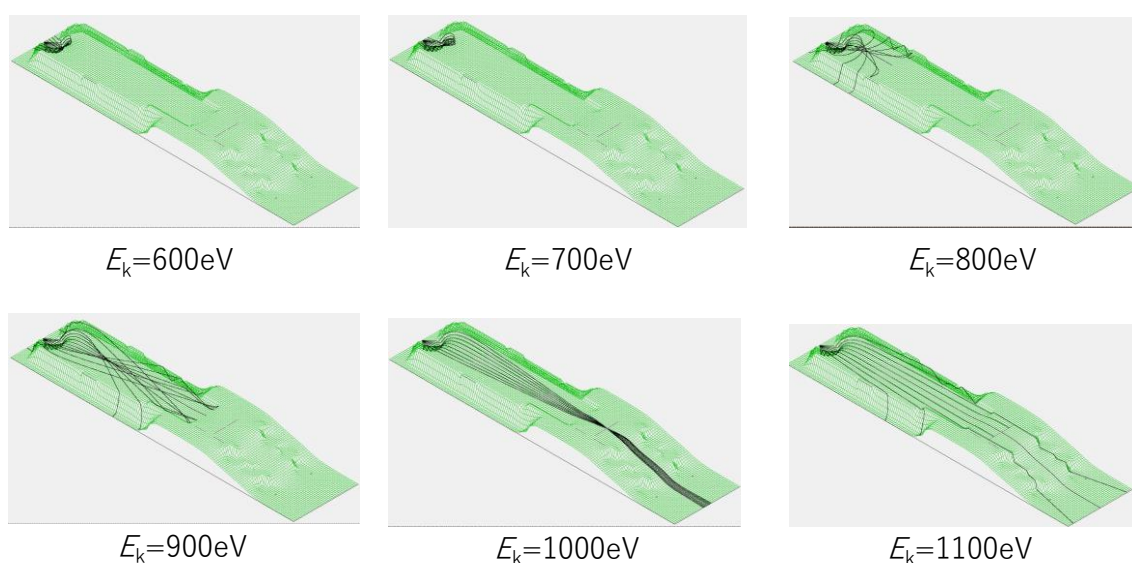
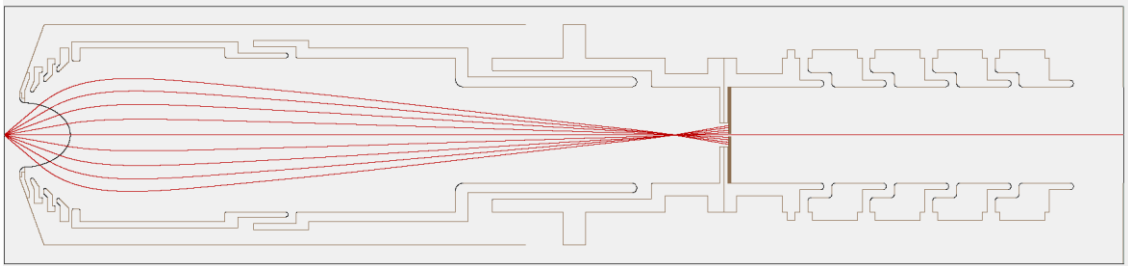


図 4-14 $E_p=1000\text{eV}$ での様々なエネルギーの光電子に対する電子軌道計算結果

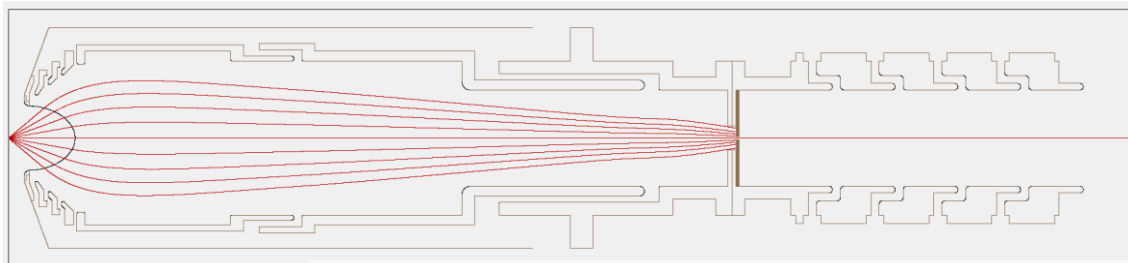
次にパスエネルギー近傍(今回の場合、 $1000 \pm 5\text{eV}$)の電子軌道計算を行った。

図 4-15(a) は パスエネルギーより 0.5%低い 995eV、図 4-15(b)はパスエネルギーより 0.5%高い1005eVでの軌道計算結果である。パスエネルギーである 1000eV の光電子は アパーチャー位置で収束されるのに対し、パスエネルギーより 0.5% 低い電子はアパーチャー位置よりも手前で収束している。パスエネルギーより 高いエネルギーの電子はアパーチャー位置よりも奥側で収束している。もし光源が単一のエネルギーではなくエネルギーに幅があれば、パスエネルギー以外の電子がアパーチャーを通り抜ける可能性があり、装置のエネルギー分解能評価には光源は単一のエネルギーのものが理想的である。また、光電子のエネルギーがパスエネルギーとの差が減少するにしたがって集束点がアパーチャー位置に近づくことからアパーチャーの径を小さくすることで高いエネルギー分解能が得られる。

(a)



(b)



(a) $E_k = 995\text{eV}$ 、(b) $E_k = 1005\text{eV}$

図 4-15 パスエネルギー $E_p = 1000\text{eV}$ 近傍の光電子の軌道計算結果

点光源ではなくビームサイズを $\phi 0.5\text{mm}$ に設定し、角度ごとのエネルギー分解能を見積もった。電子の放出角度ごとのエネルギー分解能をまとめたものを表 4-2 に示し、表 4-2 をグラフで表したものを図 4-16 に示す。VD-WAAEL Analyzer は Focus-Defocus タイプの分析器であるため、スクリーン中心軸から出る光電子に対してはエネルギー分析ができず、電位勾配を通過できるエネルギーを持った電子はすべてアパーチャーを通り抜ける。また、本装置はスクリーンの中心軸から極角が大きくなるにつれてエネルギー分解能が高くなるのも特徴である。

表 4-2 アパーチャーサイズ $\phi 1.0$ 、ビームサイズ $\phi 0.5\text{mm}$

$\epsilon=1/20$ 、 $E_p=1000\text{eV}$ 電子の放出角度に対するエネルギー分解能

$\theta(^{\circ})$	$E / E_p (\%)$
40	0.15
30	0.22
20	0.37
10	0.76

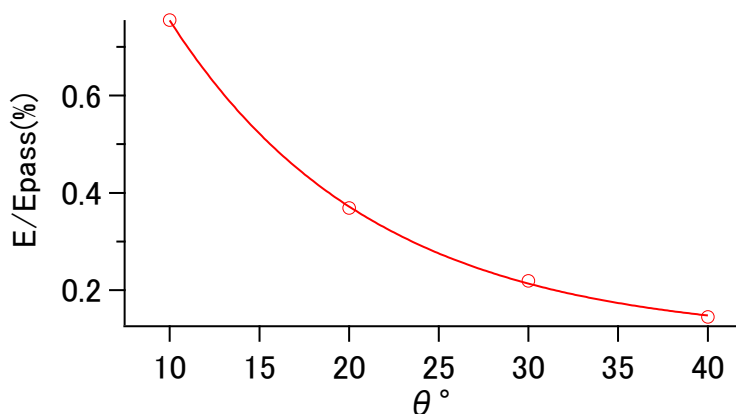


図 4-16 アパーチャーサイズ $\phi 1.0$ 、ビームサイズ $\phi 0.5\text{mm}$

$\epsilon=1/20$ 、 $E_p=1000\text{eV}$ 電子の放射角度に対するエネルギー分解能

4.8 4 章参考文献

- [41] http://www.enjoy.ne.jp/~k-ichikawa/iRay_LensFocus.html
- [42] 嘉藤誠. 講義 電子光学入門-電子分光装置の理解のために, *Journal of surface analysis*, **11**, 1 (2004).
- [43] 嘉藤誠. 講義 電子光学入門-電子分光装置の理解のために (第 5 回). *Journal of surface analysis*, **12**, 3 (2005).
- [44] 岡本隆志, 「実験室用小型二次元光電子分析器の開発」 奈良先端科学技術大学院大学 修士学位論文 (2017).
- [45] O.Sherzer, *Z.Phys.*, **101**,593 (1936).
- [46] N.D.Wittels, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 1**, 1312 (1983).
- [47] T.Hanai *et al.*, *J.Electron Microsc.*, **33**, 329 (1984).
- [48] M.Kato *et al.*, *J. Vac.Sci. Technol.*, **A13**, 2255 (1995).
- [49] M.Kato *et al.*, *J. Vac.Sci. Technol.*, **A14**, 2 (1995).
- [50] H. Matsuda, H. Daimon, M. Kato, and M. Kudo, *Phys. Rev. E* **71**, 066503 (2005).
- [51] H. Matsuda and H. Daimon, *Phys. Rev. E* **74**, 036501 (2006).
- [52] H. Matsuda, H. Daimon, L. Tóth, and F. Matsui, *Phys. Rev. E* **75**, 046402 (2007).
- [53] L. Tóth, H. Matsuda, T. Shimizu, F. Matsui, and H. Daimon, *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 135 (2008).
- [54] L. Tóth, H. Matsuda, F. Matsui, K. Goto, and H. Daimon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **661**, 98 (2012).
- [55] H. Matsuda, L. Tóth, and H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 123105 (2018).

5章 VD-WAAEL Analyzer の作製

松田らが考案した VD-WAAEL システムの電子軌道計算[55]に基づき、本研究では VD-WAAEL を実現した。実現した VD-WAAEL と投影レンズ、アパーチャー等を組み合わせて、減速比可変型のディスプレイ型光電子分光器(VD-WAAEL Analyzer)を開発した。本章では VD-WAAEL Analyzer の構成要素や制御システムについて述べる。

5.1 VD-WAAEL Analyzer の概要

VD-WAAEL Analyzer の基本要素は VD-WAAEL、投影レンズ、アパーチャーである。VD-WAAEL は広角の電子を減速しながら一点に収束し、その減速比も切り替える役割がある。投影レンズは像の結像のためのレンズで、投影レンズに印加する電圧を変えるだけで二次元角度分布や顕微拡大モードを切り替える役割がある。アパーチャーは測定したいエネルギーの電子のみアパーチャーを通過させる、つまりエネルギー分析する役割がある。作製した VD-WAAEL Analyzer では光電子の取り込み角は $\pm 45^\circ$ 、減速比 $\varepsilon = 1/20 \sim 1/5$ の幅広い任意の減速比を選択できる。図 5-1 に作製した VD-WAAEL Analyzer の全体写真を示す。WAAEL に減速機能を付加したことでエネルギー分解能が向上するため、従来の WAAEL システムでは必要であった CHA が不要となる。従って装置の幅は 600mm、高さ 2200mm で全長 1000mm であり、これまでの DIANA や DELMA と比べるとコンパクトになっている。

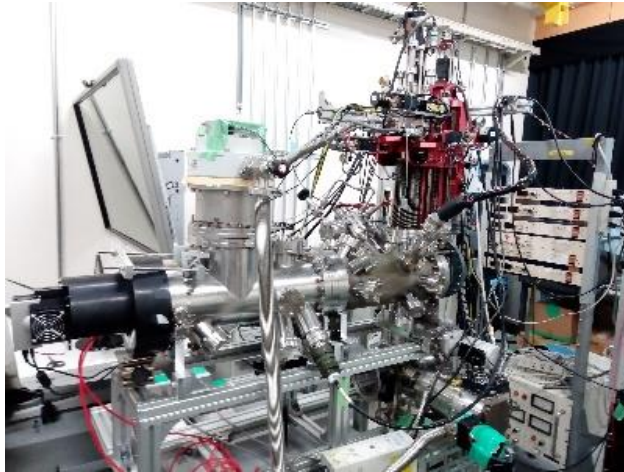


図 5-1 VD-WAAEL Analyzer の全体写真

5.2 VD-WAAEL Analyzer の構成要素

本装置は VD-WAEEL+投影レンズのシステム、アパーチャー、XYZ θ ϕ 軸駆動の 5 軸マニピュレータ（真空光学社製）、Main チャンバー、試料入れ替えのための Air Lock、電子銃、MCP&スクリーン、ドライポンプ、ターボ分子ポンプで構成されている。Air Lock と Main チャンバー間はゲートバルブで区切られているため、Main チャンバーの真空度を保ったまま Air Lock 部で分析器への試料の搬入が可能である。VD-WAAEL Analyzer の構成要素の詳細について述べる。

5.2.1 真空槽

一般的に光電子分光装置は装置内に磁場が存在していると電子軌道が曲げられるため、装置内の残留磁場や地磁気などの外部磁場を抑える必要がある。そのため、装置の磁場の遮蔽効果や電子軌道が磁場によりどれだけ曲げられるか理論的に見積もる必要がある。まず電子軌道が磁場で曲がる量を考える。

磁場 $B(\text{T})$ の中で速度 $v(\text{m/s})$ で運動している質量 $m(\text{kg})$ 電荷 $e(\text{C})$ の電子は、円運動をする。日本では地磁気の大きさは約 $50 \mu\text{T}$ あり、その $1/10$ の $5 \mu\text{T}$ の磁場

が真空槽内部に残留している場合について、電子のエネルギーは、分解能 0.1eV を達成するために必要な電子のエネルギーの 30 eV とし、その軌道を考える。

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m})$$

$$\text{電子の質量 } m(\text{kg}) = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{電子の電荷 } e(\text{C}) = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (\text{C} = \text{A} \cdot \text{s})$$

$$\text{速度 } v(\text{m/s}) = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 30 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}}{9.11 \cdot 10^{-31}}} = \sqrt{1.055 \cdot 10^{13}} \cong 3.25 \cdot 10^6 \quad (\text{m/s})$$

$$\text{円運動の半径 } r(\text{m}) \text{ は } r = \frac{9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 3.25 \cdot 10^6}{1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 5 \cdot 10^{-6}} \cong 3.70 \quad (\text{m})$$

半径 3.7m の円において、アパーチャーまでの長さ 300mm の $\sqrt{2}$ 倍の距離を進んだ時の直線からのずれを $\Delta r(\text{mm})$ とすると

$$\Delta r = \frac{300 \cdot \sqrt{2} \cdot 300}{3700} \cong 34.5 \text{ mm}$$

となり、約 34.5mm ずれることになり、光電子分光を行うことは不可能である。上記の条件で磁場の影響を $0.1 \mu \text{ T} (1 \text{ mG})$ まで抑えると、光電子のずれは 0.7mm に抑えることができる。従って分析器内の残留磁場は $0.1 \mu \text{ T}$ 以下に抑える必要がある。

次に無限に長い円筒についての遮蔽効果について考える。円筒の外部の磁場を H_0 、内部の磁場を H_i とすると、遮蔽性能 $S = H_0/H_i$ は次式で表される。

$$S = 1 + \frac{\mu t}{D} \quad (\text{式 5.1})$$

ここで、 μ は遮蔽材の透磁率、 t は遮蔽材の板厚、 D は円筒の直径である。高透磁率で磁気シールドとして良く用いられている PC パーマロイは円筒の場合、透磁率 μ は 2000 と見積もれる。分析器の一重シールドの部分の D は 126mm、 t

は 1mm なので地磁気の影響は 1/16 程度になる。真空槽の D は 203mm、 t は 3mm なので、地磁気の影響は 1/30 になると予想される。シールドを二重にすることで磁場の影響は 1/500 程度になり $0.1 \mu\text{T}$ が達成される。このため、真空槽、サンプルホルダーやサンプルレセプター、レンズシステム、MCP 周りなどすべて非磁性体で構成し、さらに分析器の Main チャンバー部は測定する電子が地磁気の影響を受けないようにするために、真空槽の外壁に沿って透磁率の高い、パーマロイの一種である μ メタルで覆った。さらに図 5-2 のように真空槽の内部にも μ メタルシールドを設置し、真空槽を内部と外部で二重でシールドした。また、磁気同様に分析器に加える電場以外からの外部電場(特に絶縁物の帯電で生じる電場)によっても電子軌道が乱されるため、を試料周りや分析器内部の電子の通り道から見える所には可能な限り絶縁物を使用しないように工夫した。

本装置は超高真空チャンバーでありドライポンプと TMP (ターボ分子ポンプ) を Air lock チャンバーとメインチャンバーに設置して真空引きしている。

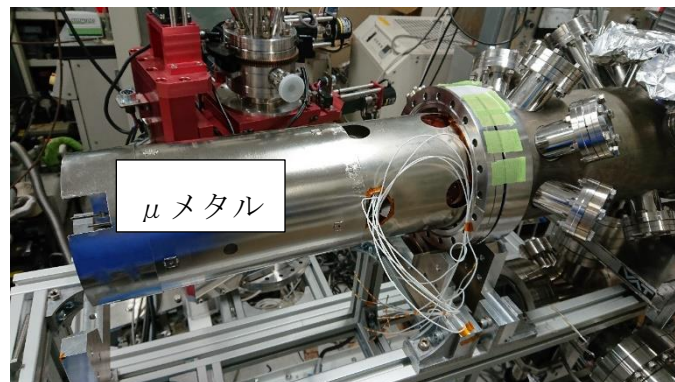


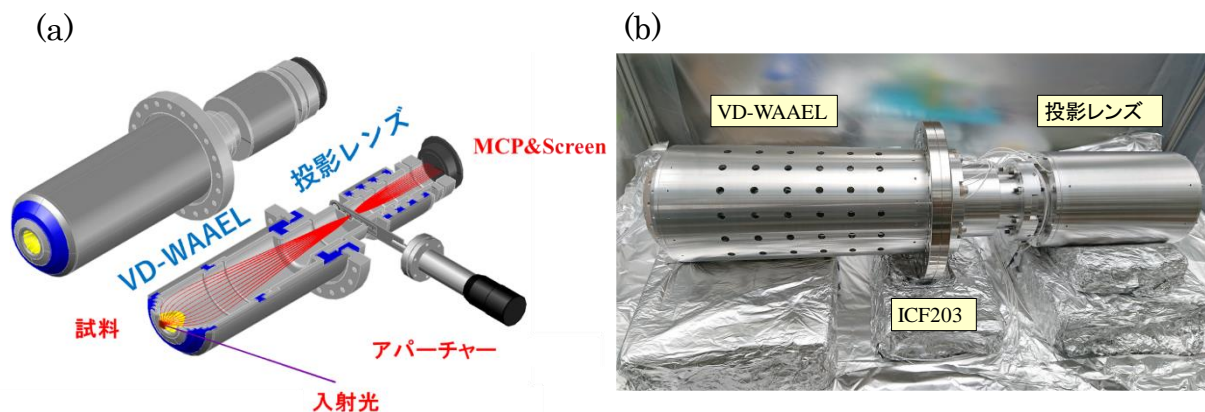
図 5-2 μ メタルでシールドした真空槽内部の写真

5.2.2 レンズシステム

VD-WAAEL Analyzer のレンズシステムは主に VD-WAAEL、アパーチャー、投影レンズから構成されている。VD-WAAEL Analyzer のレンズシステムの概略図を図 5-3(a)に示し、レンズ部の外観を図 5-3 (b)に示す。

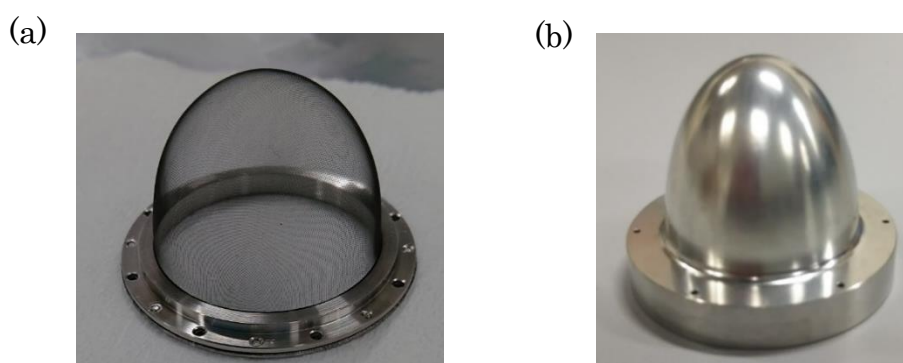
VD-WAAEL はそれぞれ絶縁された 7 つの電極で構成され、その初段には GND に接地した図 5-4(a)に示す回転楕円型メッシュレンズを設置し、その後、電圧を印加することができる 6 つの電極が続く。減速比は VD-WAAEL の最後段の V_6 に印加する電圧値で決まる。回転楕円型メッシュレンズはタングステン線 $\phi 0.03 \times \#100\text{mesh}$ メッシュを図 5-4(b)に示す回転楕円体の金型に押し当てて成形されたものである。回転楕円型メッシュレンズの形状の誤差が光電子の軌道に大きく左右するため、いかにメッシュレンズを精度よく作製できるかが重要なポイントなる。

投影レンズは 5 つの電極で構成されており、また、アパーチャーは初段の電極に挿入されている。従来の WAAEL システムでは減速した光電子はアパーチャーで収束できなかったためレンズの配置を再設計し、アパーチャーと投影レンズの初段 P1 を VD-WAAEL の EL 6 と電氣的に接続することで EL6 と同電位になり、減速したままアパーチャーで光電子を収束できるようになった。また、投影レンズの最後段 P5 は GND 電位であり、減速された電子は P5 を通過する際に加速され、光電子が試料から放出した時のエネルギーと同じになる。VD-WAAEL と投影レンズは両面エッジフランジ(ICF203)上に組み立て、このフランジを挟んで、長さ 400mm の 2 つの ICF203 チャンバーを組み合わせてメインチャンバーを構築した。



(a)VD-WAAEL Analyzer の概略図、(b)レンズ部の外観

図 5-3 VD-WAAEL Analyzer のレンズ部



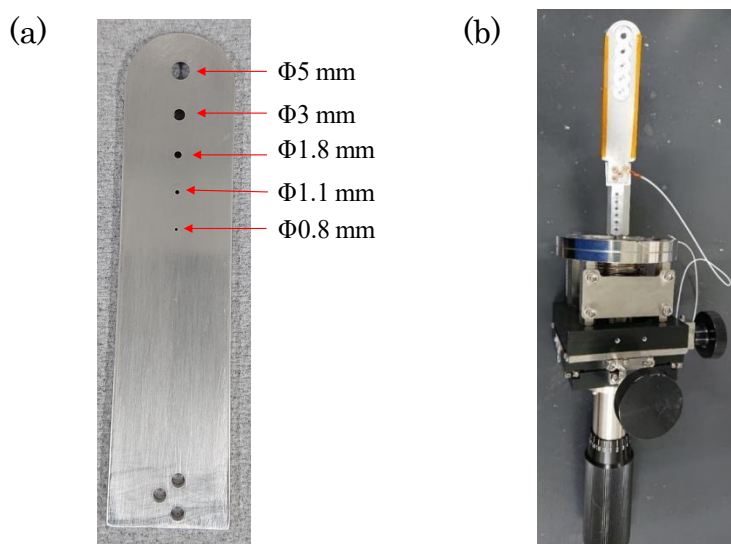
(a) 作製した回転楕円型メッシュレンズ、(b)金型

図 5-4 回転楕円型メッシュレンズ

5.2.3 アパーチャー

光電子のエネルギー分析は、VD-WAAEL の収束位置にアパーチャーを挿入することによって行われ、アパーチャーの穴のサイズを変更することにより装置のエネルギー分解能を選択する。アパーチャーの穴の大きさは大きい穴から $\phi 5\text{mm}$ 、 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 1.8\text{mm}$ 、 $\phi 1.1\text{mm}$ 、 $\phi 0.8\text{mm}$ の 5 種類の大きさの穴が開いたアルミ板を直線導入機によりスライドさせ、アパーチャーサイズを変更できるよ

うに工夫を施した。なお、アパーチャーには対物レンズの最後段と同電位の電圧を印加する。図 5-5(a)にアパーチャーの拡大図を示し、図 5-5(b)に直線導入機に取り付けたアパーチャーを示す。



(a)拡大図、(b)直線導入機に接続した状態

図 5-5 アパーチャー

5.2.4 電子銃

装置を開発した後の一番初めに行う装置の性能評価用の光源は X 線源や放射光ではなく、電子銃を用いるのが一般的である。試料に電子銃を照射し、試料内部から放出する光電子ではなく、試料表面からの反射電子や散乱電子を観測しながらレンズの電圧パラメータや試料位置を決定する。VD-WAAEL Analyzer のエネルギー分解能および角度分解能の評価テスト用に RHEED 電子銃を ICF75 のベローズに取り付け、サンプル平面から 15° の角度でサンプルに設置した。電子銃を用いたエネルギー分解能および角度分解能の評価には電子線のスポット径が小さいほど良い。電子線のスポット径を小さくするために、 $\phi 100 \mu\text{m}$ の

絞りを入れて、フィラメントを覆うウェーネルト電極に負の電圧をかけて電子線を絞っている。また、電子線の焦点が測定点になるように、電子銃を取り付けたベローズの長さを調整できるように工夫した。図 5-6 に設置した電子銃のウェーネルトを示す。

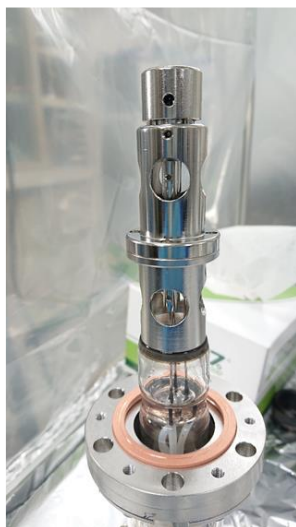
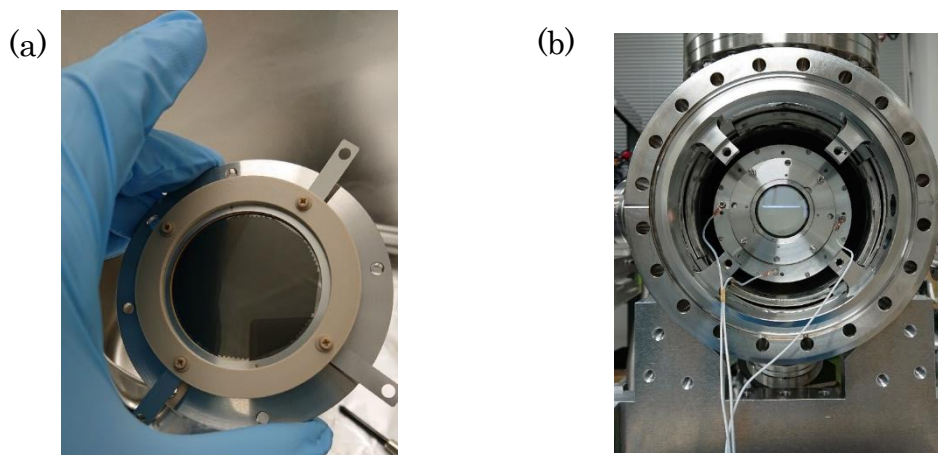


図 5-6 電子銃のウェーネルト部

5.2.5 電子検出系

分析器を通り抜けてきた電子を 2 次元的に増倍して検出するため投影レンズの出口にマイクロチャネルプレート(MCP)とスクリーンを設置した。MCP は、 $\pm 45^\circ$ の電子を検出するために直径 40mm の大型の MCP(浜松ホトニクス社製:F1217)を使用した。MCP にはガラス平面に電子を増倍する直径約 $10 \mu\text{m}$ の円筒形の細孔が多数作られていて、増倍率を上げて電子 1 個まで測定できるように 2 枚の MCP を用いている。MCP には通常、数百 V~1.6kV の電圧を印加し、電子が細孔の内壁に電子が衝突すると多数の二次電子が生じて増幅され、その二次電子が加速されて内壁に衝突することによって、さらなる二次電子が生じる。MCP は分析器を通り抜けた電子数を数十万倍に増幅して S/N を向上させる

働きを持ち、分析器の角度分解能に対して十分な精度を出せるように細孔が多数作られている。この増幅された電子は数 kV に加速されてスクリーンに衝突する。電子が衝突すると発光するスクリーンとして、蛍光剤が均一に塗布された導電性のガラスを分析器の後部に設置した。VD-WAAEL Analyzer に取り付けた MCP を図 5-7(a)に蛍光スクリーンの画像を図 5-7(b)に示す。スクリーンに衝突した電子は光点として真空槽外に設置した CCD カメラによって撮影される。光電子分光測定では S/N 向上のためスクリーンに投影された像を数秒から数十秒ため込み測定することが一般的である。CCD カメラは CMOS カメラに比べて 1 画素あたりに収容できる電子の数が大きいいため高繊細な画像を再現できるため CCD カメラを採用した。CCD カメラを暗箱に取り付け、その暗箱を VD-WAAEL Analyzer の最後部のフランジに設置し、外部からの光が CCD カメラに入らないように工夫した。設置した CCD カメラは 1920×1200 ピクセルの 230 万画素を持ち、スクリーン上に表示される $\pm 45^\circ$ のパターンの 1° あたり数画素あるため、CCD カメラが角度分解能に影響を与えることはない。CCD カメラは Labview により制御している。作成した制御プログラムやアルゴリズムの詳細については次節の CCD カメラ制御の項で述べる。



(a)MCP、(b)MCP とスクリーンを設置した状態

図 5-7 MCP&スクリーン

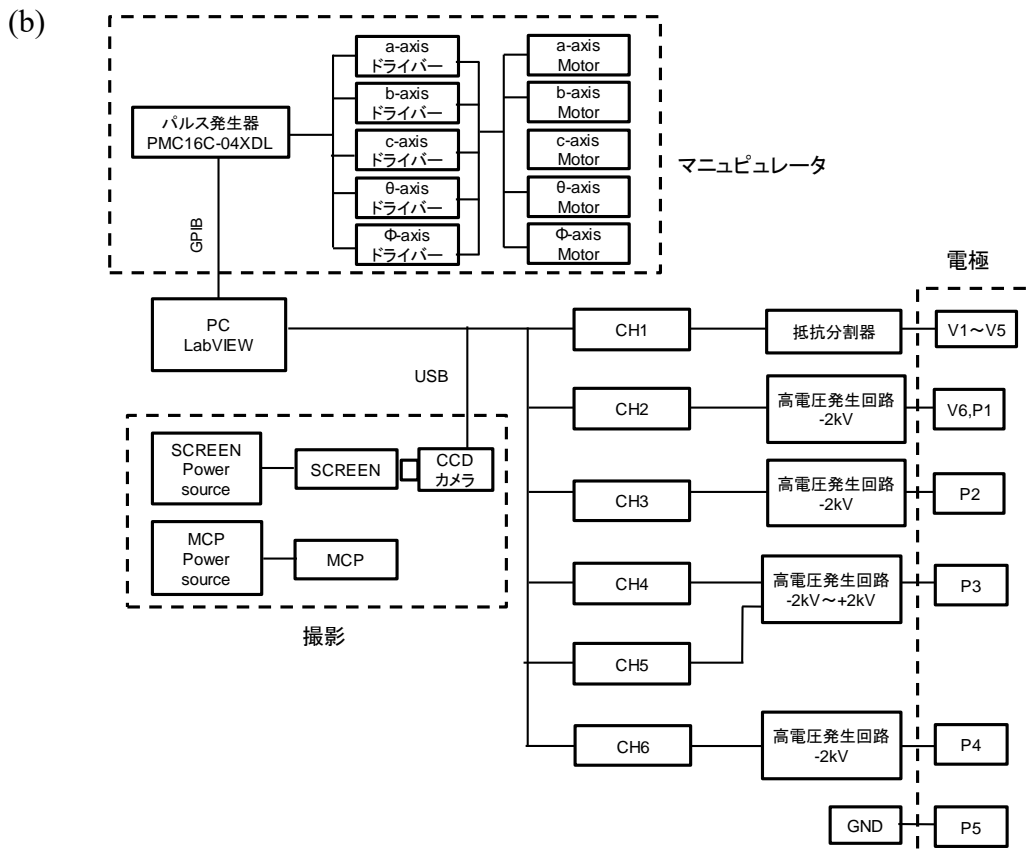
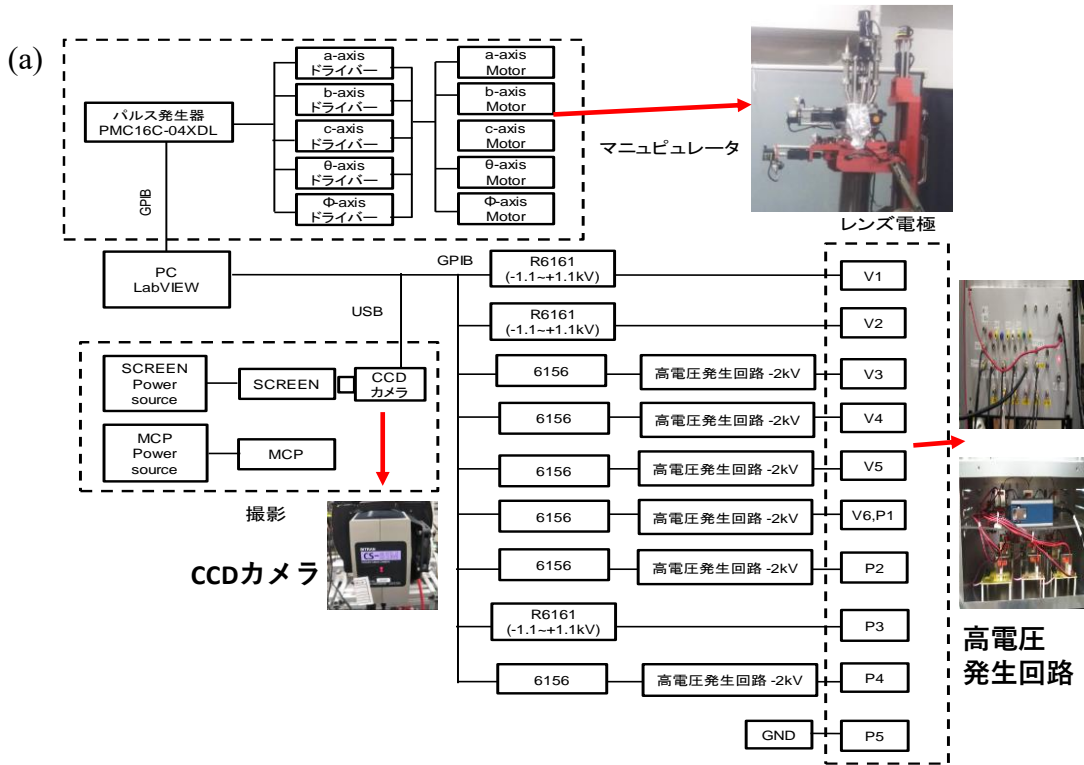
5.2.6 マニピュレータ

前章の電子軌道シミュレーション結果より、電子が収束する最良の測定位置以外では取り込み角 $\pm 45^\circ$ の性能は得られず、たとえ最適な測定位置から0.2mm離れるだけで取り込み角は $\pm 10^\circ$ になる。試料の位置は装置のエネルギー分解能に大きく影響するため、 μm オーダーでの試料位置の精密制御が必要になる。マニピュレータの各軸のモーターには精密に位置制御を行うために、ステッピングモーターによる5軸マニピュレータを用いた。これは精密にX,Y,Zの3軸および面内回転の ϕ 軸、アオリ軸回転の θ を独立的に動かすことができる。ステッピングモーターの駆動回路はオリエンタルモーター社のモータードライバーを用い、モータードライバーへのパルス出力はパルス発生器を用いた。パルス発生器で発生したパルスを各軸のモータードライバーに入力しステッピングモーターを制御する。

5.3 VD-WAAEL Analyzer の制御システム

装置開発ではレンズ系の設計・組み立てだけでなく、実験データを測定するための測定制御システムを構築する必要がある。構築したVD-WAAEL Analyzerの制御システムの概略図を図5-8に示す。マニピュレータの制御、カメラ、レンズ電極の電源はすべて GPIB もしくは USB ケーブルで PC に接続し、LabVIEW で自作したソフトを用いて制御した。GPIB 制御では、一枚のボードでパソコンを含めた15台までの機器を接続して制御することができる。今回使用した制御用 PC には GPIB ボードが搭載されていないため、GPIB-USB インタフェース (National instruments 社 : GPIB USB-HS) を使用した。パルスモーターコントローラー: PMC16C-04XDL (辻電子社製)、直流電圧電流発生器: R6161 (山脇電子工業社

製)および 6156(エーディーシー社製)、は GPIB で制御し、電圧出力モジュール：NI9264、CCD カメラ：CS-61M(ビットラン社製)は USB で制御した。PMC16C-04XDL は主に各ステップモーターのモータードライバーに送るパルスを生じ、これまで送ったパルス数をカウントする。R6161 は $-1.1\text{kV}\sim+1.1\text{kV}$ までの任意の電圧を出力し、6156 や NI9264 は高電圧発生回路に印加する電圧発生器として用いた。高電圧発生回路は $0\sim 6\text{V}$ の電圧に対して $0\sim 2\text{kV}$ もしくは $0\sim +2\text{kV}$ の任意の電圧を生じする。R6161 は 10nV の電圧分解能があり、6156 は 100nV の電圧分解能を持ち、それぞれ高精度で電圧出力が可能である反面、機器が高価であるため VD-WAAEL Analyzer の制御システムは性能評価のための実験用と今後の装置の普及を考慮して価格を抑えた制御システムの 2 種類を作製した。本装置の制御プログラムはすべて LabVIEW で作成した。LabVIEW では比較的簡単にプログラミングすることができ、GUI(グラフィカルユーザインタフェース)環境でプログラミングを行う。特に LabVIEW は計測機器との通信や外部制御を得意とし、本装置は制御機器が多いため LabVIEW を採用した。

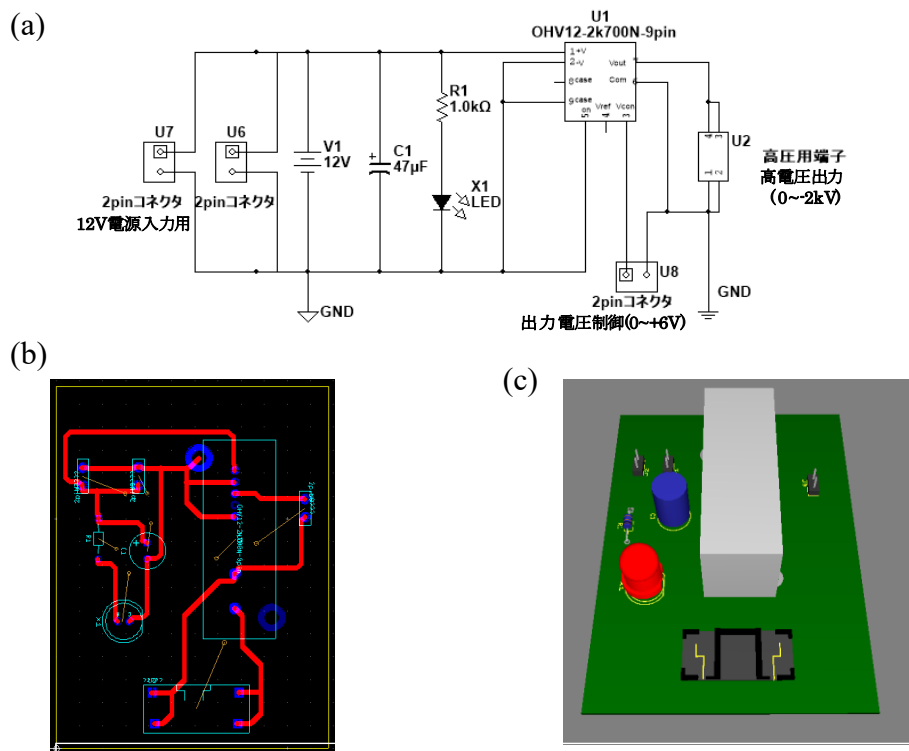


(a)性能評価用、(b)装置の普及を考慮した制御システム

図 5-8 VD-WAAEL Analyzer の制御システム

5.3.1 レンズ電源システム

光電子分光測定では広範囲の運動エネルギーを持った光電子の測定を考慮し、レンズに印加する電圧は数 V~数 kV と非常に広範囲にわたり、さらに出力電圧の精度が装置の性能に大きく影響する。装置のエネルギー分解能や角度分解能などの性能に影響を与えるものにレンズに印加する電圧値の精度や安定性、リップル(脈流)の大きさなどがある。本装置の性能評価用の制御システムでは、電圧の安定性が特に求められる VD-WAAEL の V₁、V₂ レンズおよび減速比により電圧の極性が変わる P3 では R6161、その他のレンズでは 6156 を外部電圧として高電圧発生回路の出力電圧を制御した。大きく減速された光電子の収束には電極に+の電圧を印加するほうが容易であるため、減速比や運動エネルギーによって投影レンズに印加する電圧の極性変化させる必要がある。VD-WAEEL の V6 とプロジェクションレンズの P1 は同電位であるため、P1 は V6 と同じ高電圧発生回路から電圧を印加している。高電圧発生回路は 5mVpp の低リップルノイズ、外部電圧(0~6V)にて 0~2000V の任意の電圧を出力できる Bellnix 社の OHV12-2.0K700P(0~+2000V)および OHV12-2.0K700N(0~-2000V)を使用して自作した。高電圧発生回路はガラスエポキシプリントプリント基板をルーター加工にて作製した。その回路図は「Multisim」で作成し、Multisim で描いた回路図を回路設計ソフトである「Ultiboard」に転送した。「Ultiboard」は自動配線機能があり「Multisim」により転送された部品を基板上に配置し、配線の太さ、トレース間隔等を指定することで自動配線を行うことができる。図 5-9(a)に高電圧発生回路の回路図、(b)にプリント基板の配線図、(c)に部品配置の 3D ビュー画面を示す。



(a)回路図、(b)プリント基板の配線図、(c) 3D ビュー画面

図 5-9 作製した高電圧回路

装置の性能評価用制御システムでは出力電圧の精度が高い R6161 や 6156 を用いているため非常に高価であるため、装置普及用の制御システムでは安価なレンズ電源システムを新たに設計し、性能評価用制御システムと比べて 400 万円以上価格を抑えた。装置普及用の制御システム VD-WAEEL 部の電極電圧 V1～V5 は高電圧発生回路で出力した電圧を抵抗分割器により、分圧して各電極に電圧を入力している。これらの電圧は減速比が変化してもレンズパラメータが大きく変化しないため抵抗分割器を採用した。図 5-10 に作製した抵抗分割器の回路図を示す。抵抗分割器では各電極で 6 つの固定抵抗および 6 つの可変抵抗器を直列に接続し、可変抵抗器の抵抗を変化させることで出力電圧の調整が可能である。各電極は並列回路になっているため、可変抵抗器の抵抗値が変化しても他の電極の出力電圧には影響を及ぼさない。

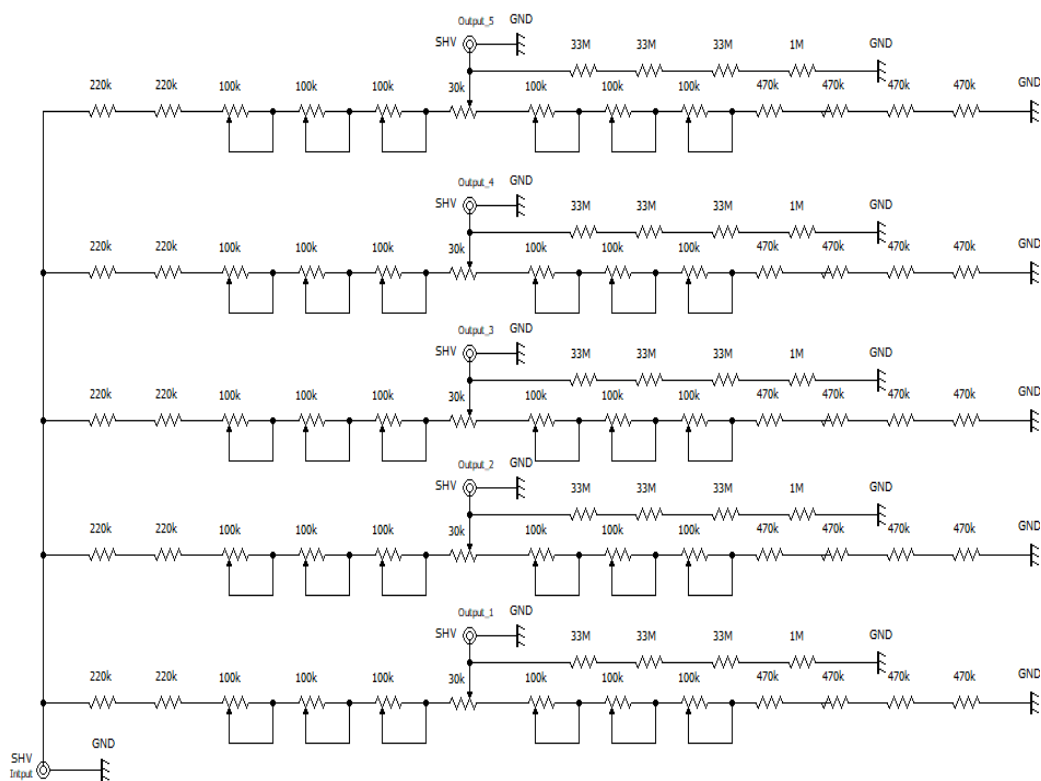
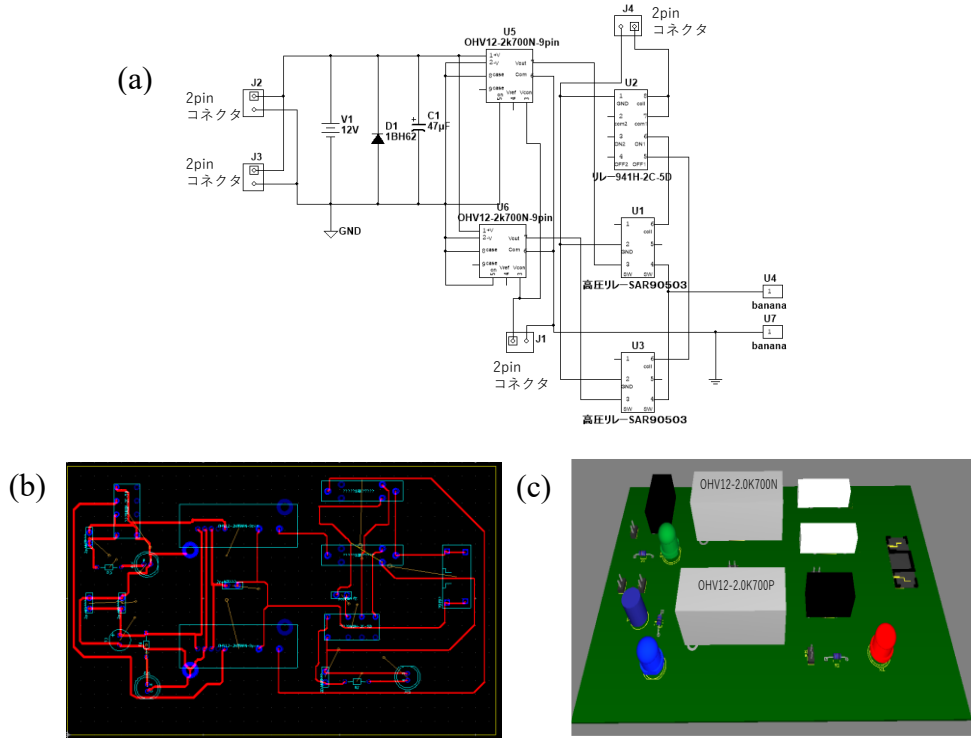


図 5-10 抵抗分割回路

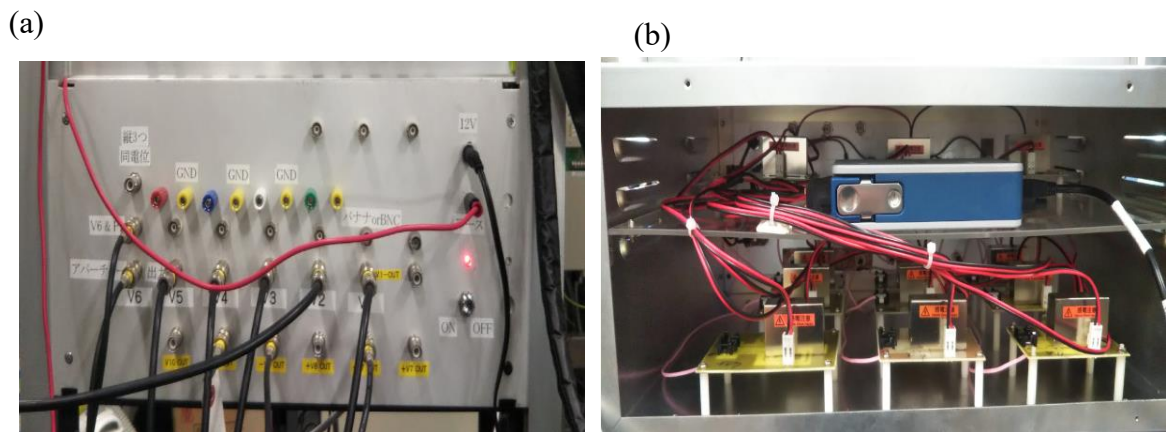
投影レンズの P_3 は減速比により電圧の極性が変わるため極性切り替え機能を備えた高電圧出力回路を作製した。図 5-11(a)に作製した極性切り替え機能付き高電圧発生回路の回路図、(b)にプリント基板の配線図、(c)に部品配置の 3D ビュー画面を示す。本回路の高電圧出力端子は+の極性、-の極性で共通というのが特徴で、1つの回路に OHV12-2.0K700P(0~+2000V)および OHV12-2.0K700N(0~-2000V)を備え、a 接点の高耐電圧リレー、c 接点の低電圧リレーを組み合わせることで実現した。これにより、出力端子を付け外しすることなく電圧の極性を切り替えることができる。a 接点の高耐電圧リレーは DC-DC コンバータの出力部を切り替え、安全対策のため低電圧リレーのコイル部への信号入力の有無で DC-DC コンバータの駆動電源を切り替えることで+の極性と-の極性の電圧が同時に出力しないように工夫した。また、本回路には低電圧リレーの入力信号の有無を確かめるインジケータとしてそれぞれのリレーのコイル側に LED を

配置し、どちらの極性の DC-DC コンバータに電圧を供給しているのか LED ランプで確かめることができる。作製した高圧回路をまとめたボックスの写真を図 5-12 に示す



(a)回路図、(b)プリント基板の配線図、(c) 3D ビュー画面

図 5-11 作製した極性切り替え機能付き高電圧回路



(a)ボックスの前面 (b)ボックスの背面

図 5-12 作製した高電圧回路ボックス

5.3.2 マニピュレータ制御プログラム

マニピュレータ制御における PMC16C-04XDL の制御用のソフトは LabVIEW によって構築し、LabVIEW で作成したソフトのフロントパネルを図 5-13 に示す。作成したソフトでは PMC16C-04XDL が出力するパルスの周波数(ステッピングモーターの回転の速さ制御)や出力ポート(制御する軸を指定)、出力したパルス数のカウント(マニピュレータの各軸の位置を把握)、パルス出力の制限(電子制御による軸移動幅の制限)を制御している。また、本ソフトはステッピングモーターが空回りした際や真空槽の内部で真空槽とマニピュレータが接触し、軸の位置と出力したパルスの総カウントが合わなくなった場合の原点再指定機能や各軸において指定した向きと逆の向きにマニピュレータを移動した場合、バックラッシュによるギアの伝達ズレによるロストモーション対策（例えばギアは、正転→逆転時にギアのすき間分を余分に回転させる必要がある）として自動でバックラッシュを補正する機能を付加した。

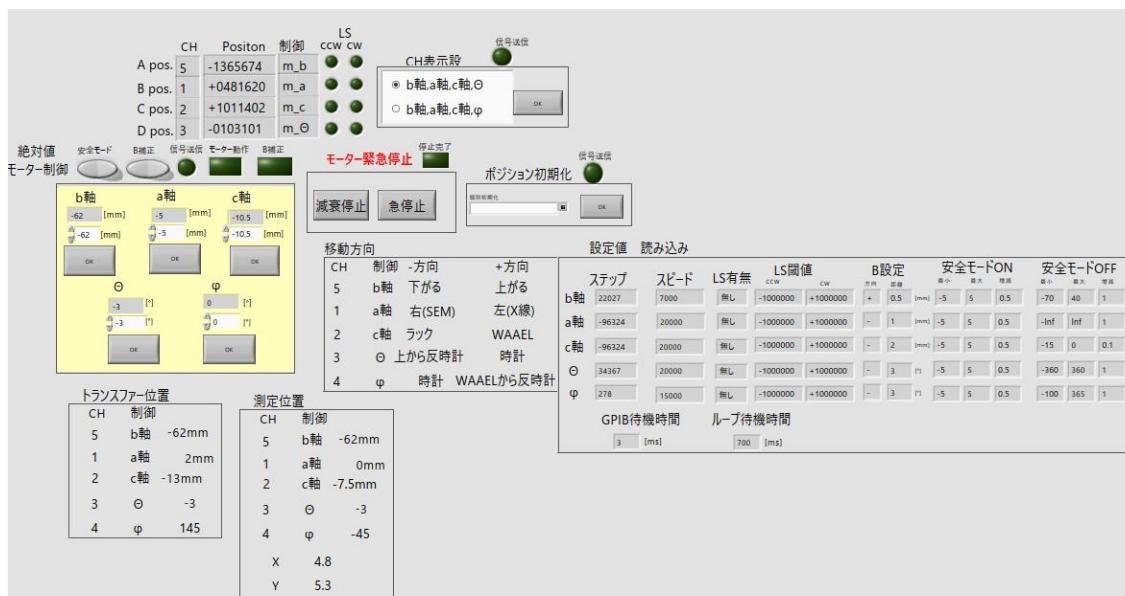


図 5-13 マニピュレータ制御プログラム

5.3.3 CCD カメラ制御プログラム

CCD カメラの制御プログラムを LabVIEW で構築した。構築したプログラムのフロントパネルを図 5-14 に示す。作成したソフトでは、画像を保存しない Live Preview モードと画像を撮影する撮影モードに切り替えることができる。撮影した画像は本ソフトで表示されると共に 3D 分布で表示される。3D 分布機能は各ピクセルの強度分布を知るのに役立つ。また、撮影画像は他のソフトで画像解析に使用するために高解像度で無圧縮が特徴である BMP と TIFF 方式で保存し、また CSV で保存される。さらに本ソフトは後節で述べるレンズ電圧制御プログラムと連携し、取得する光電子エネルギーを走査しながら測定が可能である。

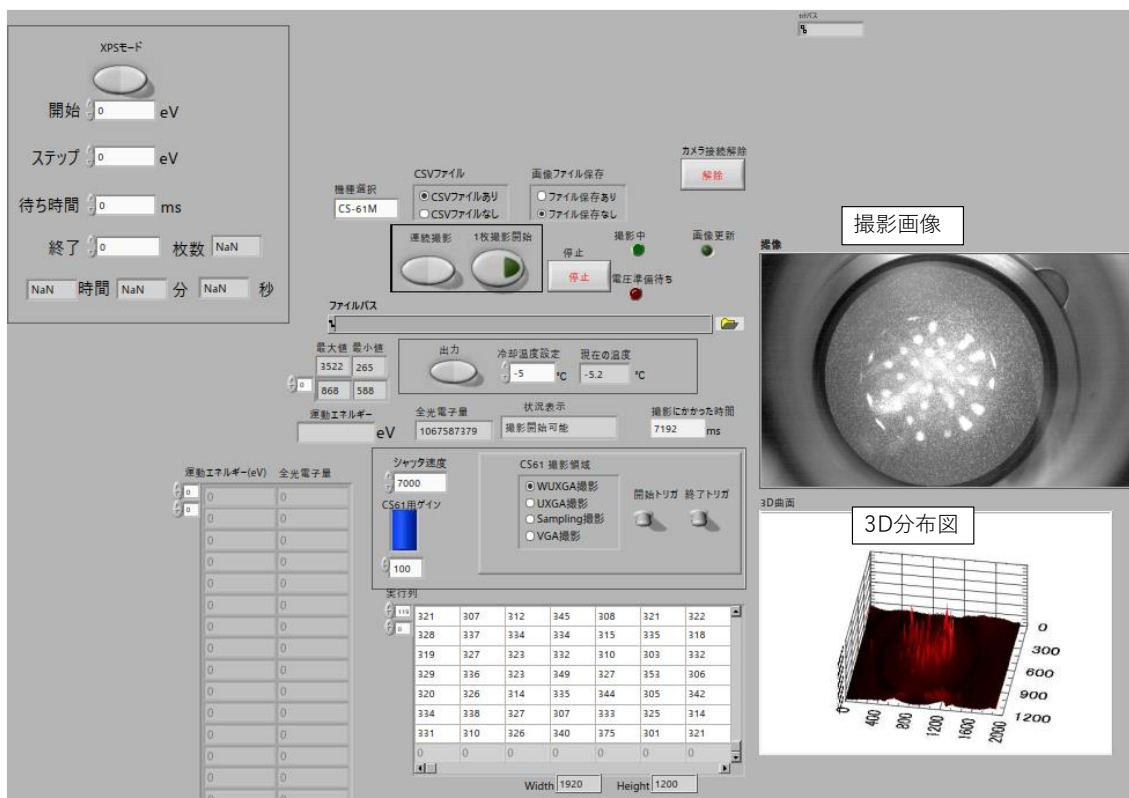


図 5-14 CCD カメラ制御プログラム

5.3.4 レンズ電圧制御プログラム

レンズ電圧制御プログラムを LabVIEW で構築した。作成したプログラムのフロントパネルを図 5-15 に示す。本プログラムでは VD-WAAEL 部の $V_1\sim V_6$ の 6 つの電極と投影レンズの $P_2\sim P_4$ までの 3 つの電極に印加するために 6156、R6161、NI9264 の電圧を制御する。なお、VD-WAEEL の V_6 と投影レンズの P_1 は同電位であり装置の内部で結線しており、電極 P_5 は GND(アース)電位で VD-WAAEL Analyzer の真空槽と同電位である。本プログラムでは各レンズに対して個別に電圧を出力するモードと取得する光電子のエネルギーに換算して全レンズの電圧を同時に出力するモード、CCD カメラ制御ソフトと連動して取得する光電子のエネルギーを走査するモードがある。光電子のエネルギーを走査するモードでは別々に作成した LabVIEW のプログラムにおいても参照が行えるグローバル関数を用いて連動を行った。連動プログラムのフローチャートを図 5-16 に示す。取得する光電子の開始のエネルギー、ステップ、終了のエネルギーなど走査する条件を設定し、すべてのレンズの電圧を出力後に CCD カメラ制御プログラムに電圧出力完了の信号を送信する。CCD カメラの制御プログラムは電圧出力完了の信号を受信後に撮影を開始する。撮影終了後に CCD カメラ制御プログラムから撮影終了の信号をレンズ制御プログラムに送信し、信号を受信後に次のステップのレンズ電圧を出力する。これを終了エネルギーまで繰り返すことで 2 つの制御プログラムの連動を図った。

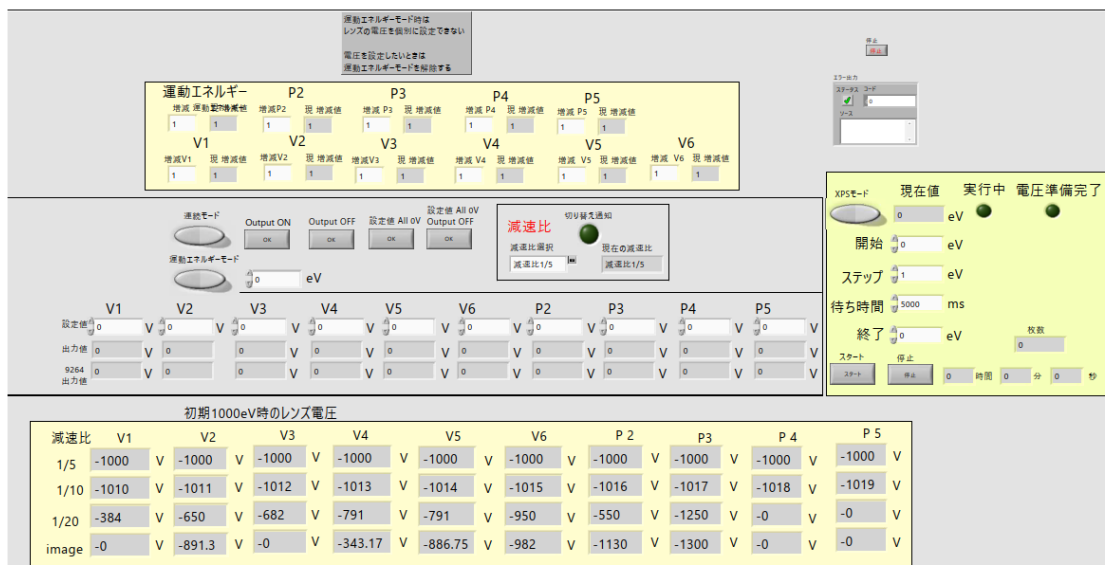


図 5-15 レンズ電圧制御プログラム

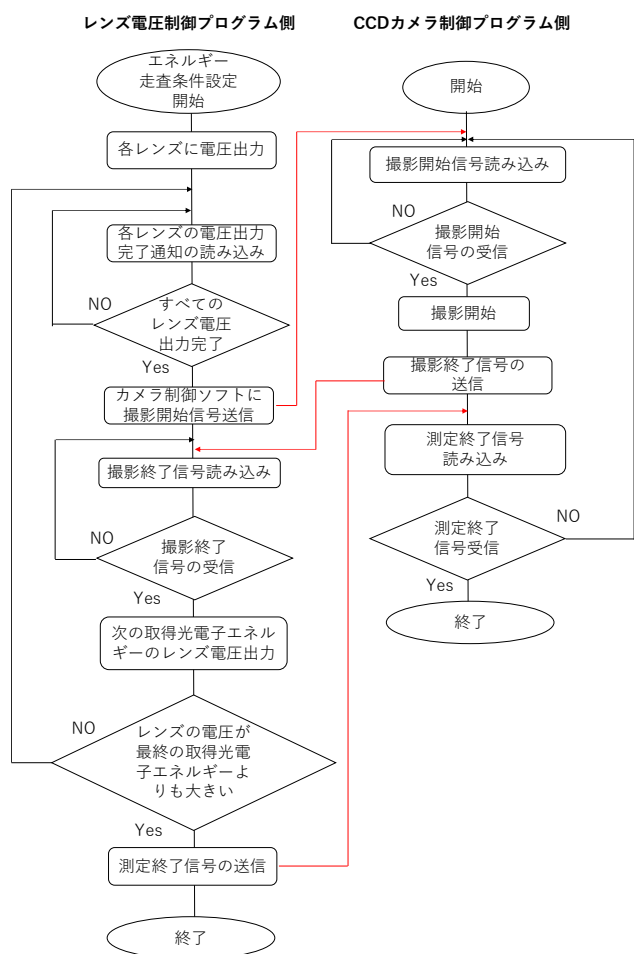


図 5-16 レンズ電圧制御プログラムと CCD カメラ制御プログラムの

連動時のフローチャート

6章 VD-WAAEL Analyzer の性能評価

開発した VD-WAAEL Analyzer のエネルギー分解能や角度分解能、取り込み角、顕微拡大像の測定を行い本装置の性能評価を行った。本章では電子軌道シミュレーション結果と実験で得られた結果を比較し、本装置の性能について述べる。

6-1 評価方法

光電子分析器の効率的な評価方法として、光源に電子銃を使用し、電子線を照射することによって試料から出てくる、散乱電子や反射電子をエネルギー分析することにより、装置の取り込み角やエネルギー分解能を評価することが一般的である。エネルギー分解能や取り込み角の測定では図 6-1 に示す角度測定治具を用いて行った。図 6-2(a)に二次元的な角度測定治具の板の穴の配置を示し、図 6-2(b)に散乱電子が治具を照射するときの模式図を示す。

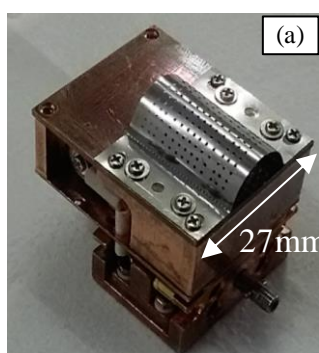
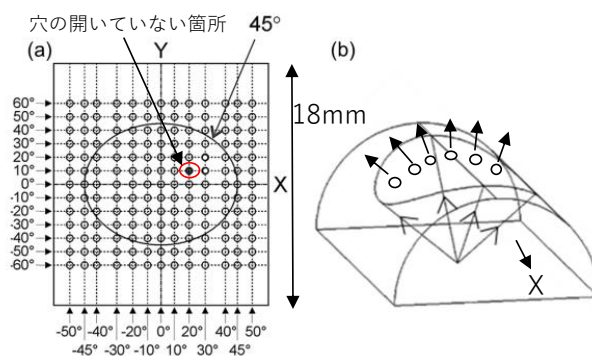


図 6-1 角度測定治具



(a)二次元で表した治具形状、(b)折り曲げた時の形状

図 6-2 角度測定治具の模式図

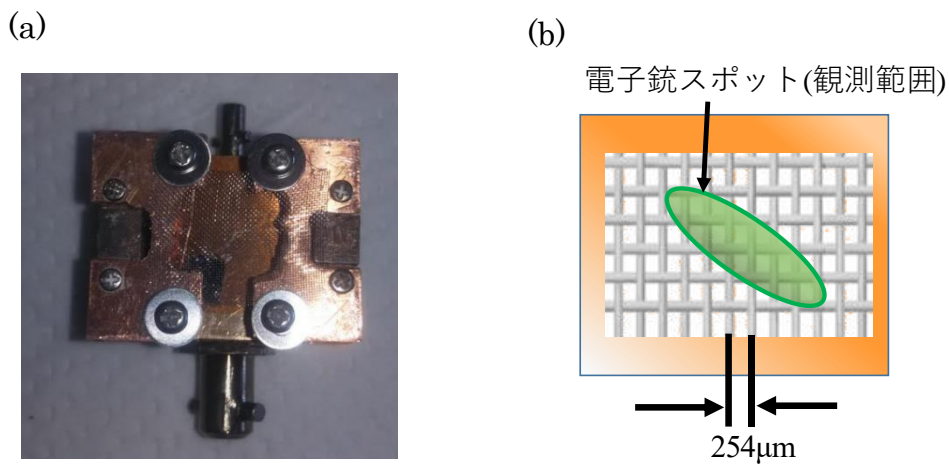
角度測定治具は Y 方向を軸として半円筒を描くように折り曲げている。治具の穴は Y 方向には 10° ごとの等間隔に空いており、X 方向は折り曲げないため穴の位置は三角関数に基づいて空いている。1 つ 1 つの穴は 10° に対応しているため、中心からスポットが ± 5 個観測できれば、取り込み角は $\pm 50^\circ$ あることを意味する。治具には一箇所だけ穴が開いていない場所があり、その部分を基準とすることで治具の中心の位置や中心からの角度、治具の向きをスクリーン上で把握することができる。

本装置のエネルギー分解能測定では角度測定治具を試料として用いた。電子銃のエネルギー(E)を 1000eV に固定し、分析器を透過する運動エネルギー(E_p)を走査する。横軸に E_p 、縦軸に各角度で測定された電子の強度を取り、各角度でのエネルギースペクトルのピークの半値全幅 FWHM を求め、 FWHM / E

(E はピークのエネルギー) よりエネルギー分解能を求める。なお、エネルギー分解能は電子線の試料上のスポットの大きさに大きく依存するため、可能な限り電子線を絞る必要がある。

拡大像測定ではサンプルホルダーの角度測定治具を取り外し、サンプルホルダーにステンレス製の #100 メッシュを試料として取り付けて測定を行った。顕微

拡大像測定使用した試料の写真を図 6-3(a)に、その模式図を図 6-3(b)に示す。試料として使用した#100 メッシュは線径 $\phi 0.05\text{mm}$ の金属線を 100 mesh に編んだものを用いた。100 mesh とは 1 inch(25.4 mm) の間に 100 本の金属線が存在するという意味の金属網特有の単位で、金属線と金属線の間隔は $254\mu\text{m}$ となる。VD-WAAEL Analyzer のスクリーンの大きさに対して金属線が何本見えているかで拡大率を測定する。



(a) ステンレス#100 メッシュ、(b)顕微拡大像測定用試料模式図

図 6-3 顕微拡大像測定用試料

6-2 取り込み角測定

装置のパスエネルギーを電子銃のエネルギー(1000eV)に合わせ、アパーチャのサイズを $\phi 0.8\text{mm}$ 、減速比 $\varepsilon = 1/10$ の条件で角度測定治具を用いて本装置の取り込み角を測定した。測定結果を図 6-4 に示す。

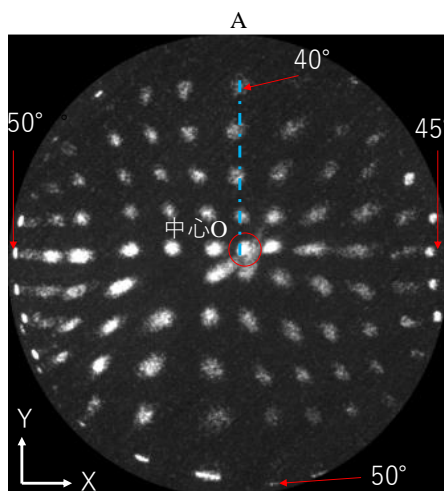


図 6-4 $\phi 0.8$ 、 $\varepsilon=1/10$ の時の角度治具パターン

赤色の丸で囲んだ点が角度測定治具の中心を表している。画像の左右方向を X 軸、上下方向を Y 軸とし、それぞれ右方向と上方向を正とした。Y 方向の正方向では中心点から 4 つのスポットが観測され、負の方向では 5 つのスポットが確認できる。角度測定治具の Y 方向には 10° ごとに穴が開いているので、正の方向では $40^\circ \sim 50^\circ$ の取り込み角があり、負の方向では 50° 程度の取り込み角があることを示している。X 方向では中心点から正の方向に 5 つのスポットが、負の方向で 6 つのスポットが表示されている。角度測定治具の X 方向の穴は 40° 以降は 5° ごとに穴が開いているため、X 方向の正の方向では $45^\circ \sim 50^\circ$ 、負の方向では 50° 程度の取り込み角があることを示している。X 軸、Y 軸の正負で取り込み角が違う原因として角度測定治具の中心方向が WAAEL の軸からわずかにずれているためだと考えられる。最適な方向で測定

を行うことで、X 軸、Y 軸の正負共に $\pm 50^\circ$ のスポットが確認できると考えられる。ここで、角度治具パターンが X 軸 Y 軸共にスポットが軸対象ではなく歪みが生じてここでスポット像が湾曲しているが、これは装置の性能による歪みではなく、図 6-2 のように治具を半月型に折り曲げているため治具の穴配置に起因している。半月型の治具ではなく試料表面と平行な治具を用いることでスポットの歪み解決できる。

図 6-4 より Y 軸の正方向の電子放出角度に対するピーク強度をプロットしたグラフから、Pixel 数と角度を対応させ本装置の角度分解能を見積もった。電子放出角度に対するピーク強度のグラフを図 6-5 に示す。

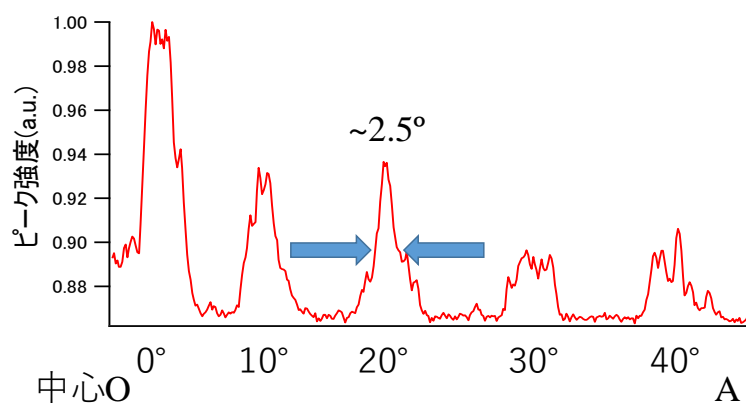


図 6-5 Y 軸の正方向の電子放出角度に対するピーク強度

Y 方向のピーク強度ははっきり分離しており 40° までのピークが確認できる。また、VD-WAAEL Analyzer は光軸と同じ 0° の角度はレンズのポテンシャルを通過できるものはすべてスクリーンに到達するため、 0° 角度の強度が一番高くなっていることが確認できる。ピークの半値全幅から本測定での角度分解能は約 2.5° であることがわかった。

次に装置に角度分解能について考える。治具の穴径は $\phi 0.1\text{mm}$ 、治具の中心から放出角度 40° までの穴までは約 5mm である。点光源のビームが治具の中

心に照射された場合を考えた場合、治具の見込み角は幾何学的に次のように求まる。

$$\frac{0.10\text{mm}}{5.0\text{mm}} \times \frac{180}{3.14} \cong 1.1^\circ$$

ガウス分布を仮定し、電子ビームの広がりの寄与 σ_e 、治具の見込み角を σ_h 、実測が σ_{exp} とし、本装置の角度分解能 σ_{sys} は次のようになる。

$$\sigma_{\text{sys}} = \sqrt{\sigma_{\text{exp}}^2 - \sigma_e^2 - \sigma_h^2}$$

ビームのスポットサイズは目視で $\phi 1\text{mm}$ と確認したが、現状では厳密なスポットサイズは測定できていない。従って治具の見込み角のみを考慮した装置の分解能は

$$\sqrt{2.5^2 - 1.1^2} \cong 2.2^\circ$$

である。

今後の課題としてより電子線のスポットサイズを絞ると共にスポットサイズを測定し、装置本来の角度分解能を導出する必要がある。DELMA の WAAEL システムでは 1° 程度の角度分解能が得られており、上述の対策を施すことで DELMA の WAAEL システムと同様の角度分解能が得られると考えられる。

6.3 エネルギー分解能測定

エネルギー分解能は、図 6-4 より、Y 軸に沿った 0~40° の出射角のスペクトル（スポット強度のパスエネルギー依存性）を取得することによって評価した。出射角度ごとのスペクトルおよび FWHM を図 6-6 に示す。これらのピークの FWHM からエネルギー分解能（ $\Delta E / E_k$ ）を推定し、出射角度に対するエネルギー分解能を示したものを図 6-7 に示す。

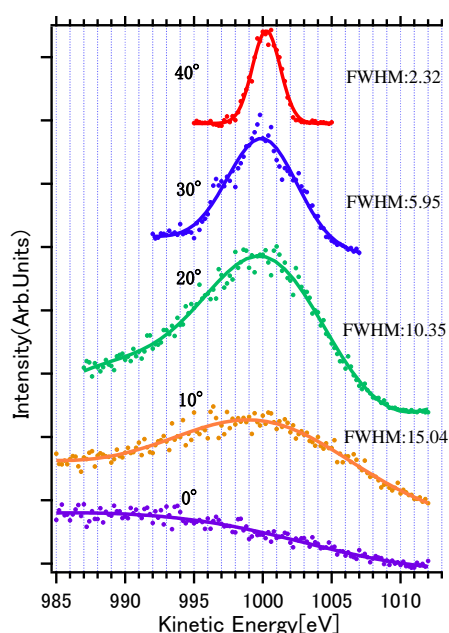


図 6-7 $\phi 0.8$ 、 $\varepsilon=1/10$ 、 $E_k=1000\text{eV}$ の時の電子放出角度に対する FWHM

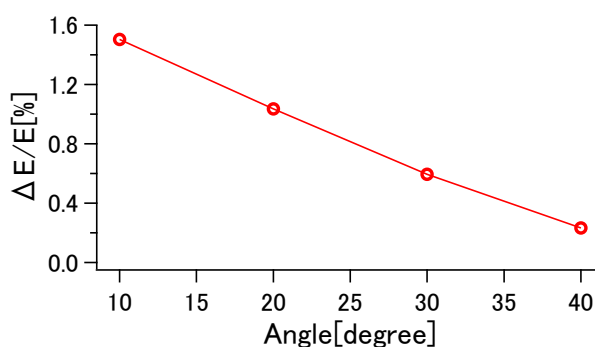


図 6-7 電子放出角度に対するエネルギー分解能(実測)

エネルギー分解能は出射角度が大きくなるにつれて向上し、VD-WAAEL アナライザーの一番良いエネルギー分解能は、 $\theta = 40^\circ$ での0.23%と評価された。放出角度が 0° 付近はエネルギー分解能が悪いため光電子回折などには利用できないが、 20° から 50° の範囲は十分に利用できる。VD-WAAEL Analyzerの有効範囲を二次元角度分布パターン上に示した図を図6-8に示す。この範囲の立体角は通常のCHAに比べると数百倍大きいいため、大変効率の高い光電子回折・ホログラフィーの測定に使用できる新しい分析器になっている。

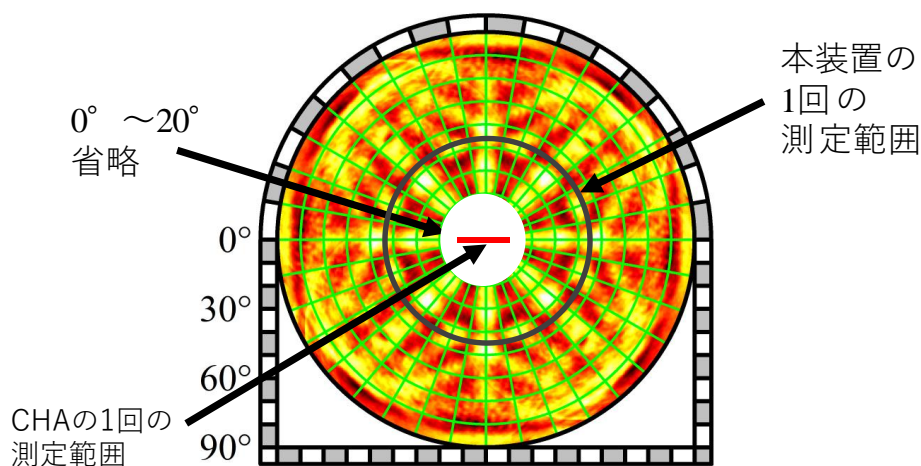


図 6-8 VD-WAAEL Analyzer の有効測定範囲

VD-WAAEL アナライザーのエネルギー分解能は、アパーチャーサイズ、およびサンプル表面上の電子ビームのサイズまたは形状に大きく依存する。実験で使用した電子銃のスポットサイズは $\phi 1\text{mm}$ 程度であり 15° で入射しているためスポットはさらに長く伸びている。スポットが伸びているため、試料の広い範囲から電子が飛び出していて、これが像のボケとなり、エネルギー分解能の低下を招く。VD-WAAEL のエネルギー分解能のアパーチャーサイズとビームサイズ依存性のシミュレーション結果である図4-11から、今回の実験条件であるアパーチャーサイズ $\phi 0.8\text{mm}$ 、(目視でのビームサイズ $\phi 1\text{mm}$)からエネルギー

ギー分解能を推定した。VD-WAAEL の場合、エネルギー分解能とビームサイズは比例する。ビームサイズが 0.1 mm、アパーチャーサイズが $\phi 0.8$ mm の時は $\Delta E/E$ は約 0.002 である (図 4-11、赤丸)。ビームサイズが $\phi 1$ mm では 0.02、即ち 2%と見積もられる。理論値ではすべての出射角の光電子を足し合わせた場合のエネルギー分解能は約 2%となり、理論値通りの実験値であると考えられる。また、SIMION での電子軌道シミュレーション結果(図 4-16)と比較した場合においても、ビームサイズに対して比例関係にあり理論値とよく一致する。

また、今後の課題として本装置の本来のエネルギー分解能の見積もりには式 3-3 のパラメータを考慮し、実験では電子銃ではなく単一エネルギーの光源を用いて、実際の試料のスペクトル(Au 4f、フェルミエッジなど)からエネルギー分解能を厳密に測定する必要がある。特にエネルギー分解能の低下にはスポットサイズの寄与が大きいため、集束したビームを用いて一点から球面状に広がった光電子で角度分布パターンを測定する必要があると考えられる。現在、多くのシンクロトロン放射光施設では数十 μ m の X 線ビームサイズが利用可能であり、集束されたビームで実験を行うと図 4-11 で示したシミュレーションのように 0.1[%]のエネルギー分解能が期待できる。

6-4 拡大像測定

VD-WAAEL Analyzer の拡大像測定は、 $\epsilon = 1/20$ およびアパーチャー $\phi 0.8\text{mm}$ 、試料は SUS316 #100 の条件で行った。DELMA の WAAEL システムと同様に VD-WAAEL Analyzer においても拡大像の測定に成功した。得られた拡大像を図 6-9 に示す。この拡大像は運動エネルギー 1keV の弾性散乱電子によって形成されている。メッシュパターンがはっきりと観察され、シミュレーション結果の 25 の拡大率とよく一致している。また、図 6-9 より本装置の空間分解能は約 $40\mu\text{m}$ であった。拡大率が左右で異なっているのは、電子ビームがメッシュ表面に適切に照射されるように試料を光源に数度向けたためであると考えられる。従来の DELMA では 1000eV の光電子の拡大像測定のためには、最大 20kV の電圧をレンズに印加する必要があったが、VD-WAAEL Analyzer では $1/20$ に減速しているため、本実験条件では印加電圧を約 $1/20$ に抑えることができた。

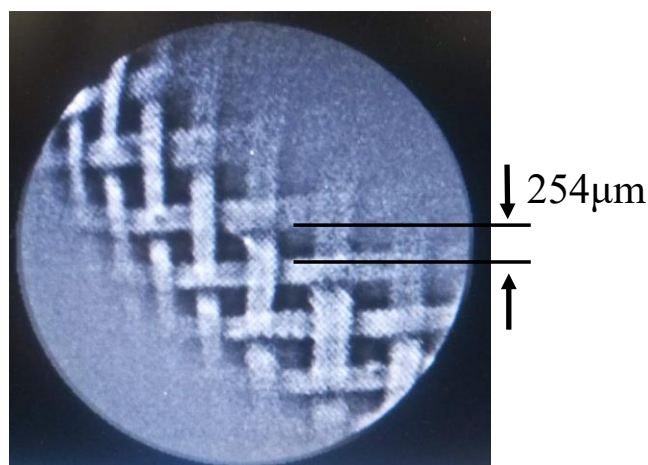


図 6-9 SUS#100mesh の拡大像

7章 結言

7.1 結論

本研究を総括すると共に、今後の改良点および展望について述べる。本研究では、VD-WAAEL を用いて新しい減速比可変型のディスプレイ型光電子分析器(VD-WAAEL Analyzer)を開発し、性能評価を行った。VD-WAAEL Analyzer は VD-WAAEL とエネルギーアパーチャーと投影レンズを組み合わせたシンプルで小型な分析器である。本研究では電子軌道計算により光電子軌道をシミュレーションし、計算結果を元に VD-WAAEL Analyzer を作製した。作製にあたり VD-WAAEL Analyzer の性能評価の為にマニピュレータ、MCP&Screen、電子銃、CCD カメラ等を取り付けた。また、分析器の各電極に所定の電圧を印加するための高電圧発生回路を設計・製作した。さらに、マニピュレータ、レンズに印加する高電圧電源システム、CCD カメラ等の制御システムを LabVIEW を用いて構築した。これらを用いて、開発した VD-WAAEL Analyzer の性能評価を行い、取り込み角は $\pm 45^\circ$ 、エネルギー分解能 0.23% ($\theta = 45^\circ$)、顕微拡大率 25 倍と理論計算通りの性能が得られたことを確認した。

下記に VD-WAAEL Analyzer の特徴および本分析器の優位性を示す。

- 1)VD-WAAEL Analyzer は単純な構造の分析器であり、他の分析器に比べて比較的小型な分析器である(幅 600mm、全長 1000mm)。減速により高エネルギー分解能を得たことで、従来の WAAEL システムでは必要であった CHA が不要になったことで、装置サイズやコストを抑えることが可能である。

- 2) 放出角度が 0° 付近はエネルギー分解能が悪いので光電子回折などには利用できないが、 20° から 50° の範囲は十分に利用できる。この範囲の立体角は通常の CHA に比べると数百倍大きいため、大変効率の高い光電子回折・ホログラフイーの測定に使用できる新しい分析器である。
- 3) VD-WAAEL に印加する電圧を変化させることで取り込み角 $\pm 45^\circ$ を維持したまま任意の減速比を選択することができる。可変減速比は、軟 X 線～硬 X 線領域を含む広いエネルギー範囲に対応できるように、低い減速比から高い減速比まで、取り込む光電子のエネルギーに応じて切り替えることができる。特に HAXPES 測定などで高い運動エネルギーの光電子を分析する場合には減速機能は有効である。
- 4) VD-WAAEL に印加する電圧はそのまま、投影レンズに印加する電圧を変えるのみで回折モードと拡大像モードを切り替えることができる。
- 5) 拡大像モードでは元素選択的な倍率 25 の試料の拡大像を取得することができる。この機能は今後需要が見込まれる微小試料や試料の位置選択に有用である。

7.2 将来展望

VD-WAAEL Analyzer は CHA などの他の分析器に比べて優勢が示された一方で、現段階の測定条件では十分なエネルギー分解能や角度分解能の性能が得られていない。この分析器の能力は試料上の電子放出エリアのサイズに大きく依存するが、性能評価に使用した電子銃のスポットサイズは $\phi 1\text{mm}$ 程度であり 15° で入射しているためスポットはさらに大きく伸びている。今後の課題とし

て、電子銃の電子ビームを絞り、照射スポットサイズを小さくしたうえで、性能評価を行う必要がある。電子ビームを小さくする方法として、図 7-1 のように電

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad \text{倍率 } m = \frac{b}{a} \quad \text{式(7-1)}$$

子銃と試料の間に収束レンズを設置し、レンズの公式(式 7-1)に則り電子銃と集束レンズの距離(a)を集束レンズと試料との距離(b)より大きくとることが考えられる。ここでfは焦点距離である。

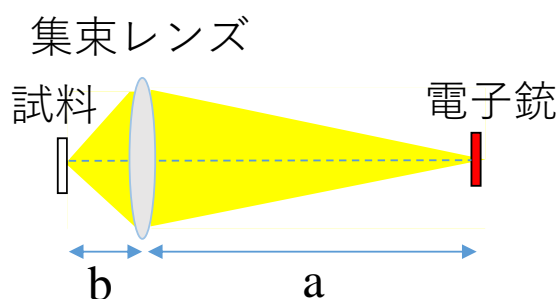


図 7-1 レンズの公式の模式図

また、更なる高エネルギー分解能の方法として図 7-2 のように VD-WAAEL と投影レンズの間に CMA を追加することにより、 $\Delta E/E_k = 1/1000$ よりも高いエネルギー分解能が期待される。一般的にエネルギー分解能と取り込み角はトレードオフの関係であるため、一般的な分析器で高エネルギー分解能の測定を行う場合は取り込み角の減少を伴う。しかし VD-WAAEL Analyzer と CMA を組み合わせた場合、VD-WAAEL で減速した広い出射角の電子を一点に収束した後、CMA に電子を搬送することで、広い取り込み角と高エネルギー分解能を両立することが可能であると考えられる。VD-WAAEL と CMA の組み合わせでは、減速比 $\varepsilon = 1/5 \sim 1/20$ の時、それぞれ $\pm 50^\circ \sim \pm 32^\circ$ の取り込み角で $1/1250 \sim 1/5000$ のエネルギー分解能が期待できる。さらに VD-WAAEL 単体では光軸に対して中心付近の出射角のものはエネルギー分解能が低く使用できないという

問題があった。しかし CMA を用いた場合、アパーチャーを通過したすべての電子が CMA でエネルギー分析されるため、この問題は解決されると考えられる。

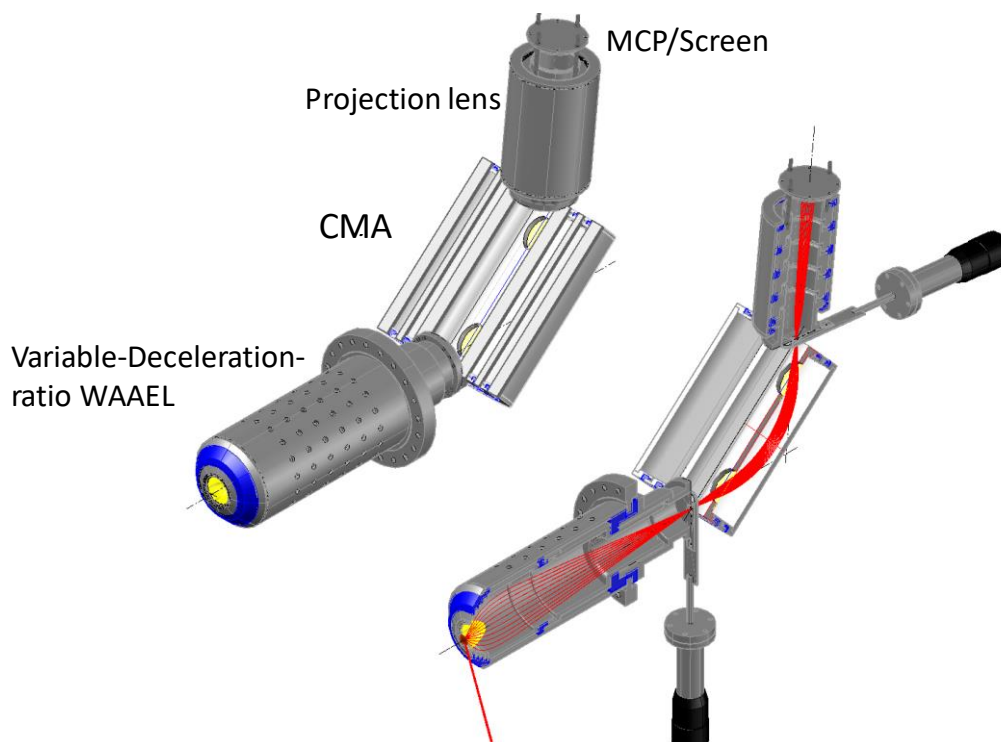


図 7-2 VD-WAAEL Analyzer と CMA を組み合わせた模式図

VD-WAAEL Analyzer は広いエネルギー領域での測定が可能でシンプルかつ小型な分析であり、更にコストを抑えることができれば放射光施設や製造現場等、広範囲での普及が期待される。得たい情報により光源のエネルギーを選択することで、1つの装置で様々な情報を得ることができる。例えば軟 X 線を用いた測定では、試料の表面近傍の結晶構造やドーパントサイト等の情報が得られ、硬 X 線を用いた測定では検出感度が深いいため多層構造や実デバイスに近いスタック構造の埋もれた界面等の情報を得えられると考えられる。従って VD-WAAEL Analyzer は短時間で効率良く、半導体や超電導材料の物性物理の知見を得るツールとして大きく貢献できると期待される。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、研究全般に渡り厳しくも丁寧かつ的確な御指導・ご鞭撻いただきました大門 寛 名誉教授には深く感謝いたします。大門教授におかれましては、SPring-8 BL25 SU の DIANA に関する実験、SPring-8 BL07LSU の DELMA を用いた実験など多岐にわたるご助言の他、数えきれないほどの貴重な経験を積む機会を与えてくれました。常に研究を後押しして下さり快適な研究生活を送ることができました。SPring-8 で活躍の場を与えて下さり DELMA 班として過ごした3年間は本当に幸せでした。豊田理化学研究所に転勤された後も論文の添削など、お忙しい中ご指導いただきました。深く感謝いたします。直属の指導教員でありました松田 博之 博士におかれましては、DELMA の改良から VD-WAAEL Analyzer の作製、電子軌道計算など光電子分光装置作製全般に関するご指導をいただき、共に汗水流しながら DELMA や VD-WAAEL Analyzer の開発に携われましたことは一生の思い出です。ご多忙にも関わらず本論文の添削をして頂きました。深く感謝いたします。前指導教員でありました TOSHIBA ナノアナリシス(株)所属の田口 宗孝 博士におかれましては、常に学生目線に立ち DELMA の改良、光電子分光に関するご指導アドバイスを頂きました。また、笑いあふれる暖かい環境を作ってください深く感謝いたします。分子科学研究所所属の松井 文彦 博士におかれましては、ご多忙の中 DIANA の使用方法について懇切丁寧にご指導頂き深く感謝いたします。岡山大学先端超伝導材料研究部門所属の堀江 理恵 特任助教におかれましては、お忙しい中、様々な Bi 系銅酸化物高温超伝導体の磁化測定を行って頂き、大変有用な情報を得ることができました。深く感謝いたします。阿南工業高等専門学校 of 釜野 勝 准教

授および技術職員であった(故)平田 均氏につきましては、筆者の母校である阿南高専を卒業した後も電気回路の作製に関するアドバイスや基板加工機の使用など、お忙しい中にもかかわらず対応して頂きまして深く感謝いたします。光学系や研究内容の基礎知識など適宜、御指導やアドバイスをいただいた服部賢 准教授には深く感謝いたします。武田 さくら 助教におかれましては、研究の基礎知識や実験方法だけでなく、私生活に至るまで多数の助言を頂き深く感謝いたします。博士学位審査員であります松下 智裕 教授、浦岡 行治 教授、細糸 信好 准教授におかれましては、研究全般における有用なアドバイスを頂き、深く感謝いたします。凝縮系物性学および凝縮系物性物理学研究室の先輩、同輩、後輩の方々には研究サポート以外にも様々な会話・親交を通して、公私共々大変お世話になりました。この場をお借りして感謝の意を表します。特に、橋本 由介 博士、深見 駿 博士におかれましては、実験補助をはじめとして、度重なる実験装置のメンテナンス作業の協力をしていただきました。非常に感謝しております。

最後に、奈良先端科学技術大学院大学でこのような素晴らしい学習の機会を与えてくれ、これまで育てて下さった両親に心より感謝いたします。

研究業績

<論文>(査読あり)

1) Development of simple display-type VD-WAAEL analyzer

Hiroki Momono, Hiroyuki Matsuda, László Tóth, and Hiroshi Daimon
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 18, p57-61, (2020).

2) Site-Sensitive X-ray Photoelectron Spectroscopy of Fe₃O₄ by Photoelectron Diffraction

Yusuke Hashimoto, Munetaka Taguchi, Shun Fukami, **Hiroki Momono**, Tomohiro Matsushita,
Hiroyuki Matsuda, Fumihiko Matsui, Hiroshi Daimon, Surface and Interface Analysis, 51, p115-119,
(2019).

3) 歪み結晶の歪み量と電子バンド分散の同時測定を目指した UHV ラマン分光の開発

武田さくら, 久米田晴香, 前田昂平, **桃野浩樹**, 中尾敏臣, 竹内克行, アルトニアン,
坂田智裕, 大門 寛, 表面科学, **36**, No.9, pp.474 - 479, (2015).

4) 蛍光ガラスにおけるPTD法の適用

高橋瑛希, **桃野浩樹**, 小西涼太, 小西智也, 上原信知, 釜野勝, LED総合フォーラム2013論集,
P-26, 117-118, 徳島(2013).

<論文>(査読なし)

1) 蛍光ガラスにおける光学特性評価

桃野浩樹, 鎌田 隼, 小西涼太, 小西智也, 上原信知, 釜野 勝, LED総合フォーラム2012
論文集, 131-132, (2012).

2) GaAs 基板表裏における光熱拡散分光信号

鎌田 隼, **桃野浩樹**, 中川 圭, 原口雅宣, 上原信知, 釜野 勝, LED総合フォーラム2012
論文集, p111-112, (2012)

3) GaAsおよびSiにおける光熱拡散分光信号の評価

中川 圭, 桃野浩樹, 山本 稔, 岩浅廣大, 上原信知, 長谷川竜生, 釜野 勝, 原口雅宣,
LED総合フォーラム2012論文集, 111-112, (2012)

<学会発表>(国際学会)

1) New Display-type Analyzer Compact-DELMA for Nano-area Atomic-Resolution Holography

Hiroki Momono, Hiroyuki Matsuda, László Tóth, Hiroshi Daimon
SSNS'20, January 20-24, 2020, Shizukuishi, Japan

2) Development of High-Energy-Resolution Display-type Analyzer

H. Matsuda, H. Momono, László Tóth, and H. Daimon
Materials Research Meeting 2019, December 10-14, 2019, Yokohama, Japan

3) Development of simple display-type VD-WAAEL analyzer

Hiroki Momono, Hiroyuki Matsudab, László Tóth, Hiroshi Daimon
ALC '19, October 20 – 25, 2019, Miyako Messe, Kyoto, Japan

4) Polarization Dependence of Resonant Photoelectron Spectroscopy on Bi2212

Hiroki Momono, Munetaka Taguchi, Hiroyuki Matsuda, Yusuke Hashimoto,
Shun Fukami, Yudai Higa, Hiroshi Daimon
GIST-NAIST-NCTU Joint Symposium on Advanced Materials October 30-31, 2017

5) Surface Sensitive CDAD by Resonant Auger Electron Diffraction on Magnetite

Y. Hashimoto, F. Matsui, M. Taguchi, H. Matsuda, S. Fukami, H. Momono, I.Tanaka, T. Okamoto,
M. Yoneda, T. Matsushita H. Daimon,
Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai,Jan.25, 2017,
Kyoto International Community House, Japan

6) Measurement of UHV-Raman spectroscopy on strained Si

H. Momono, S.N. Takeda, H. Kumeda, K. Maeda, K. Takeuchi, H. Nakao, A. Kevin. R. Ang, T.
Sakata, and H. Daimon
The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7) ,Nov.3, 2014, Kubiki Messe, Japan

- 7) Measurements of Atomic and Electronic structures on 1ML Bi-adsorbed Si(001) surface
 H. Nakao, S.N. Takeda, K. Kitagawa, M. Morita, K. Takeuchi, K. Maeda, **H. Momono**, A.K.R. Ang,
 T. Sakata and H. Daimon
 The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7) , Nov.3, 2014, Kubiki Messe, Japan
- 8) T. Sakata, S. N. Takeda, Artoni Kevin Roquero Ang, K. Kitagawa, H. Kumeda, K. Kokui, H. Nakao,
 K. Takeuchi, **H. Momono**, K. Maeda, H. Daimon
 Electronic Structure on Pb-Adsorbed Ge(001)
 Symposium on Surface and Nano Science 2014 , January 16, 2014, New Furano Prince Hotel, Japan
- 9) Raman spectroscopy on Uni-axially Strained Silicon
 S. N. Takeda, H. Kumeda, K. Maeda, **H. Momono**, K. Takeuchi, H. Nakao, K. Kitagawa, T. Sakata,
 A. K. R. Ang, H. Daimon (Poster)
 Symposium on Surface and Nano Science 2014 , January 16, 2014, New Furano Prince Hotel, Japan

<学会発表>(国内発表)

- 1) Atomic-site analysis of new superconductor candidate Sr_{2-x}LaxIrO₄ by photoelectron holography
 using display-type Retarding Field Analyzer RFA
 R. Horie, T. Muro, T. Matsushita, K. Horigane, S. Tsunoda, **H. Momono**, K. Kobayashi, Y. Haruyama,
 H. Daimon, J. Akimitsu
 J-Physics:多極子伝導系の物理, 令和元年度領域全体会議, 2020年1月7日, 神戸大学百年記念館
 六甲ホール
- 2) 減速比可変広角静電型レンズを用いた二次元光電子分析器の開発
桃野浩樹, 松田博之, László Tóth, 大門 寛
 3D活性サイト科学「第9回成果報告会」, 2019年3月2日, 奈良先端科学技術大学院大学
- 3) 円偏光二次元光電子回折法によるトポロジカル超伝導体 Cu ドープ Bi₂Se₃の結晶構造評価
 荻昌史, 橋本由介, **桃野浩樹**, 深見駿, 小林進大, 彭大巍, 松田博之, 河合哲大, 俣野和明,
 鄭国慶, 大門寛
 3D活性サイト科学「第9回成果報告会」, 2019年3月2日, 奈良先端科学技術大学院大学

- 4) 高エネルギー分解能楕円型メッシュアナライザ“DELMA”を用いたBTO (111)/Pt (111)/Si 薄膜上の超構造の観察
深見駿, 桃野浩樹, 荻昌史, Peng Dawei, 橋本由介, 松田博之, 田口宗孝, 松井文彦,
Stefan Förster, Wolf Widdra, 大門寛
3D活性サイト科学「第9回成果報告会」, 2019年3月2日, 奈良先端科学技術大学院大学
- 5) 円偏光二次元光電子回折法によるトポロジカル超伝導体CuドーブBi₂Se₃のドーパントサイトの観察
荻昌史, 橋本由介, 桃野浩樹, 深見駿, 小林進大, 彭大巍, 俣野和明, 松田博之, 田口宗孝,
鄭国慶, 大門寛
2018年日本表面真空学会学術講演会 2018年11月20日, 神戸国際会議場
- 6) 減速比可変広角静電型レンズとそれを用いた小型二次元光電子分析器の開発
松田博之, 桃野浩樹, László Tóth, 大門寛
第8回「3D活性サイト科学」成果報告会 2018年10月13日, 茨城大学水戸キャンパス
- 7) 二次元光電子分光によるNiドーブBi₂Te₂のドーパントサイトの研究
桃野浩樹, 田口宗孝, 松田博之, 深見駿, 荻昌史, Dawei Peng, 大門寛
新学術領域研究「3D活性サイト科学」春の学校2018, 2018年6月9日, 奈良先端科学技術大学院大学
- 8) NiドーブBi₂Te₂における二次元XAFSおよび円二色性光電子回折測定
桃野浩樹, 田口宗孝, 松田博之, 深見駿, 荻昌史, PENG DAWEI, 大門寛
3D活性サイト科学「第7回成果報告会」, 2018年3月10日, 広島市立大学
- 9) 二次元光電子回折によるBaTiO₃/Pt(111)/Si二次元準結晶の局所構造解析
深見駿, 桃野浩樹, 橋本由介, 比嘉友大, 田口宗孝, Stefan Förster, Wolf Widdra, 大門寛
3D活性サイト科学「第7回成果報告会」, 2018年3月10日, 広島市立大学
- 10) 広角減速型レンズを用いた高エネルギー分解能 二次元光電子分析器の開発
松田博之, 桃野浩樹, László Tóth, 大門寛
3D活性サイト科学「第7回成果報告会」, 2018年3月10日, 広島市立大学

11)顕微高分解能二次元光電子分光装置DELMAの開発及び硬X線光電子分光 (HAXPES)

田口宗孝, 松田博之, 橋本由介, 深見駿, 桃野浩樹, 荻昌史, Dawei Peng, Xin Tan, 小林進大, 大門寛

3D活性サイト科学 「第7回成果報告会」, 2018年3月10日, 広島市立大学

12) Local atomic structure of spinel type oxides ZnFe₂O₄ and MnFe₂O₄ by photoelectron diffraction spectroscopy

Dawei Peng, Shun Fukami, Hiroki Momono, Hiroshi Ota, Masafumi Ogi, Shinta Kobayashi, Yoshiku Fujita, Takuya Shimano, Irmikimov Aydar, Hiroyuki Matsuda, Munetaka Taguchi, Tomohiro, Matsushita, Fumihiko Matsui, Hiroshi Daimon

3D活性サイト科学 「第7回成果報告会」, 2018年3月10日, 広島市立大学

13)銅酸化物高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O₈(Bi2212)における酸素K吸収端共鳴光電子分光

桃野浩樹, 田口宗孝, 滝沢優, 大門寛

SRセンター成果報告会, 2017年6月10日, SRセンター

14)Bi2212におけるO K-edge共鳴光電子分光の偏光依存性

桃野浩樹, 田口宗孝, 松田博之, 橋本由介, 深見駿, 岡本隆志, 田中一光, 米田允俊, 比嘉友大, 大門寛

日本物理学会 第72回年次大会, 2017年3月17日, 大阪大学豊中キャンパス

15)Bi2212におけるO K-edge共鳴光電子分光の偏光依存性

桃野浩樹, 田口宗孝, 松田博之, 橋本由介, 深見駿, 岡本隆志, 田中一光, 米田允俊, 比嘉友大, 大門寛

ISSP-Workshop 「Spring-8 BL07LSUが照らした物質機能の起源」, 2017年3月8日, 東京大学物性研究所

16)バンド分散への歪み効果」測定システムにおけるUHV高分解能ラマン分光の開発

武田さくら, 久米田晴香, 前田昂平, 桃野浩樹, 竹内克行, 中尾敏臣, Ang Artoni K. R., 坂田 智裕, 大門 寛

2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月12日, 東海大学

- 17)角度分解光電子分光(APRES)を用いたBi吸着Ge(001)表面のバンド分散構造
入江広一郎, 武田さくら, 坂田智裕, **Artoni Kevin Roquero Ang**, 竹内克行, 中尾敏臣,
桃野浩樹, 前田昂平, 大門寛
第20回ゲートスタック研究会 ー材料・プロセス・評価の物理ー, 2015年1月30日, 東レ総合研
究センター (静岡)
- 18)高分解能 In situ ラマン分光の開発
武田さくら, 久米田晴香, 前田崇片, **桃野浩樹**, 竹内克之, 中尾敏臣, **Artoni K. R. Ang**,
坂田智祐, 大門 寛
表面・界面スペクトロスコーピー2014, 2014年12月6日, 関西セミナーハウス
- 19)歪み結晶の歪み量と電子バンド分散の同時測定を目指したIn situラマン分光の開発
武田さくら, 久米田晴香, 前田昂平, **桃野浩樹**, 中尾敏臣, 竹内克行, アルトニ アン,
坂田智祐, 大門寛
第34回表面科学会 学術講演会, 2014年11月7日, くにびきメッセ
- 20)Bi吸着SiC(0001)上のグラフェンの表面超構造と電子状態の観測
竹内克行, 武田さくら, 中尾敏臣, 前田昂平, **桃野浩樹**, 坂田智裕, アン アルトニー,
大門寛
第34回表面科学会 学術講演会, 2014年11月6日, くにびきメッセ
- 21)UHVラマンを用いた機械的1軸歪みSiの歪み分布測定
桃野浩樹, 武田さくら, 久米田晴香, 前田昂平, 竹内克行, 中尾敏臣, **Artoni K. R. Ang**,
坂田智裕, 大門寛
日本物理学会2014年秋季大会, 2014年9月9日, 中部大学
- 22)Bi/Si(001)の表面超構造と電子状態の観測
中尾敏臣, 武田さくら, 北川幸祐, 森田誠, 竹内克行, 前田昂平, **桃野浩樹**,
Artoni K. R. Ang, 坂田智裕, 大門寛
日本物理学会2014年秋季大会, 2014年9月9日, 中部大学
- 23)機械的1軸歪みグラフェンのUHVラマン測定
前田昂平, 武田さくら, 久米田晴香, **桃野浩樹**, 中尾敏臣, 竹内克行, 坂田智裕,
Artoni K. R. Ang, 大門寛
日本物理学会2014年秋季大会, 2014年9月9日, 中部大学