

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：84502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K13733

研究課題名(和文) 二次元角度分解光電子分析器の高分解能化の実証研究

研究課題名(英文) Empirical study on improving energy resolution of two-dimensional angle-resolved photoelectron analyzer

研究代表者

室 隆桂之 (Muro, Takayuki)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：50416385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：高いエネルギー分解能を持つ、二次元表示型の角度分解光電子分析器を開発した。原子の配列を可視化する光電子ホログラフィーと呼ばれる手法への適用が期待される。従来は、同じ元素で周辺の原子配置が異なる場合に、それらを識別することが難しかった。今回達成した高いエネルギー分解能によって、そのような実験が可能になる。また、光電子ホログラフィーでは、光電子の強度を広い角度範囲で測定する必要があるが、開発した分析器は非常に広い光電子取込角を持つため有利である。さらにエネルギー分解能を高めるための方法も実験的に検証し、その有効性を確認した。

研究成果の概要(英文)：We developed a two-dimensional display-type angle-resolved photoelectron analyzer with a high energy resolution. It is expected to be applied to a method called photoelectron holography that visualizes local atomic arrangements. Conventionally, it was difficult to distinguish chemically different sites with the same central element. With the high energy resolution achieved in this work, such experiments become possible. In photoelectron holography, it is also required to measure photoelectron angular distributions over a wide angle range. The developed analyzer is advantageous because it has a very wide photoelectron acceptance angle. We also experimentally verified the method to increase the energy resolution, and confirmed its effectiveness.

研究分野：放射光軟X線分光

キーワード：阻止電場型分析器 光電子ホログラフィー 二次元表示型光電子分析器

### 1. 研究開始当初の背景

物質から放出される光電子の強度の角度分布を観測する光電子回折は、物質表面における局所構造を研究する手法として知られている。さらには、光電子回折パターンの解析から、ある特定の原子の周辺の原子配列を実空間で可視化することもできる。この手法は、光電子ホログラフィー (PEH: photoelectron holography) と呼ばれている。PEH の利点の一つは、内殻光電子スペクトルに見られる化学シフトを利用できることである。試料表面に、同じ元素でありながら局所状態が異なる複数のサイトが存在する場合に、化学シフトを分離した PEH を行うことによりサイト毎の局所構造解析を行うことが可能になる。しかし、従来、化学シフトを分離した PEH を行うためには、静電半球型分析器のような高エネルギー分解能の分析器に対して試料の角度を走査しながら長時間に渡って光電子放出強度の角度分布を測定する必要があった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、光電子放出角度分布を一度に観測することができる、高エネルギー分解能の二次元表示型角度分解光電子分析器を開発することである。実現すれば、化学シフトを分離した PEH の測定効率が飛躍的に向上する。化学シフトの大きさは、価数の違いによるような比較的大きなシフトの場合で数 eV 程度である。一方、PEH には 400eV 以上の運動エネルギーを持つ光電子が適していると報告されている。これらを考慮すると、最低でも  $E/E=1000$  のエネルギー分解能が求められる。

### 3. 研究の方法

我々は、開発のベースとして、二次元表示型電子分析器として古くから知られている阻止電場型分析器 (RFA: retarding field analyzer) を選んだ。RFA は、低速電子線回折 (LEED) やオージェ電子分光に広く用いられている分析器である。最も単純な 3 枚の球面グリッドを持つ RFA (図 1) の場合、エネルギー分解能は  $E/E$  で 100 程度と報告されている。よって、化学シフトを分離した PEH を行うためには、RFA の分解能を 1 桁以上向

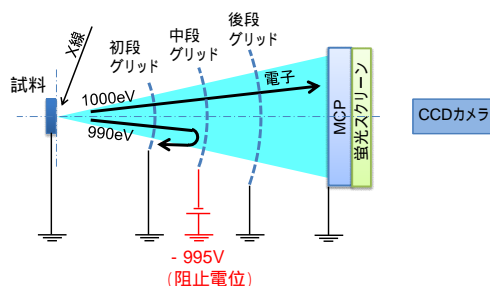


図 1 3 枚グリッド構成の RFA の概略図

上させる必要がある。しかし、RFA は構造が非常に単純であるため、高分解能化の方法を確立できれば広範な普及が期待できる。

RFA の球面グリッドは、通常、タングステン等のワイヤーを編み込んだワイヤーマッシュで作られる。RFA のエネルギー分解能が低いのは、阻止グリッド (阻止電位を印可するグリッド) の開口部における電位分布が原因と考えられている。開口内の電位の大きさは、ワイヤー表面のそれと比べて小さくなる。この電位分布により、阻止グリッドを通過する電子の軌道が放射状の軌道からずれる。これはレンズ効果と呼ばれ、エネルギー分解能に影響する。

そこで、RFA の高分解能化の方法として初期に考案され、現在も一般的に用いられている方法は、阻止グリッドを 1 枚から 2 枚にし、その間に均一な電位の空間を作る方法である。この 4 枚グリッド構成の RFA では、エネルギー分解能が  $E/E$  で 200 程度に向上すると報告されている。しかし、この方法は角度分解能の点で不利である。2 枚組の阻止グリッドの場合でも、1 枚目の阻止グリッドに電子が侵入する際に電子の軌道は曲がる。その後、電子は電位の均一な空間を、放射状軌道から逸れた方向を保って進むことになる。これは、角度分解能を低下させる。

一方、3 枚グリッド構成のままエネルギー分解能を上げる方法として、等間隔に置かれたグリッド間の距離を長くすることが知られている。しかし、この方法は取込角度の点で PEH には好ましくない。PEH では、可視化できる実空間の範囲は測定する光電子放出角度分布の範囲で決まる。よって、できる限り分析器の取込角度を広くすることが望まれる。しかし、利用できる光電子検出器のサイズには制限がある。光電子は、マイクロチャンネルプレート (MCP) で増幅して検出するが、市販の MCP の有効径は最大でも 100mm 程度である。グリッド間の距離を長くすればするほど、取込角度が小さくなる。

そこで我々は、 $E/E$  で 1000 以上のエネルギー分解能を持ち、かつ、 $45^\circ$  以上の取込角度が市販の MCP で得られる、3 枚グリッド構成の RFA の開発を目指した。

### 4. 研究成果

(1) まず、3 枚グリッド構成の RFA で  $E/E=1000$  のエネルギー分解能と  $45^\circ$  以上の取込角を得るための方法を、電子軌道シミュレーションによって探索した。このシミュレーションでは、特に阻止グリッドのワイヤー近傍の電位を詳細に計算し、電子軌道の曲がりによるエネルギー分解能への影響を評価した。同時に、電子が検出器に到達する際の初期の軌道からの隔たりから角度分解能も評

価した。市販のワイヤーメッシュ（250 メッシュ）の使用を想定し、様々な電極設計でシミュレーションを行った結果、グリッド電極間の距離を最適化することにより、理論的には目標値を越える性能が得られることが分かった。この時、予測されたエネルギー分解は  $E/\Delta E$  で約 3000 であり、角度分解能は  $1^\circ$  を切る値であった。また、取込角度も有効径 100mm の MCP を利用した場合に  $45^\circ$  以上が期待できた。

(2) 実際に、シミュレーションに基づき、3 枚グリッド構成の RFA を製作した。球面グリッドには、タングステン製のワイヤーメッシュ（250 メッシュ）を用い、表面に金メッキを施した。有効径 100  $\mu\text{m}$  の MCP を用いた。光電子の取込角は設計上、 $\pm 45^\circ$  以上である。この RFA を、放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU に構築した RFA 評価装置（図 2）に導入した。この装置では、試料に対する RFA の位置をパルスモーターにより精密に調整することができる。RFA でエネルギー分解能を得るためには、試料上の放射光の集光スポットに対して RFA の球面グリッドの球中心を正確に合わせる必要がある。

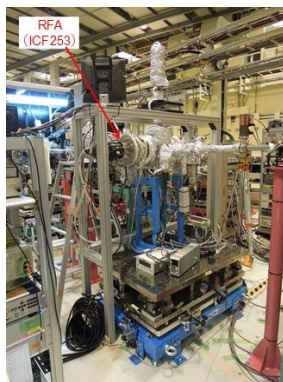


図 2 RFA 評価装置

RFA のエネルギー分解能の評価のため、金の  $4f$  内殻光電子スペクトルの測定を行った。測定した  $4f_{7/2}$  領域のスペクトルを図 3 に示す。このスペクトルを、エネルギー分解能が既知の静電半球型光電子分析器で測定したスペクトルと比較したところ、RFA のエネルギー

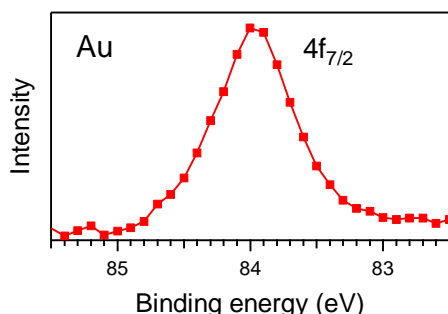


図 3 ワイヤーメッシュによる RFA で測定した Au  $4f_{7/2}$  領域の光電子スペクトル

分解能は  $E/\Delta E$  で約 1100 と見積もられ、化学シフトの分離に最低必要なレベルの分解能が得られた。

(3) さらに本研究では、より高いエネルギー分解能を得るための方法を検証した。球面グリッドにワイヤーメッシュを用いる場合、グリッドの開口面積に不均一性が生じる。これは、グリッド近傍の電位分布の不均一性に結び付くため、エネルギー分解能に影響する。これが、(2)の実験で得られたエネルギー分解能が(1)のシミュレーションの値より低い原因の一つと考えられる。開口面積の不均一性を軽減する方法として、ドーム状の金属に機械加工等で多数の貫通穴を球中心に向かって開けた球面グリッド（以下、ドーム状電極と呼ぶ）を阻止グリッドとして用いることが考えられる。そこで我々は、実際にドーム状電極を機械加工により製作した。製作した電極を図 4 に示す。ドームの頂上付近に 7 千個以上の穴が開けられている。材質はチタンで、表面酸化膜を除去するエッチングをした後、表面に金メッキを施してある。取込角は  $\pm 7^\circ$  と狭いが、エネルギー分解能の評価には十分である。



図 4 製作したドーム状電極。頂上付近には多数の貫通穴が球中心に向けて開けられている。

製作したドーム状電極を装着した RFA を図 2 の RFA 評価装置に導入し、評価実験を行った。図 3 と同様に Au の  $4f_{7/2}$  内殻光電子スペクトルを測定し、静電半球型分析器のスペクトルとの比較からエネルギー分解能を見積ったところ、 $E/\Delta E$  で約 1800 の値が得られた。この値は依然として(1)のシミュレーションの予測値よりも低い、(2)のワイヤーメッシュの実験値よりも高い値であり、ドーム状電極の有効性を確認することができた。

(4) RFA のエネルギー分解能は、グリッドのメッシュ数を増やすことによっても向上が期待される。しかし、メッシュ数の増大にもなって、球面グリッドの製作が難しくなる。そこで我々は、比較的製作が容易な平面グリッドを用いた RFA を製作し、メッシュ数の増大による効果を検証することにした。図 5 に、製作した平面グリッド RFA を示す。阻止グリッドには、市販の 1500 メッシュのグリッドを用いた。この場合も、図 3 と同様に Au の  $4f_{7/2}$  内殻光電子スペクトルから分解能を評価した。その結果、 $E/\Delta E$  で 3000 を超えることを示すスペクトル幅が得られ、メッシュの

増大がエネルギー分解能の向上に有効であることが確認できた。



図5 製作した平面グリッド RFA。写真は、磁気シールドを取り外した状態。

(5) (3)で効果を確認したドーム状電極に関しては、今後、 $\pm 45^\circ$ 以上の取込角を得るために、グリッド部分の面積を拡大する必要がある。機械加工による製作は有望であるが、加工応力などの問題もあり、大面積化には試行錯誤が必要と思われる。そこで我々は、エッチングや電鍍によるマイクロファブリケーションの技術を用いることにより、大面積グリッドのドーム状電極を製作する方法の開発を進めている。まだ貫通穴部分のサイズは大きいものの、既にエッチングへの利用を想定した球面状マスクの製作に成功している。今後、RFA に利用可能なドーム状電極の製作をさらに進める予定である。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表](計3件)

室 隆桂之、松下 智裕、高分解能二次元角度分解光電子分析器の開発、SPRING-8 シンポジウム 2016、2016年8月30日、関西学院大学神戸三田キャンパス(兵庫県・三田市)

室 隆桂之、松下 智裕、高分解能阻止電位型光電子分析器の開発、第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2017年1月8日、神戸芸術センター(兵庫県・神戸市)

Takumi Kamibayashi, Hiroyuki Kuwae, Atsuki Nobori, Shuichi Shoji, Jun Mizuno, Fabrication of Self-Standing Curved Film with Pillar Arrays by Large Area Spherical Soft-UV Imprint Lithography, 2017 International Conference on Electronics Packaging (ICEP2017), Takinoyu Hotel (Yamagata・Tendo)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

室 隆桂之(MURO, Takayuki)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員  
研究者番号: 50416385

### (2)研究分担者

水野 潤(MIZUNO, Jun)  
早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・  
上級研究員(研究院教授)  
研究者番号: 60386737

### (3)連携研究者

松下 智裕(MATSUSHITA, Tomohiro)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター・  
情報処理推進室・室長  
研究者番号: 10373523