

機関番号：34412
 研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007 ～ 2010
 課題番号：19201022
 研究課題名（和文） 絶対仕事関数ナノスコープ

研究課題名（英文） Absolute Work Function Nanoscope

研究代表者

越川 孝範 (KOSHIKAWA TAKANORI)
 大阪電気通信大学・工学部・教授
 研究者番号：60098085

研究成果の概要（和文）：仕事関数の絶対値を測定でき、かつ試料表面上での空間分分布のマッピングが可能な絶対仕事関数ナノスコープの開発を行った。球面収差および色収差を補正した組み合わせレンズ系、および高輝度の分光器の開発を行い、光電子顕微鏡と組み合わせることによって仕事関数マッピングを行うことが可能となった。

研究成果の概要（英文）：An absolute work function microscope, which can measure the absolute work function and can image the spatial distribution of the work function on the specimen surface, has been developed in the present study. A spherical and chromatic aberration corrected optical lens system and a high-brightness monochromator were developed as the photon source, and the work function mapping was carried out using a photo emission electron microscope.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	18,700,000	5,610,000	24,310,000
2008 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010 年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
年度			
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

研究分野：応用物理学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：光電子顕微鏡、仕事関数、仕事関数顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

仕事関数は昔から測定が行われてきた古典的な物理量であり、表面からの電子の放出を左右する基礎的な物理量であるために多くの研究者により測定が行われてきた。最近では仕事関数が燃料電池の電極の表面の評価に使用されたり、フラットパネル用のエミッターの放出特性を左右する基礎的な物理量であるという認識が広がるなど、実用的にも大事な物理量であるという認識が広がってきた。そこで精度が高い仕事関数の値を得たいという要求が大きくなってきた。しかし、

同じ物質でかつ同じ指数の表面でも測定により得られる仕事関数の値には大きなばらつきがある。その理由はいろいろと考えられる。まず測定者が作った表面が同じでない（つまり表面の汚染状態が同じでない）こと、測定を行うときに参照する試料の仕事関数の値が正確には決まっていなかった等が挙げられる。ある試料を基準にして仕事関数を測定しようとするわけだから当然のことである。精度が高い値を得ようとするれば、これらはいずれも大きな問題になってくる。こうした観点から、絶対的な仕事関数を参照試料なしで

測定できる技術、加えて試料表面の均一性なども併せて評価できる手法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究ではこれら二つの難点を一挙に克服するために、参照試料を必要としない「絶対仕事関数」を高分解能で得ることが出来る新しい高分解能「顕微鏡」の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究で開発を行った「絶対仕事関数ナノスコープ」の測定の原理はいたって簡単であり、光電効果により光電子放出が起こる閾値の空間的なマッピングを行うものである。マッピングは光電子顕微鏡 (Photo Emission Electron Microscopy: PEEM) により行う。一般に、紫外線励起による PEEM では仕事関数に依存したコントラストが得られる。したがって分光した単色の紫外線を励起源として、紫外線のエネルギー (波長) を変化させることにより空間分解された仕事関数が測定できる「絶対仕事関数測定顕微鏡」としての応用が可能である。

4. 研究成果

ここでは絶対仕事関数測定顕微鏡を開発するために考慮したいくつかの点について要点を述べる。

(1) 集光レンズ系

光源から光を分光器あるいは試料上に集光させるレンズ系について述べる。絶対仕事関数測定顕微鏡では光の波長を変えながら PEEM 像を観察するので、球面収差のみでなく色収差も除去したレンズ系が必要となる。そこで用いるレンズの材質も考慮して球面収差と色収差を除去したシステムの開発を行った。

レンズ系の設計・製作において、2枚または3枚の組み合わせレンズとして、石英レンズと CaF₂ 製のレンズを組み合わせ、収差除去を行うことにした。またレンズには反射防止膜をコートして反射ロスを低減し透過

率の向上を目指した。図1に設計したレンズの特性を示す。これは0.5mmφの光源からの光を2組のレンズにより集光した場合 (倍率は1) のスポット径をいくつかの波長で計算した結果である。ここで光源からの光の発散角は13.4°とした。これはF/4.3に相当し、次節で述べる新しい分光器のF値を考慮したものである。上段は2枚レンズ、下段は3枚レンズの場合である。この結果を見ると、2枚レンズでは色収差を完全には除去できず、波長によってスポット径が変化している。一方、3枚レンズにすると色収差が除去されて波長依存性がほとんどなくなり、かつスポットの広がりもほとんどないことが分かる。こうした結果から3枚のレンズを組み合わせる用いることにより、球面収差とともに色収差除去も可能である。

つぎに反射防止膜の効果を考慮した。ここで用いる反射防止膜は耐熱的にも問題がなく、試料直前の真空中におかれたレンズにも適用できる。反射防止膜をコートしない場合のレンズの反射ロス是一面あたり3.6%である。したがって一枚のレンズを透過するときには両面で7.2%のロスをするようになる。これに対して、反射防止膜をコートするとロスは両面で1.5%程度まで低減される。したがって、2枚の組み合わせレンズの場合は、2枚1組で15%程度のロスがあったのに対して反射防止膜により3%のロスにまで低減できる。3枚の組み合わせレンズでは22%程度のロスから5%弱へと改善される。分光システム全体では、光源から試料までの間に合計4組のレンズを通るため、反射防止膜による反射ロスの改善は、システム全体の輝度を向上させるためには非常に有効である。

(2) 分光器

ここでは単色の励起紫外線を得るための分光器の設計にあたり考慮すべき事項について述べる。絶対仕事関数測定顕微鏡用の分光器に要求される事項として、例えば以下のようなものがある。

- (1) 迷光が少ない (シャープなカットオフを得るため)
- (2) 輝度が高い (高倍率での観察のため)

2枚レンズ	1.274φ	0.868φ	0.522φ	0.702φ	0.854φ
3枚レンズ	0.505φ	0.533φ	0.527φ	0.510φ	0.514φ
	λ=230nm	260nm	300nm	340nm	380nm

図1 2枚および3枚の組み合わせレンズの収束特性。光源の大きさは0.5mmφ、発散角は13.4°である。

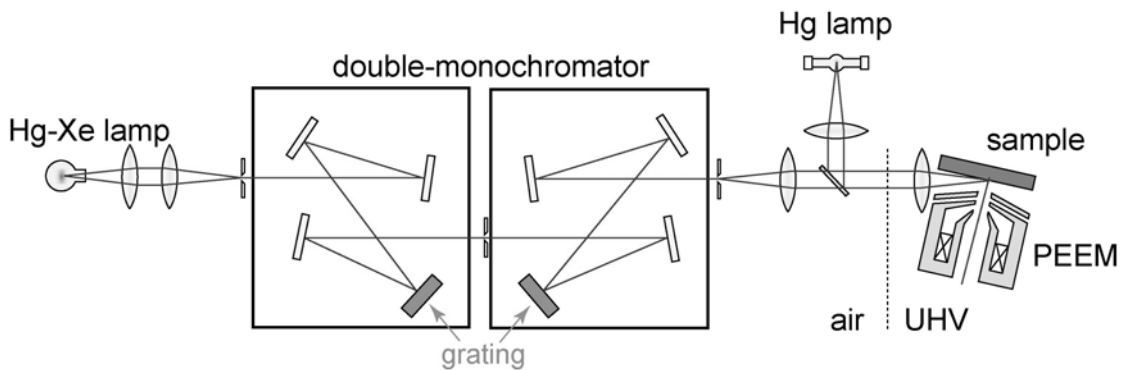


図2 新たに設計・試作した絶対仕事関数測定顕微鏡用分光システム。

迷光については、分光器をダブルモノクロメータとすることで低減することが可能である。例えば、分光計器製のシングルモノクロメータ (M25-T) では、迷光は 1×10^{-4} 以下となっているのに対し、ダブルモノクロメータ (M25-D) では 1×10^{-9} 以下が得られる。ダブルモノクロメータでは加分散と零分散のタイプがある。分解能的には加分散のほうが有利であるが、その分だけバンド幅が狭くなり光強度が落ちる、絶対仕事関数測定顕微鏡では輝度の高い光源が必要であるため、零分散タイプを採用することとした。輝度については、前節で述べた無収差レンズを組み合わせることにより高輝度化が可能である。無収差レンズは光源の像を分光器の入射スリットに結像する部分と、分光器の出射スリットの像を試料上に結像する部分の2箇所を用いる。本研究では、前節で述べた3枚のレンズを組み合わせることで球面収差と色収差を除去したシステムを用いた。

つぎに、零分散ダブルモノクロメータで用いるグレーティングについて検討を行った結果につき述べる。モノクロメータで用いるグレーティングの候補として、1200本/mmでブレイズ波長が200nmのもの、1800本/mmでブレイズ波長が250nmのものが挙げられる。このどちらを選択するかにあたり、光の強度および分解能について検討を行った。今回のモノクロメータは、ダブルモノクロメータであるため、光の強度はグレーティングの回折効率の二乗に比例する。ここでは、波長が230nmと300nmの2点で強度を見積もった。1200本/mmのグレーティングでは、それぞれの波長での回折効率は約60%、約47.5%である。1800本/mmでは、それぞれ約68.5%、約57.5%である。したがって、それぞれの二乗を取り、1200本/mmと1800本/mmの比を取ると、波長が230nmでは約1.3倍、300nmでは約1.46倍だけ、1800本/mmのグレーティングのほうが回折効率が高いことがわかる。実際に得られる光の強度は、上記の回折効率と波長分散によるバンド幅の違いにより決まる。1200本/mmと1800

本/mmでの分散比は1:1.5である。零分散のダブルモノクロメータでは、この分散比がそのまま使えるので、分散による光量は、1200本/mmのほうが1.5倍大きいことになる。以上の回折効率、分散比から、1200本/mmのグレーティングのときを1として、1800本/mmのグレーティングの光量は230nmで0.87、300nmで0.98となる。この結果から、どちらのグレーティングを用いても、強度的にはさほど大きな違いがないことがわかる。

つぎに分解能について考える。モノクロメータの分解能は、出射スリット上でのスペクトルの広がり(逆線分散)とスリット幅で決まる。零分散のダブルモノクロメータの場合、1200本/mmのグレーティングの逆線分散は3.2nm/mm(波長が250nmで0.06eV/mm)、1800本/mmのグレーティングでは2.2nm/mm(波長250nmで0.04eV/mm)である。したがって、1800本/mmのグレーティングのほうが、分解能が高いことがわかる。

以上のように強度的には両者でさほど差異がないので、分解能が高い1800本/mmでブレイズ波長が250nmのグレーティングを採用することとした。なお、1200本/mmでブレイズ波長が250nmあるいは1800本/mmでブレイズ波長が200nmといったグレーティングは市販されていない。

このようにして設計を行った分光システムの概要を図2に示す。図の左側から光源、分光器の入射スリットに像を結ぶための無収差結像レンズ系、ダブルモノクロメータであり、これらが一体となっている。出射スリットの後には試料上に像を結ぶための無収差レンズ系がある。分光器側のレンズは大気中におかれ、出射スリットからの光を平行光束にする。一方、試料側のレンズは真空中におかれており、これら2つのレンズの間にビューポートがある。また、水銀ランプからの光は無収差レンズにより平行光束にされ、可動式のミラーで光路を切り替えることができるようになっている。光の強度は途中におかれたフォトダイオードで測定することができる。分光器と試料のあいだのレンズ系は、

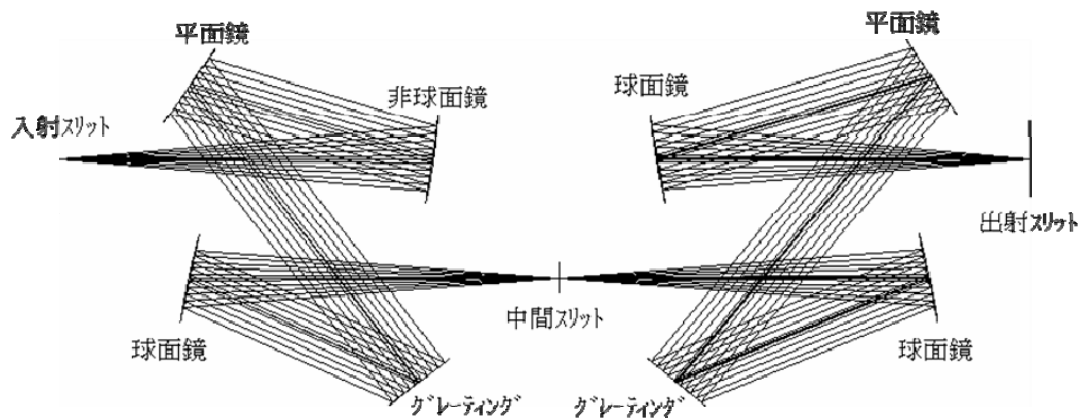


図3 零分散ダブルモノクロメータ内の光線図。

チャンバーに取り付けられて固定されている。したがって、このレンズ系の光軸と分光器の光軸を合わせるため、分光器全体が微調整ステージに載せられている。

このシステムでは、光源のアーチャーの像を倍率 1 で分光器の入射スリットに結像し、出射スリットの像を倍率 1 で試料上に結像している。高輝度を得るためには、分光器内で入射スリットの像を出射スリット上に 1 対 1 で結像させればよい。図 3 に分光器内の光線を示す。通常のツェルニ・ターナ型の分光器では、入射スリットからの光を球面鏡、平面鏡を介してグレーティングに入射し、もう一度球面鏡を経た後、出射スリットに結像させている。しかし、この配置では光の分散方向と垂直な方向に光が伸びてしまい、これにより輝度の低下が生じる。そこで、今回設計した分光器では、入射スリットから見て最初の球面鏡を、非球面鏡とすることにより像の広がりを抑えている。シミュレーションで得られた出射スリット上でのイメージを図 4 に示す。これは、入射スリット上から $\phi 0.5\text{mm}$ の光線を出し、出射スリット上でのイメージの広がりを示している。(a)は入射スリット上での像、(b)は球面鏡の場合、(c)は非球面鏡の場合の出射スリット上での像である。像の縦軸、横軸の単位は mm であり、横方向が分散方向である。(b)では、分散方向と垂直な方向に 7mm 程度まで像が伸びており、輝度の低下が生じている。これに対して、(c)の非球面鏡を用いた場合は若干縦方向に伸びているが、ほぼ円形の像となっており、輝度をほとんど低下させることなく入射スリットの像を出射スリットに結ぶことができる。上の図は横方向の断面、右の図は縦方向の断面である。これから明らかなように球面鏡を用いた場合は、縦方向に伸びている分だけ輝度が大きく低下しており、非球面鏡を用いた場合と比較して 8 倍程度の差がある。非球面鏡を用いた場合は、入射スリット上の輝度と比べて、9 割程度となっており、このシステムを用い

ると、光源からの光を、取り込み角の範囲内でほとんど損失することなく試料に照射できることになる。

以上のように、絶対仕事関数ナノスケープの入射光学系を開発し、本学に設置されている低エネルギー電子顕微鏡／光電子顕微鏡に搭載した。図 5 は装置の写真である。この装置を用いてこれまでに単色光での光電子顕微鏡像の取得、放出された光電子のエネルギースペクトルを用いた仕事関数変化の測定などを行い、光電子顕微鏡像で得られるコントラスト生成メカニズムの考察などを行ってきた。今後も本装置を用いて、仕事関数マッピングをすることにより、新しい材料開

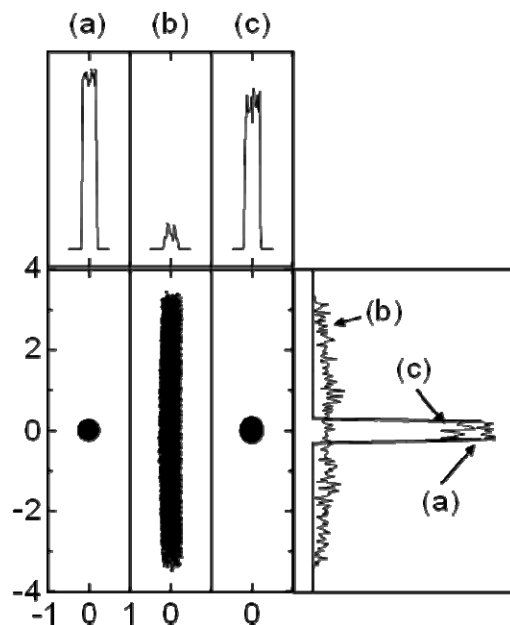


図4 設計したダブルモノクロメータの光学特性。(a)入射スリット上でのスポット、(b)通常のツェルニ・ターナ型分光器の出射スリット上でのスポット、(c)新たに設計した分光器の出射スリット上でのスポット。

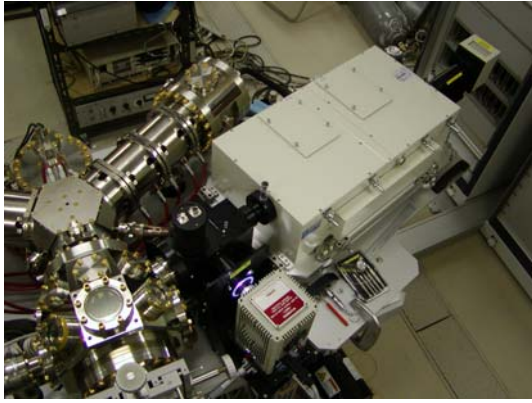


図5 開発した絶対仕事関数ナノスコープ

発をはじめとして、応用も視野に入れた研究を展開していく予定にしている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. 越川孝範, LEEM/PEEMを用いた表面研究の最前線, 応用物理, 査読有, 79 (2010) 1108-1115.
2. T. Saka, Y. Ishida, M. Kanda, X.G. Jin, Y. Maeda, S. Fuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Matsuyama, H. Horinaka, T. Kato, N. Yamamoto, A. Mano, Y. Nakagawa, M. Kuwahara, S. Okumi, T. Nakanishi, M. Yamamoto, T. Ohshima, T. Kohashi, M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue and T. Koshikawa, Strain of GaAs/GaAsP Superlattices Used as Spin-Polarized Electron Photocathodes Determined by X-Ray Diffraction, e-Journal of Surf. Sci. Nanotechnol., 査読有, 8 (2010) 125-130.
3. M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, Y. Nakagawa, T. Konomi, A. Mano, N. Yamamoto, M. Kuwahara, M. Yamamoto, S. Okumi, T. Nakanishi, X.G. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Kohashi, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato and H. Horinaka, Real Time Magnetic Imaging by Spin-Polarized Low Energy Electron Microscopy with Highly Spin-Polarized and High Brightness Electron Gun, Appl. Phys. Express, 査読有, 3 (2010) 026601-1-3.
4. K. Tsuno, T. Yasue and T. Koshikawa, Design of a Mirror Aberration Corrector and a Beam Separator for LEEM, Appl. Surf. Sci., 査読有, 256 (2009) 1035-1041.
5. T. Saka, T. Kato, X.G. Jin, M. Tanioku, T. Ujihara, Y. Takeda, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue and T. Koshikawa, Anisotropy of mosaic structure of GaAsP layers grown on GaAs substrates, Physica Status Solidi, 査読有, A206 (2009) 1785-1789.
6. T. Yasue, R. Amakawa, H. Shimizu, A. Nakaguchi, T. Koshikawa and E. Bauer, Step Contrast Reversal in LEEM during Pb Deposition on W(110), J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, 21 (2009) 314024-1-5.
7. M. Hashimoto, F.-Z. Guo, M. Suzuki, M. Ueda, Y. Matsuoka, T. Kinoshita, K. Kobayashi, S. Shin, M. Oura, T. Takeuchi, Y. Saito, T. Matsushita, T. Yasue and T. Koshikawa, Mapping of Chemical Bonding States of Ag/Si(111) with Synchrotron Radiation Photo Emission Electron Microscopy, Surf. Interface Anal., 査読有, 40 (2008) 1772-1776.
8. X.G. Jin, Y. Maeda, T. Saka, M. Tanioku, S. Fuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue and T. Koshikawa, Highly Spin-polarized Electron Photocathode Based on GaAs-GaAsP Superlattice Grown on Mosaic-structured Buffer Layer, J. Crystal Growth, 査読有, 310 (2008) 5039-5043.
9. X.G. Jin, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, T. Kato, M. Tanioku, T. Ujihara, Y. Takeda, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, T. Saka, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue and T. Koshikawa, Super-High Brightness and High-Spin-Polarization Photocathode, Appl. Phys. Express, 査読有, 1 (2008) 045002-1-3. (応用物理学会JJAP論文賞受賞論文)
10. N. Yamamoto, T. Nakanishi, A. Mano, H. Nakagawa, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Konomi, X.G. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato, H. Horinaka, T. Yasue, T. Koshikawa and M. Kuwahara, High Brightness and High Polarization Electron Source Using Transmission Photocathode with GaAs-GaAsP Superlattice Layers, J. Appl. Phys., 査読有, 103 (2008) 064905-1-7.
11. F.Z. Guo, T. Muro, T. Matsushita, T. Wakita, H. Ohashi, Y. Senba, T. Kinoshita, K. Kobayashi, Y. Saito, T.

Koshikawa, T. Yasue, M. Oura, T. Takeuchi and S. Shin, Characterization of Spectroscopic Photoemission and Low Energy Electron Microscope Using Multipolarized Soft X-rays at BL17SU/SPring-8, Rev. Sci. Instrum., 査読有, 78 (2007) 066107-1 - 066107-3.

[学会発表] (計 105 件のうち招待講演 24 件) すべての学会発表を記載するのは困難なので、ここでは代表的な招待講演の一部のみ記載する。

1. 越川孝範, 題目未定, 第 31 回表面科学学術講演会, 2011.12, タワーホール船堀
2. 越川孝範, 高輝度・高スピン偏極低エネルギー電子顕微鏡を用いた表面研究, 第 52 回真空に関する連合講演会, 2011.11, 学習院大
3. T. Koshikawa, Dynamic Investigation of Surface Magnetic Domains with Novel High Brightness and High Spin-polarized SPLEEM, 28th European Conf. on Surf. Sci., 2011.8, Wroclaw, Poland
4. 越川孝範, ダイナミック LEEM・SPLEEM による表面研究, 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 2011.5, 福岡国際会議場
5. T. Koshikawa, Dynamic Observation of $[\text{CoNi}_x\text{}]_y$ Multi-layers with High Brightness, High Spin-polarized and Long Life Time SPLEEM, 29th Brand-Richie Workshop, 2011.5, 松江
6. T. Koshikawa, Surface study with MEIS and LEEM/PEEM, 18th Int. Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, 2010.9, Gatlinburg, USA
7. T. Koshikawa, Novel Spin-polarized LEEM, 18th Int. Microscopy Congress, 2010.9, Rio de Janeiro, Brazil
8. T. Koshikawa, Anomalous step contrast of Pb on W(110) with dynamic LEEM images and LEED, Symp. on Surface Science 3S'09, 2009.2, St. Moritz, Switzerland
9. T. Koshikawa, Dynamic Observation of Surfaces and New Development on LEEM/PEEM, 2nd Int. Conf. on Physics at Surface and Interfaces, 2009.2, Puri, India
10. T. Koshikawa, Dynamic observation and high resolution element mapping study with LEEM and SR-XPEEM, 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2008.11, 濟州島
11. T. Koshikawa, LEEM/PEEM of Ultrathin Metal Films (LEEM, SPLEEM, UVPEEM), 2008 MRS Spring Meeting, 2008.3, San Francisco
12. T. Koshikawa, Dynamic Observation on Surfaces and New Development on

LEEM/PEEM Instrumentation, 9th Int. Conf on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2007.11, Tokyo

13. 越川孝範, 新しい光電子顕微鏡 (PEEM) の開発と表面研究への応用 (表面科学学会賞受賞講演), 第 27 回表面科学講演大会, 2007.11, 東京大学
14. T. Koshikawa, Past, Present and Future on LEEM/PEEM (基調講演), 6th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2007.10, Kanazawa
15. T. Koshikawa, The Development of and Future of the Emission Microscope (基調講演), 19th Int. Cong. On X-ray Optics and Microanalysis, 2007.9, Kyoto

[その他]

ホームページ等

<http://www.osakac.ac.jp/labs/kosikawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越川 孝範 (KOSHIKAWA TAKANORI)
大阪電気通信大学・工学部・教授
研究者番号：60098085

(2) 研究分担者

安江 常夫 (YASUE TSUNEO)
大阪電気通信大学・情報通信工学部・教授
研究者番号：00212275

(3) 研究協力者

バウア エルンスト (BAUER ERNST)
アリゾナ州立大学・物理学科・教授
研究者番号：なし