

論文内容の要旨

博士論文題目

Development of High Energy-Resolution Display-type ELlipsoidaL Mesh Analyzer “DELMA” and Observation of Local Atomic Structural Change of Ultra-thin Oxide Film

(高エネルギー分解能楕円型メッシュアナライザ“DELMA”の開発 および酸化物超薄膜の局所構造変化の観察)

氏 名 深見 駿

ダイヤモンド中のドーパントの活性・不活性サイトの同定などにおいて、高エネルギー分解能・高角度分解能を有する光電子二次元検出器の開発が不可欠となっている。本研究では、楕円メッシュレンズを用いた高エネルギー分解能型二次元光電子分光器「DELMA」の開発・改良を行い、それを用いた誘電体・および半導体薄膜の局所構造の評価を行った。

本論文は第 1 章「Introduction」から第 5 章「Summary」までの全 5 章で構成される。

第 2 章では、DELMA に新しく導入した、ヘリウム冷凍機付低温 5 軸マニピュレータの効率的な冷却方法の提案、および面内回転軸の校正を行った。効率的に試料を冷却するために、試料レセプタクルに直接接続されている配線系統を冷却機構に組み込むことにより、最高 60K まで試料を断熱的に低温化することに成功した。また、面内回転機構の改良の結果、各面内角度で均一なスクリーンのモアレ由来の回転バックグラウンドの作成が可能になり、広い立体角を持つ S/N の良い二次元回折像を DELMA を用いて取得することに成功した。

第 3 章では、BTO(111)/Pt(111)/Si 誘電体薄膜に注目し、超構造 BTO 中の O および Ba 原子の局所構造の解明のため、高エネルギー分解二次元光電子角度分布(以下、PIAD)測定を DELMA を用いて行った。超構造由来の PIAD では、O および Ba で二次元構造由来と考えられる明確な回折リングが観察された。また、PIAD からの原子像再生変換により、歪みのある局所構造が観察された。更に、準周期構造由来と考えられる、12 回対称の局所構造も再生されたことから、O および Ba 原子が超構造の一部であることの直接的な証拠を得ることに成功した。

第 4 章では、円偏光二次元光電子回折法を用いて、W-ZnO 単結晶薄膜のド

ーパントの局所構造とガス感度との相関性を探った。エタノールに対する応答評価に関する実験では、ガス応答率は W 含有量の増加に伴い増加することが認められた。またアニール処理温度を上げることにより、応答率の顕著な増加が認められた。一方、1000℃アニール後の W からの PIAD では、極角 67° の Forward Focusing Peak (FFP)の増大が観察された。平均自由行程を考慮すると、これらの FFP ピークは、第 2 層の Zn エミッタ原子と、最上層の第 1 の最も近い隣接する O 散乱原子に由来する。これらの結果から、ガス応答の増大は、バルク中の W 原子が表面に偏析することに大きく起因していることが明らかになった。

第 5 章では、得られた結果の総括と得られた知見の応用例について述べた。本研究により、高エネルギー分解能での元素選択的な局所構造解析は、Metal-Ferroelectric-Capacitor (MFS キャパシタ)などへのデバイス応用のために有用であることを確認した。

氏 名	深見 駿
-----	------

(論文審査結果の要旨)

本研究では、広角対物メッシュレンズを用いた高エネルギー分解能二次元光電子分光器「DELMA」における、低温での測定実験および角度分布データの質の向上を目標とし、低温 5 軸機構の導入および回転軸の補正を行った。また、DELMA および DIANA を使用しての酸化薄膜の局所構造解析を行い、アニールによる表面状態の変化を観察した。以下に、その主要な結果を示す。

初めに、超伝導の転位点(T_c)前後の結晶構造解析などを可能にするため、ヘリウム冷凍機付低温 5 軸機構を DELMA に導入した。冷却機構の改善により、60K まで試料を低温化することに成功した。結果として、 TaS_2 試料において、CDW 転位($T_c=110K$)以下での、スペクトルシフトを確認した。さらに、回転軸機構の改修により、スクリーンのモアレパターンを良く反映した回転バックグラウンドの作成が可能になり、従来の分析器と比べて、S/N の良い二次元回折パターンを DELMA で取得することに成功した。

次に、BTO(111)/Pt(111)/Si 誘電体薄膜において、表面濡れ構造における O および Ba 原子の局所構造解明のために、放射光軟 X 線を利用した高エネルギー分解二次元光電子角度分布(以下、PIAD)測定を DELMA で行った。濡れ広がった後の PIAD では、O1s では二次元構造由来と考えられる回折リングが確認され、Ba MNN では 6 回対称性の Forward Focusing Peak (FFP)および面内角 30° ごとの回折リングが確認された。実空間への構造変換の結果、特に O1s では、表面近傍においてバルク終端構造とは異なる 3 回対称の局所構造が確認された。このことから、O 原子および Ba 原子が濡れ広がった超構造の一部として存在していることを、光電子回折法により初めて確認した。

さらに、円偏光を用いた二次元光電子回折測定を行い、ZnO(000-1)単結晶薄膜のドーパント周りの局所構造とガス感度との相関性を探った。アニール処理温度を上げることにより、ガス応答率の顕著な増加が認められた。一方、 $1000^\circ C$ アニール後の W 4f 光電子 PIAD では、極角 67° の Forward Focusing Peak (FFP)の増大が観察されたことから、ZnO のガス感度の増大がバルク中の W 原子が表面に偏析することに大きく起因していることが明らかになった。

以上、本論文は、誘電体および半導体最表面の構造変化において有益な知見を提供するものであり、学術的に寄与するところが大きい。よって、学位論文審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。