

最近の技術から

低速電子エネルギー損失分光法の 薄膜の光学特性評価への応用

吉村 和記・種村 栄

名古屋工業技術試験所 〒462 名古屋市北区平手町 1-1

1. ま え が き

低速電子エネルギー損失分光法 (low-energy electron energy loss spectroscopy; 略して LEELS) は試料に 2000 eV 以下の低速電子を照射し、電子遷移やプラズモン励起などによって非弾性散乱されてもどってくる電子のエネルギー分布を調べることに、試料の電子状態に関する知見を得る分光法である。この分光法を用いれば非常に表面に敏感な測定ができることから、近年固体の表面や界面、また薄膜の電子状態を調べる測定手法として広く用いられるようになってきている。

われわれは薄膜光学材料の評価にこの低速電子エネルギー損失分光を用い、光学測定と電子分光測定を組み合わせた総合的な評価法の確立をめざした研究を進めている。本稿ではまず低速電子エネルギー損失分光法の原理と特徴について簡単にふれ、その測定例として、エレクトロクロミック材料という、電圧印加により光学透過率の変化する物質の電子状態を、低速電子エネルギー損失分光により調べた結果を紹介する。

2. 低速電子エネルギー損失分光

低速電子エネルギー損失分光では、低速電子を試料に照射するが、この場合、損失エネルギー $\hbar\omega$ 、運動量変化 $\hbar k$ で非弾性散乱されてもどってくる電子のエネルギー分布 $I(k, \omega)$ は C_v 、 C_s を比例定数として

$$I(k, \omega) = (C_v/k^2) [-\text{Im} \{1/\varepsilon(k, \omega)\}] + (C_s/k_{\parallel}k^2) (-\text{Im} [1/\{\varepsilon(k, \omega) + 1\}]) \quad (1)$$

で表わされる¹⁾。ここで ε は物質に固有の複素誘電率で、 $\hbar k_{\parallel}$ は運動量変化 $\hbar k$ の表面に平行な成分である。この式の第 1 項はバルク損失を表わし、 ε_1 、 ε_2 を ε の実部と虚部として、 $-\text{Im}(1/\varepsilon) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ はエネルギー損失関数と呼ばれる。一方、第 2 項は表面損失を表わし、 $-\text{Im} [1/(\varepsilon + 1)] = \varepsilon_2/(\varepsilon_1 + 1)^2 + \varepsilon_2^2$ は表面損失関数と呼ばれる。このように、低速電子エネルギー損失スペクトルは、エネルギー損失関数および表面損失関数を通じて

光学定数と関係づけられる。

この低速電子エネルギー損失分光には、固体中での平均自由行程の短い低速電子 (数十 eV の電子で数 Å, 2000 eV の電子で 20 Å 程度²⁾) をプローブとして用いているために、固体表面の電子状態に関する直接的知見が得られ、かつ入射電子のエネルギーを変化させることにより、固体に対する分析深さを連続的かつ非破壊的に変えることができるという特徴がある。このため、薄膜の電子状態を調べるのにも非常に適した分光法である。

また、入射電子のエネルギーおよび反射電子のエネルギー分析範囲はきわめて容易に変えることができるため、光にして遠赤外から赤外、可視、紫外、真空紫外、軟 X 線および X 線の波長領域にわたるスペクトルを同一の装置で測定することができるのも大きな特徴である。

3. WO₃ エレクトロクロミック薄膜の評価

電圧の印加により物質の色が変化する現象をエレクトロクロミズムというが、われわれはこの性質を示す材料を調光素子として用いる観点から研究を進めている³⁾。その基礎的研究として、最も代表的なエレクトロクロミック材料である WO₃ 薄膜の評価に低速電子エネルギー損失分光を用いた測定を行なった⁴⁾。

WO₃ 薄膜の成長は、透明電極材 ITO (indium-tin-oxide) を蒸着したガラスを基板としてマグネトロンスパッタリング、または真空蒸着によって行なった。成長した WO₃ 薄膜は無色透明だが、これに電解液として H₂SO₄ を接して膜側に 1~2 V の負の電圧を印加するとエレクトロクロミズム反応により濃い青色に着色する。また逆方向に 0.5 V 程度の電圧を印加すると再び透明にもどる。成長直後の透明な WO₃ 薄膜と、濃い青色に着色した WO₃ 薄膜について、光学透過率および低速電子エネルギー損失スペクトルの測定を行なった。

図 1 (a) は、マグネトロンスパッタリングによって作製した WO₃ 薄膜の透明時と着色時の光学透過率を示したもので、典型的なエレクトロクロミズムによる変化を

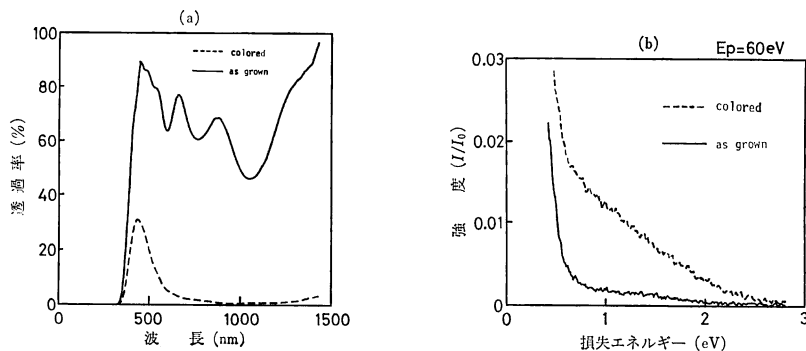


図1 マグネトロンスパッタリングによって作製した WO_3 薄膜の (a) 光学透過率と (b) 低速電子エネルギー損失スペクトル (実線は透明時, 破線は着色時. 図2も同様)

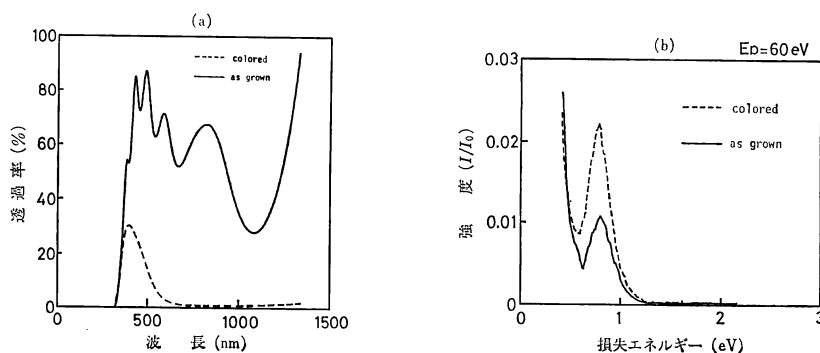


図2 真空蒸着によって作製した WO_3 薄膜の (a) 光学透過率と (b) 低速電子エネルギー損失スペクトル

示している⁵⁾。この試料について測定した低速電子エネルギー損失スペクトルが同 (b) で、縦軸は弾性散乱ピーク (半値幅 0.8 eV) の強度を1として規格化してある。これを見ると、透明時と着色時で、0.5~2.5 eV の領域における強度が大きく変化していることがわかる。

WO_3 がエレクトロクロミズムで着色する原理については、陽イオン (この場合は H^+ (プロトン)) と電子の二重注入によってタングステンブロンズが形成されるためとされており⁶⁾、着色時の強度の増大はこのタングステンブロンズの自由電子プラズモンによると思われる。

これに対して真空蒸着によって作製した WO_3 薄膜の光学透過率と低速電子エネルギー損失スペクトルを示したのが図2で、図2 (b) のエネルギー損失スペクトルを見ると真空蒸着した WO_3 薄膜は透明時からスパッタ膜のスペクトルとは異なり、0.8 eV のところに鋭いピークが見られる。このピークは試料の加熱によっても大きくなることから酸素の欠陥による“色中心”的な吸収によるピークと考えられ⁷⁾、真空蒸着膜では成長直後から、表面に多くの酸素欠陥が導入されていることを示している。また二つの膜の着色時のエネルギー損失スペクトルの違いは、作製法の違いに起因する膜の局所構造の違い

を反映していると思われ、現在構造の同定を進めている。

4. む す び

この WO_3 薄膜の評価例でもわかるように、低速電子エネルギー損失スペクトルの測定を行なうと、その表面敏感性および励起メカニズムの違いにより、光学スペクトルとは異なった報報が得られ、薄膜の光学特性の評価にも威力を発揮する。

今後 Kamers-Krönig 解析による定量化を図ることに より、さらに厳密な光学スペクトルとの対応づけを行なっていく予定である。

文 献

- 1) 小間 篤, ほか: 表面物性光学ハンドブック (丸善, 東京, 1982) p. 205.
- 2) G. Ertl, *et al.*: *Low Energy Electron and Surface Chemistry* (Verlag Chemie, Weinheim, 1974) p. 7.
- 3) C. M. Lampert: *Solar Energy Mater.*, **11** (1984) 1.
- 4) K. Yoshimura, *et al.*: to be submitted to *J. Appl. Phys.*
- 5) S. K. Deb: *Phylos. Mag.*, **27** (1973) 801.
- 6) B. Fayghnam, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **27** (1975) 275.
- 7) J. J. Ritsko, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **22** (1977) 455.

(1988年7月30日受理)