

(様式第5号)

Au(110)表面の光電子分光測定による熱力学温度計測技術の開発
Development of thermodynamic temperature determination based on
photoelectron spectroscopy measured on Au(110)

木下郁雄
Ikuro Kinoshita

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科
Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユース、及び産学連携ユースを除く)

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

本研究は、固体表面試料の熱力学温度を被接触に計測する方法として、光電子分光測定によるフェルミエネルギー付近の電子のエネルギー分布を計測し、フェルミ・ディラック(FD)分布関数をフィッティングして熱力学温度を決定する技術の開発をめざす。光電子分光測定とその解析の結果、液体窒素冷却温度では、試料ホルダーに設置された抵抗温度計で測定された温度値と一致する熱力学温度値がFD分布関数のフィッティングより得られた。

(English)

This study develops the non-contact technique to measure thermodynamic temperatures of solid state surfaces by fitting the Fermi-Dirac distribution function to photoelectron spectra measured near the Fermi energy. As the results of measurements and analysis, the thermodynamic temperatures evaluated by fitting the FD distribution were in good agreement with the values measured by the resistance thermometer attached on the sample holder.

2. 背景と目的

熱力学温度($\tau=k_B T$; k_B :ボルツマン定数、 T :絶対温度[K])は対象系のエネルギー状態を示す非常に重要なパラメータである。基礎科学的研究分野においては、静的な表面構造や電子状態に加え、表面という熱浴の中での原子・分子の振動・回転といった熱力学的エネルギーを含めた議論は表面と原子・分子の相互作用の詳細な理解を可能にする。しかし、熱電対や抵抗温度計などの温度センサーは、対象が熱容量の大きなバルク試料に限定され、また、赤外放射温度計では、対象表面の光学特性(放射率)や外乱光の混入の影響を受けるため、薄膜材料などの表面数層に局在する熱力学温度を測定することは事実上不可能である。申請者らはこれまで、光電子分光によって金属表面などの電子エネルギースペクトルを測定し、そのエネルギー分布にFD分布関数をフィッティングすることにより、熱力学温度を決定することを提案してきた。

本研究は、表面局在の熱力学的温度(絶対温度)を測定することが可能な、非接触かつ目盛り校正の不要な温度計測技術、すなわち、固体中にある電子のFD分布の光電子分光による測定を原理とした新たな温度計測技術の開発を目的とする。本課題では、2つの恒温状態(室温および液体窒素温度)において、高い電子検出感度の光電子スペクトル測定を行い、その測定スペクトルを用いて熱力学温度を決定し光電子温度計測の温度精度を評価した。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

実験は、九州シンクロトロン光研究センターのビームライン(BL10)にある超高真空チェンバー

で4日間をかけて行った。始め2日間では、アニールとArイオンスパッターによりAu(110)単結晶試料表面の清浄化を行った。試料はx線光電子分光(XPS)による元素分析および低エネルギー電子線回折(SP-LEED)による表面の単結晶性の確認を行った。3日目では、室温におけるUPS測定を行い、4日目では、液体窒素温度におけるUPS測定を行った。

XPS測定は、 $h\nu = 600 \text{ eV}$ の放射光を使用し、VG SCIENTA R4000を電子エネルギー分析器として50–800 eVの電子エネルギー範囲で測定した。UPS測定では、 $h\nu = 40 \text{ eV}$ の放射光を使用した。電子エネルギー分析器のスリット幅とパスエネルギーはそれぞれ0.3と10 eVの組み合わせと0.2と5 eVの組み合わせの2種類のモードで測定した。室温時では、フェルミエネルギーに対して $\pm 200 \text{ meV}$ 、液体窒素による冷却時では、 $\pm 150 \text{ meV}$ の電子エネルギー範囲で測定した。本研究において最も重要なパラメータである参照試料温度は、マニピュレーター内にあるクライオスタッド先端に接触した抵抗温度計Aとサンプル回転ステージに設置された抵抗温度計Bで測定した。測定時の温度は、室温時では温度計A、Bともに305–307 Kと同じ値を示した。液体窒素による冷却時では温度計Aで77.9 K、温度計Bでは99 K–96 Kであった。温度計Aはクライオスタッド先端の温度であり、冷媒温度の値である。温度計Bは温度計Aより試料ホルダーに近い場所の温度を測定している。温度計Bの測定値を試料温度とみなした。

解析は、フェルミエネルギー近傍の光電子スペクトルに、装置関数や試料状態によるエネルギー広がりを含むエネルギー分解能を半値全幅にもつ統計分布関数を畳み込み積分したFD分布関数をフィッティングすることで、他の計測に依存しない熱力学温度決定を行った。

4. 実験結果と考察

図1には、液体窒素温度において測定した光電子スペクトルと最終的に得られたフィッティング関数を重ねたものを示す。フィッティングの結果、残差二乗和が1つの最小値をもち、そのときの熱力学温度が $T = 99 \text{ K}$ で最小となった。以前の方法では、極小値が2つ存在したり、あるいは極小値がなかったりしたが、本研究結果において、1つの極小値が得られ、そのときの熱力学温度値が他の温度センサーの示す値に一致した。1つの光電子スペクトルから、他の測定値を利用することなく、熱力学温度およびエネルギー分解能を決定できたことは非常に意味のある結果である。本方法が電子のエネルギー分布から熱力学温度を決定する方法として有能であることを示した。

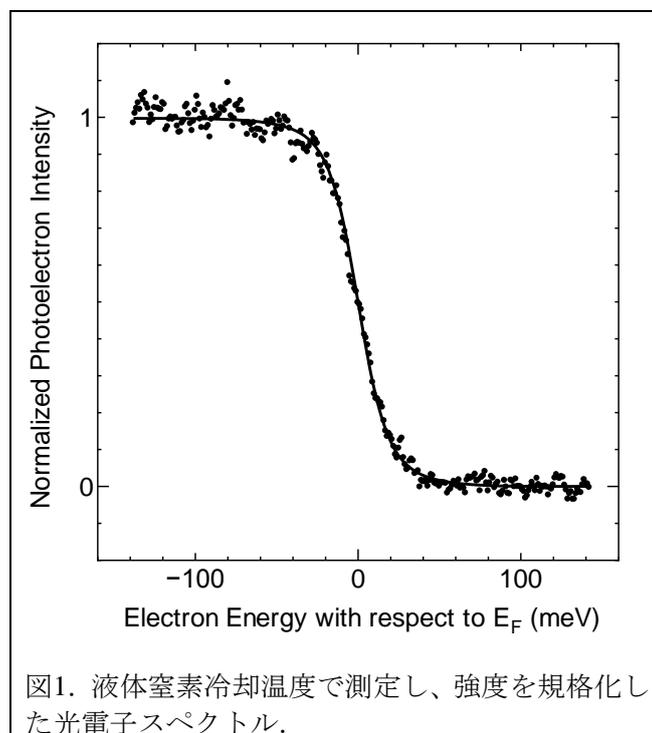


図1. 液体窒素冷却温度で測定し、強度を規格化した光電子スペクトル。

室温のスペクトルに対して様々なフィッティング関数を試行したが、解析結果には最小二乗和に極小値が存在しないか、または、室温よりも非常に高い温度値を示してしまった。解析するためには、測定電子エネルギー範囲が $\pm 200 \text{ meV}$ では不十分で電子エネルギー範囲を $\pm 500 \text{ meV}$ 程度まで広げて測定するべきであることが分かった。

5. 今後の課題

今回の測定および解析において、液体窒素温度における熱力学温度の決定に成功した。しかし、室温における測定は電子エネルギー範囲が十分でなかったため、熱力学温度の決定ができなかった。本測定技術の確立のためには、測定温度を室温、更には液体窒素温度以外の他の恒温での検証が必要である。そのために、次回の測定では、(1) 室温、 ± 500 meV の電子エネルギー範囲での測定、(2) 液体ヘリウム温度での測定、を計画している。

6. 参考文献

[1] J. Kroger et al., J. Ele. Spec. Rel Phenom. 113, 241 (2001).

[2] S.S. Mann et al., Chem. Phys. Lett. 183, 529 (1991).

[3] I. Kinoshita et.al., Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry. 8, 915(2013)

[4] I. Kinoshita, et. al., Int. J. Thermophys. 32, 1387 (2011).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

論文発表

1. Preliminary Experiments of Photoelectron Thermometry, I. Kinoshita et.al., Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry. 8, 915(2013)

2. Energy resolution enhancement of retarding type electron analyzer for photoelectron thermometry, I. Kinoshita, et. al., SICE Journal of Control, Measurement, and System Integration, 6, 238(2013)

3. Photoelectron Thermometry as a Novel Method to Measure Thermodynamic Temperature, I. Kinoshita, et. al., Int. J. Thermophys. 32, 1387 (2011)

特許

4. 国内特許、電子部材、電子エネルギー分析器、光電子エネルギー分析器、及び音読製装置 特許第 5545577 号

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

光電子分光、Au(110)単結晶表面、熱力学温度計測

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2016年 3月)