



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1510093F

BL番号：10

(様式第5号)

室温および液体ヘリウム温度における Au (110) 表面の光電子分光測定による
熱力学温度計測

Thermodynamic temperature measurement by photoelectron spectroscopy on
Au(110) at room and liquid-helium-cooled temperatures.

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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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を開発している。今回、室温と液体ヘリウム冷却温度で測定を行った。前回の液体窒素冷却温度領域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スペクトルから決定された熱力学温度に非常によい一致が得られた。しかし、室温および液体ヘリウム冷却温度ではセンサー温度との間に大きな差が見られた。

(English)

This study develops a new technique to measure thermodynamic temperatures of solid state surfaces by fitting the Fermi-Dirac distribution to photoelectron spectra measured near the Fermi energy. In the last measurements the thermodynamic temperature of liquid-nitrogen cooled temperature has been determined successfully. In the present measurements the thermodynamic temperature at room and liquid-helium-cooled temperature were tried to be determined. However, there were large difference between the determined temperature and the value measured sensor attached to 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[1,2]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、前回の測定に引き続き、2つの恒温状態（室温および液体ヘリウム冷却温度）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するのが目的である。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

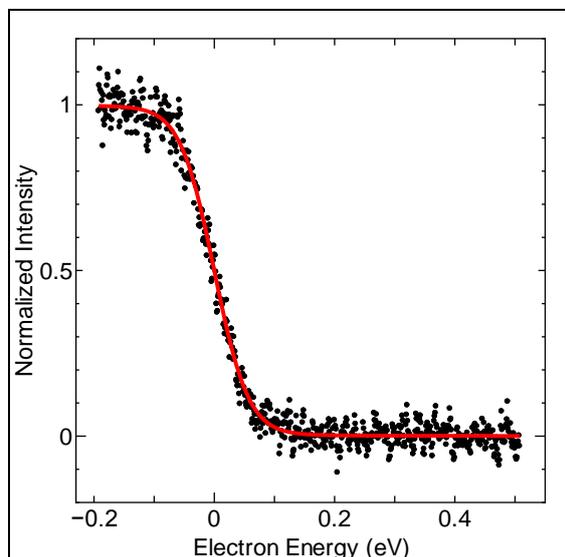
実験は、九州シンクロトロン光研究センターのビームライン（BL10）にある超高真空チェンバーで3日間をかけて行った。初日には、アニールとArイオンスパッターによりAu(110)単結晶試料表面の清浄化を行った。試料はx線光電子分光（XPS）による元素分析および低エネルギー電子線回折（SP-LEED）による表面の単結晶性の確認を行った。2日目では、室温におけるUPS測定を行い、3日目では、液体ヘリウム冷却温度におけるUPS測定を行った。

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 $\pm 500 \text{ meV}$ 、液体ヘリウムによる冷却時では、 $\pm 200 \text{ meV}$ 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。液体ヘリウムによる冷却時では温度計Aで6 K、温度計Bでは10K–11 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。

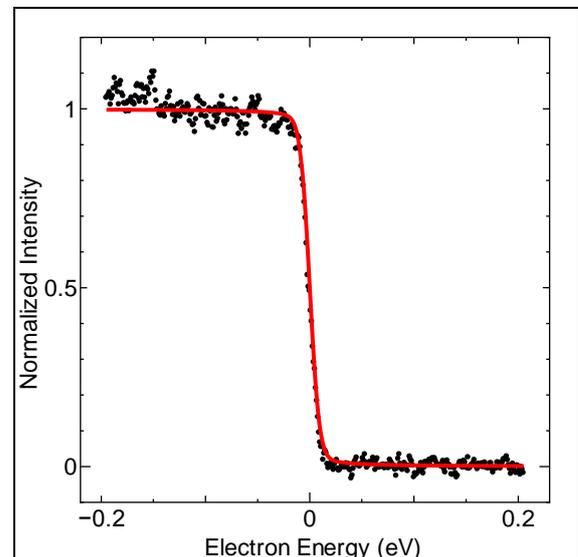
解析は、フェルミエネルギー近傍の光電子スペクトルに、装置関数や試料状態によるエネルギー広がりを含むエネルギー分解能を半値全幅にもつガウス関数とローレンツ関数を線形結合された関数を畳み込み積分したFD分布関数をフィッティングした。

4. 実験結果と考察

図1に室温および液体ヘリウム冷却温度において測定した結果の規格化した光電子スペクトルとその光電子スペクトルにフィッティングした結果の関数を示す。求められた熱力学温度は、試料ホルダーに設置されたセンサー温度の305Kおよび11Kに対し、室温では20K近く低く、液体ヘリウム温度では20K近く高い数値をなした。



(a) 室温 (305K)



(b) 液体ヘリウム冷却温度 (11K)

図1. 室温および液体ヘリウム冷却温度における規格化した光電子スペクトルとフィッティングの結果

両温度領域で、最小二乗法によるフィッティングがそれぞれ1つの極小を示し、熱力学温度として1つの値が求まったことは、熱力学温度を決める方法として可能性があることを示す。しかし、前回

の液体窒素温度領域でセンサー温度との差がほとんどなかったのに対し、今回の2つの温度領域で大きな差が生じたことで、更なる改良が必要であることが分かった。以前のフェルミ・ディラック分布関数の数学的議論では、低温ほどスペクトル測定に高いエネルギー分解能を必要とし、高温ほど高い測定感度を必要とする考察を得ている[1]。そこでは、液体窒素冷却温度近傍の100K前後がフィッティングによる熱力学温度決定が最も適当な温度領域であることを示した。この方法による熱力学温度測定範囲を広げていくためには、エネルギー分解能によるスペクトルのエネルギー広がりを表す関数をより厳密に評価する必要がある。現在、フーリエ変換を用いて、熱力学温度を仮定してエネルギー分解能によるスペクトルのエネルギー広がり関数を評価する解析を行っている。

5. 今後の課題

熱力学温度決定のためにこれまで用いた関数は、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ガウス関数とローレンツ関数を線形結合された関数を畳み込み積分したFD分布関数である。液体窒素冷却温度領域では、この関数を用いてセンサー温度とほぼ同等の熱力学温度を決定することができたが、室温および液体ヘリウム冷却温度領域ではセンサー温度との差が非常に大きい結果となった。仮定したエネルギー分解能によるスペクトルのエネルギー広がりにはガウス関数、ローレンツ関数ともに対称関数である。エネルギー広がりには非対称成分があることが考えられる。これを評価するためには、エネルギー広がりを示す関数そのものを測定スペクトルから評価する必要がある。測定スペクトルとセンサー温度のフェルミ・ディラック分布関数を用いてフーリエ変換を行うことで、エネルギー広がり関数を解析することが今後の課題である。

6. 参考文献

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

[2] 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)

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。(2015年度実施課題は2017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：2017年 3月)