

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05004

研究課題名（和文）高速光電子分光による熱力学温度測定

研究課題名（英文）Measurement of Thermodynamic Temperature by High-speed Photoelectron Spectroscopy

研究代表者

木下 郁雄（Kinoshita, Ikuo）

横浜市立大学・理学部・准教授

研究者番号：60275021

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：固体内の電子のエネルギー分布はフェルミ・ディラック分布という統計力学における分布で支配されている。光電子分光測定による電子のエネルギー分布を測定し、フェルミ・ディラック分布関数をフィッティングすることで熱力学温度を計測する技術を光電子温度計と呼ぶ。本研究では、熱力学温度計測に特化した新規な電子エネルギー分析器の開発と光電子スペクトルから熱力学温度を決定する際に重要となるスペクトルのブロードニング関数の導出を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の“光電子温度計”は、表面数原子層のみから放出される電子を検出するため、表面局在原子の温度センシング技術として、既存の温度センサでは困難とされる薄膜・ナノ表面での熱現象の解析を可能とする。また、目盛り校正の不要な絶対温度計測技術（一次温度計）となる。さらに、熱輻射を利用する赤外放射温度計が-30℃付近を実用上の測定下限としているのに対し、極低温域を含むより広範囲の非接触温度測定が可能である。そして、他の温度計測のように一つの測定値（電気抵抗値など）から温度値を決定するのではなく、スペクトルを構成する多数のデータ群から一つの温度値を決定するため、温度精度の向上に極めて優位である。

研究成果の概要（英文）：The energy distribution of electrons in a solid is governed by the Fermi-Dirac distribution in statistical mechanics. The technique of measuring thermodynamic temperature by measuring the electron energy distribution by photoelectron spectroscopy and fitting the Fermi-Dirac distribution function is called a photoelectron thermometer. In this study, we developed a new electron energy analyzer specialized for thermodynamic temperature measurement and derived a broadening function of the spectrum, which is important in determining thermodynamic temperature from photoelectron spectra.

研究分野：表面電子物性

キーワード：熱力学温度 光電子分光 フェルミ・ディラック分布 光電子温度計 光電子スペクトル ブロードニング関数

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

フェルミ・ディラック(FD)分布は固体内の電子のエネルギー分布を支配する。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、FD 分布関数をフィッティングすることにより、金属表面の熱力学温度を一意に決定することが可能である。光電子分光法による温度測定の先行研究は、極少数であるが報告されている[1,2]。しかし、温度分解能は数十 K と大きく、実用的な温度精度 (1K 未満) は実現されていない。

申請者らはこれまで、温度計測技術のための初期段階的な実験として、既存の光電子分光装置を用いて、10K ~ 300K の温度範囲にある Cu(110)表面の FD 分布測定を行った[3] (図 1)。その研究成果より、光電子分光法による温度計測が 1 次温度計となるために、熱力学温度以外のエネルギー分解能等の全ての物理量を 1 つのスペクトルから決定しなければならないことを提示した。また、申請者らは電子エネルギースペクトルから

1K 以下の精度で熱力学温度を測定するために必要な光電子スペクトル測定のエネルギー分解能と電子検出感度を理論的に評価した[4]。25K-300K の温度範囲で 1K の温度精度を実現するには、2meV 以下のエネルギー分解能と 1000 程度の S/N 比が必要であり、さらに低温側ではより高いエネルギー分解能、高温側ではより高い S/N 比が必要であることを報告した。つまり、光電子スペクトルによる熱力学温度測定技術を確立するためには、1meV 以下の極めて高いエネルギー分解能をもち、かつ高感度の電子エネルギー分析器の開発が不可欠である。さらに、既存装置では、FD 分布関数によるフィッティングに必要なエネルギー範囲の光電子スペクトルの 1 つを測定するためには、20 分程度の時間を要する。実用温度計測のためには、1meV 以下の高エネルギー分解能を持ち、同時に 1s 以下の時間分解を可能とする新たな光電子スペクトル測定技術を確立することが課題となる。

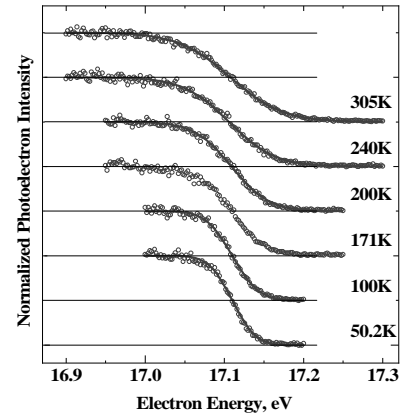


図 1. 様々な温度における光電子スペクトル

### 2. 研究の目的

本研究の“光電子温度計”は、紫外光電子分光の原理から表面数原子層のみから放出される電子を検出するため、表面局在原子の温度センシング技術として、既存の温度センサでは困難とされる薄膜・ナノ表面での熱現象の解析を可能とする。また、FD 分布は物質の熱力学温度だけに依存し、個々の材料物性に依存しないことから、目盛り校正の不要な絶対温度計測技術 (一次温度計) となる。このことは、光電子温度計が超高真空を用いた表面分析装置等に利用される熱電対や抵抗センサ等の実用温度計の校正の新たな参照温度計として利用可能なことを意味する。さらに、熱輻射を利用する赤外放射温度計が 30 付近を実用上の測定下限としているのに対し、光電子放出は原理的に温度値に対する制約がないため、極低温域を含むより広範囲の非接触温度測定が可能である。そして、他の温度計測のように一つの測定値 (電気抵抗値など) から温度値を決定するのではなく、スペクトルを構成する多数のデータ群から一つの温度値を決定するため、温度精度の向上に極めて優位である。

本研究は、固体中の電子エネルギー分布を原理とし、10-1000K の温度測定の不確かさ 1K 以下をもつ新規な熱力学温度計、すなわち“光電子温度計”を開発することを目標とする。そのために、1meV 以下の高いエネルギー分解能を有し、かつ、1 秒程度の時間分解能で高速スペクトル測定が可能な新たな電子分光技術を提案し、その実現可能性を実験で証明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 新規エネルギー分析器の開発

既存の同心半球型エネルギー分析器は、同心半球電極間の静電場から受ける力で円軌道を描く電子軌道の運動エネルギーの違いによる分散を利用してエネルギー分析する。入射用と出射用のスリットを設け、スリットを通過するためのエネルギーを固定し、通過した電子を計数測定する。スペクトル測定のためには、入射用静電レンズを制御し、静電レンズ電極の電圧を変えて測定する電子エネルギーを走査する。測定対象エネルギー以外の電子を検出しないため、高感度化が難しく、測定時間の短縮も難しい。

本研究において開発する電子エネルギー分析器 (図 2) の最大の特徴は、出射スリットを設けず、エネルギーの違う電子を空間的に分散させ出射させる点である。電子飛行軌道の分散を位置検出しかつ計数測定する。エネルギー分解能は、デバイスの空間分解能 (< 100 μm) で決まる。半球電極で十分な分散係数が得られれば、1 meV 以下のエネルギー分解能の実現が可能であることがこれまでの計算シミュレーションにおいて見込まれている。本研究目的の FD 電子分布の測定では、光電子スペクトルのエネルギー幅が 500meV 程度であり、通常の物性研究のための光電子分光測定に比較して限定的なエネルギー範囲となる。そのため、スペクトル測定に電位を走査する必要がない。分散位置の計数測定により一度に必要なエネルギー範囲のスペクトル

を測定することができる。対象表面から放出された異なるエネルギーの電子群を一度に全て検出器に取り込むことができるため、高感度であり、かつ、既存にない高速なスペクトル測定が可能である。高速なスペクトル測定は、熱力学温度の迅速な計測を可能にする。さらに、固体の相転移といった時間スケールにおいて十分な時間分解能が得られれば、過渡過程での熱力学温度計測が可能となる。

本研究で開発する新規エネルギー分析器のエネルギー分解能の大きく左右するのが、試料から半球電極に電子を導くための入射用静電レンズである。通常の静電レンズは特定のエネルギーの電子を収束させる（色収差をもつ）。本装置では測定するスペクトルのエネルギー領域において、電極電圧を変化させずに同じレンズ系ですべての電子をスリットに収束させ位置検出ユニットで検出する必要がある。そのためには、色収差のないレンズ系が不可欠である。そこで、本研究では、四重極子型静電レンズの導入を検討した。

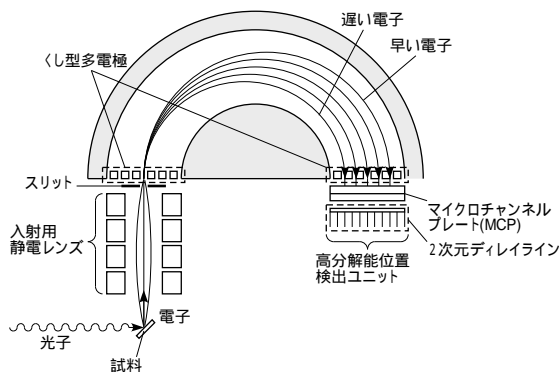


図2. 高感度高エネルギー分解高速電子エネルギー分析器の概念図

### 3.2 光電子スペクトルにおけるブロードニング関数の導出

熱平衡状態における電子状態が占有される確率は熱力学温度  $T$  を変数としてもつフェルミ・ディラック (FD) 分布により記述される；

$$FD(\varepsilon, T) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(\varepsilon - E_F)}{k_B T}\right] + 1} \quad (1)$$

ここで  $k_B$  はボルツマン定数であり、 $E_F$  はフェルミエネルギーである。

本研究の対象としているフェルミ準位近傍の光電子スペクトル  $I_{sp}$  は状態密度 (DOS) で規格化することで、FD 分布とスペクトルの広がりを示すブロードニング関数  $BR$  の畳み込み積分と見なせる；

$$\frac{I_{sp}(E; T, \Delta E)}{DOS(E)} = \int FD(\varepsilon, T) \cdot BR(E - \varepsilon, \Delta E) d\varepsilon \quad (2)$$

この光電子スペクトルのブロードニング関数は装置関数だけでなく、試料表面の状態などに依存するスペクトルの広がりも含んでいるため、そのブロードニング関数は明らかでない。しかしフェルミ準位近傍の階段状のスペクトルを形成しているのは主に FD 分布である。つまり FD 分布の熱力学温度  $T$  が決まれば、その光電子スペクトルのブロードニング関数を評価することができると考えられる。そのためスペクトルの真のブロードニング関数を明らかにするのに、フェルミ準位近傍の光電子スペクトルは非常に都合が良い。光電子スペクトルのブロードニング関数の形状を決定することが出来れば、光電子温度計による広範囲の温度領域での熱力学温度計測や温度決定精度の向上が期待できる。本研究では光電子温度計での熱力学温度測定の改良のために、光電子スペクトルのブロードニング関数を測定されたスペクトルから直接導出し、明らかにする研究を行った。

## 4. 研究成果

### 4.1 新規エネルギー分析器の開発

四重極子型静電レンズは電子束に対して収束と発散の両方の機能を持つ。四重極子型静電レンズは中心軸の  $z$  軸に対して、直交する  $x$  軸上と  $y$  軸上にそれぞれ2つの電極ロッドを持つ。図3のように、一段目の四重極子レンズでは  $x$  軸電極ロッドに負電圧、 $y$  軸電極ロッドには正電圧をかける。二段目の四重極子レンズでは、 $x$  軸電極ロッドに正電圧、 $y$  軸電極ロッドには負電圧をかけ、三段目の四重極子では再び  $x$  軸電極ロッドに負電圧、 $y$  軸電極ロッドには正電圧をかける。このような電圧をかけることで、 $zx$  面内では、電子束は収束、発散、収束によって結像し、 $zy$  面内では発散、収束、発散によって結像する。この原理に基づき、計算機シミュレーションを行い、色収差がゼロに近づけるための電極形状、電極電圧の設計を行った。

三段の四重極子静電レンズでは、発散の回数が一段分少ない面内では非常に小さい結像が得られる。他方、発散の回数が一段分多い面内では結像を小さくすることができない。半球型エネルギー分析器に組み込む静電レンズを考えた場合、半球電極間の電子束分散面 ( $x$  軸方向) では、入射電子束を十分に小さく結像させる必要があるが、分散面に直交する面 ( $y$  軸方向) では、入

射電子束を結像させる必要がない。そこで、本研究では、三段四重極子静電レンズを採用した(図4)。以下、最適化された三段四重極子静電レンズのシミュレーション結果を示す。

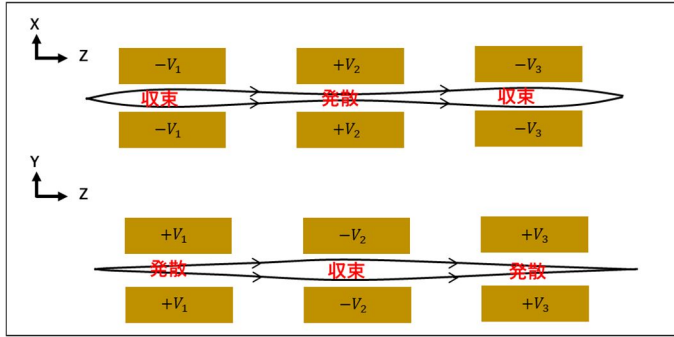


図3 . 三段四重極子レンズによるzx面内とzy面内における電子束の収束と発散の様子

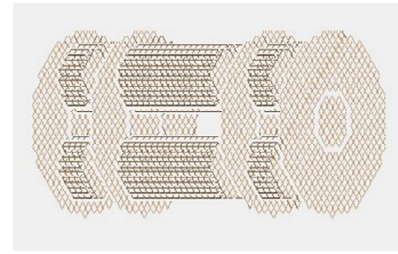


図4 . 三段四重極子型静電レンズ  
ロッド電極長一段目：二段目：三段目 = 20 mm : 80 mm : 20 mm

従来型の円筒型静電レンズでは、運動エネルギー $E_k = 10.0$  eVの電子束に対し結像を得るよう最適化したレンズの組み合わせでは、運動エネルギーが離れるにつれ、電子束が大きくなる(色収差)。図5の三段四重極子静電レンズのシミュレーション結果では、y軸方向には色収差があるものの、x軸方向では色収差が非常に小さくなった様子がわかる。エネルギー幅 $\pm 200$  meVに対し、x軸方向の像の大きさを $50 \mu\text{m}$ 程度に抑えることができた。今回、三段レンズの長さを20 mm、80 mm、20 mmとしたが、長さの比を変えることで、更なる改良が期待できる。三段四重極子静電レンズを本研究の新規電子エネルギー分析器に導入することで、非常に高いエネルギー分解能が期待できる。

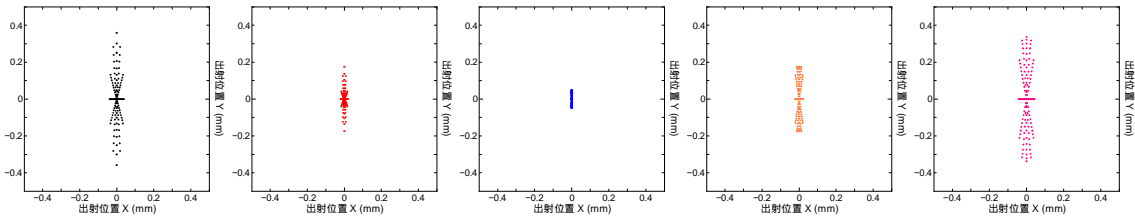


図5 . 四極子型静電レンズを通過後の電子の出射位置のシミュレーション結果。左図から順番に、電子の運動エネルギー $E_k = 9.8, 9.9, 10.0, 10.1, 10.2$  eVとした場合の結果。

#### 4.2 光電子スペクトルにおけるブロードニング関数の導出

光電子スペクトルからブロードニング関数を直接導出するために畳み込み積分とフーリエ変換のよく知られている関係(畳み込みの定理)を利用した。2つ関数 $f_1$ と $f_2$ の畳み込み積分 $f_1 * f_2$ のフーリエ変換 $F$ はそれぞれの関数の変換後の単純な積と等しく以下のように表される。

$$F(f_1 * f_2) = F(f_1) \cdot F(f_2) \quad (3)$$

と表される。式(3)の両辺を関数 $f_1$ のフーリエ変換 $F(f_1)$ で割り算し、その値を逆変換することにより、合成関数から一方の関数を導出できる。

$$f_2(t) = F^{-1}[F[f_2(t)]] = F^{-1}\left[\frac{F[(f_1 * f_2)(t)]}{F[f_1(t)]}\right] \quad (4)$$

この関係を光電子スペクトルに適用する。フェルミ準位近傍のDOSで規格化した光電子スペクトル $I_{sp}(E)$ はFD分布関数 $f(\epsilon, T)$ とブロードニング関数 $BR$ との畳み込み積分と見なすことができる(式(1))。光電子スペクトルのフーリエ変換はフーリエ変換後のFD分布関数 $f(\epsilon, T)$ とブロードニング関数 $BR$ の単純な積になる。つまり両辺をFD分布関数のフーリエ変換 $F[f(\epsilon, T)]$ で割り算した値を逆フーリエ変換することで理論上ブロードニング関数 $BR$ を導出することが可能であると考えた。

$$BR(E) = F^{-1} \left[ F \left[ BR(E) \right] \right] = F^{-1} \left[ \frac{F \left[ I_{sp}(E) \right]}{F \left[ FD(\varepsilon, T = T_R) \right]} \right] \quad (5)$$

ここで、分母の FD 分布関数  $FD(\varepsilon, T)$  の熱力学温度  $T$  は光電子分光測定時に別のセンサーで測定した温度  $T_R$  を用いた。

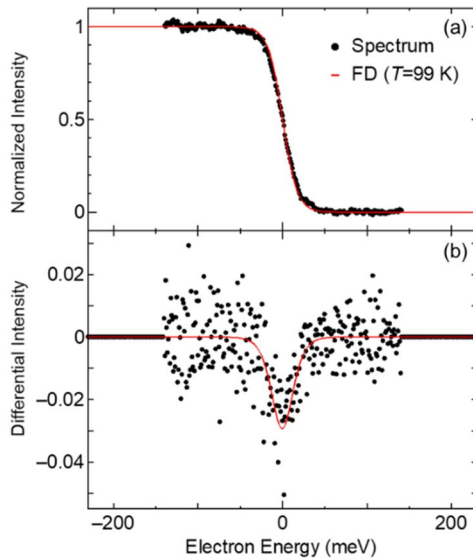


図6 . 光電子スペクトルとその微分光電子スペクトル。(a) : (黒)光電子スペクトル、(赤)  $T = 99$  K の FD 分布関数 (b) : (黒)微分した光電子スペクトル、(赤)微分した FD 分布関数。

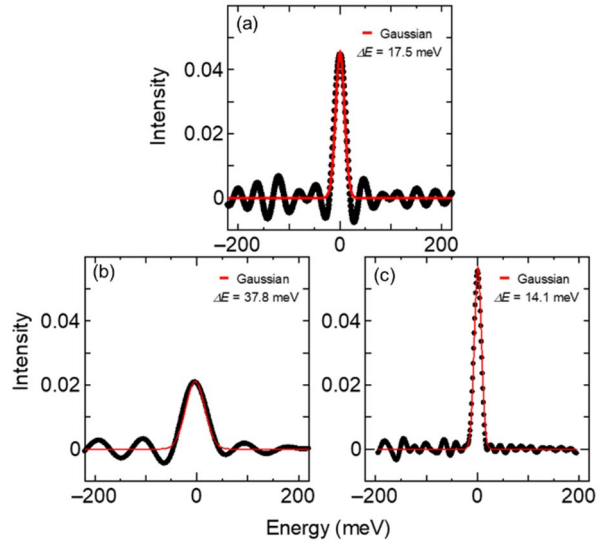


図7 (a)液体窒素冷却温度で測定した光電子スペクトルから導出したブロードニング関数。(b)室温で測定した光電子スペクトルから導出したブロードニング関数。(c)液体ヘリウム冷却温度で測定した光電子スペクトルから導出したブロードニング関数。赤線はそれぞれガウス関数による Fitting 結果を示している。

本研究には Au(110)の単結晶の  $\Gamma-K$  方向の光電子スペクトルを使用した。試料は液体窒素により冷却され、光電子分光測定中は温度を一定に保った。試料ホルダーに取り付けたシリコンダイオードセンサー温度  $T_R$  は  $98.5 \pm 0.5$  K であった。図 6 (a)に  $\Gamma-K$  のバンド計算から求めた DOS で規格化した光電子スペクトルと  $T = 99$  K の FD 分布関数、図 6 (b)にそれらを微分したものを示す。畳み込みの関係は連続的な周期データである必要がある。光電子スペクトルを微分し、両端を 0 で補完することで、連続的な周期データとした。微分した光電子スペクトルのフーリエ変換を、微分した FD 分布関数のフーリエ変換で割り算し、逆フーリエ変換することによりブロードニングの導出を試みた。しかし、激しく振動してしまい関数形は見えなかった。これは光電子スペクトルのフーリエ変換がノイズにより 0 に収束しないために発散してしまうからである。電子スペクトルをフーリエ変換し、ノイズ成分と考えられる高次数成分を 0 に置換することによってノイズ除去を行った。

図 7 に様々な温度領域で測定した光電子スペクトルから導出したブロードニング関数を示す。導出したブロードニング関数はガウス分布のような形状をしており、標準偏差  $\sigma = \Delta E / 2$ 、もつガウス関数で fitting したところ、その幅は  $\Delta E = 17.5$  meV であった。室温、液体ヘリウム冷却温度下で測定された光電子スペクトルでも同様にブロードニング関数の導出を行った。2 つの温度領域においてもブロードニング関数を導出することができた。全ての温度領域でガウス分布の形状を得た。それぞれの関数の幅はそれぞれ  $\Delta E = 14.1$  meV、 $\Delta E = 37.8$  meV であった。ブロードニング関数の幅は温度領域の上昇に伴い大きくなることが分かった。これは、熱的散乱によるエネルギー分解能が増加しているためだと考えられる。

本研究の結果から光電子スペクトルのブロードを支配しているのはガウス分布と考えられる。つまり光電子スペクトルから熱力学温度を決定する際には、FD 分布関数にガウス関数のみを畳み込み積分した関数によりフィッティングを行うことが望ましいと考えられる。

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

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

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

[4] I. Kinoshita and J. Ishii, Int. J. Thermophys. 32, 1387 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikuo Kinoshita, Chiharu Tsukada, Kohei Ouchi, Eiichi Kobayashi, and Juntaro Ishii	4. 巻 56
2. 論文標題 A method for atomic-level noncontact thermometry with electron energy distribution	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 048004-1-3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.7567/JJAP.56.048004">https://doi.org/10.7567/JJAP.56.048004</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Ikuo Kinoshita
2. 発表標題 Investigation of broadening function in photoelectron spectrum to determine thermodynamic temperature
3. 学会等名 Tempmeko2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田智就、木下郁雄、石井純太郎
2. 発表標題 電子エネルギースペクトルを用いた熱力学温度計測
3. 学会等名 第38回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ikuo Kinoshita
2. 発表標題 An advanced spectral fitting approach for photoelectron thermometry
3. 学会等名 TEMPMEKO2016（国際学会）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Ikuo Kinoshita
2. 発表標題 A surface sensitive probe of thermodynamic temperature based on photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 The 11th asian thermophysical properties conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	石井 順太郎  (Ishii Juntaro)  (90356428)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・部門長    (82626)	