

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22160

研究課題名（和文）準大気圧で伝導帯を精密測定する低エネルギー逆光電子分光法の開発

研究課題名（英文）low-energy inverse photoelectron spectrometer for precise analysis of the conduction bands of materials at near ambient pressure conditions

研究代表者

吉田 弘幸 (Yoshida, Hiroyuki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00283664

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：半導体の特性は、電子の流れる空準位と正孔の流れる価電子準位で決定づけられる。これまで、これらの電子準位は超高真空中での電子分光法で測定されてきた。近年、デバイスの実際の動作条件に近い準大気圧での測定ニーズが高まっている。本研究の成果は、最も研究の遅れている空準位の準大気圧下での測定を実現するものである。ベースとなる手法は、代表者が開発してきた低エネルギー逆光電子分光法であり、低速電子を試料に照射し、この電子が空準位に緩和する際の微弱光を高感度検出する。低速電子は高真空でないで生成できないことから、差動排気槽を導入し準大気圧での測定を実現する。現在真空槽の製作を終え装置開発の最終段階にある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代表者が2012年に開発した低エネルギー逆光電子分光法は、近年発達してきた有機半導体や有機・無機ペロブスカイト材料など機能性材料の空準位を電子線照射による試料損傷なく精密に測定することを可能にし、現在では世界で電子状態の基礎研究や、有機太陽電池や燃料電池などのエネルギー関連の応用研究に利用されている。本研究の成果は、超高真空でしか測定できなかったこの手法を発展させ、準大気圧で測定可能にするものである。実際のデバイスの使用状況に近い状態での試料の観測やそもそも真空では不安定な蒸気圧の高い試料などの測定が可能になるなど、測定可能な試料の種類や状態を飛躍的に拡大することができる。

研究成果の概要（英文）：The energy level of a material governs its photoelectric properties and reactivity. In semiconductors, the unoccupied and valence levels through which electrons and holes transport occur, respectively, determine semiconductor properties. These electron energy levels have been measured by electron spectroscopy in an ultrahigh vacuum. This study realizes the near-ambient pressure measurement of the unoccupied levels, which is the most lagging research area. The method is based on low-energy inverse photoelectron spectroscopy, which was developed by the principal investigator, in which low-energy electrons are irradiated onto a sample, and the light emitted owing to the relaxation of these electrons to the unoccupied level is detected. Since low-energy electrons can only be produced in a high vacuum, differential pumping chambers have been inserted between the electron source and the sample to realize the measurements at near-ambient pressure.

研究分野：物性科学、逆光電子分光

キーワード：準大気圧電子分光 低エネルギー逆光電子分光 オペランド測定 伝導帯

## 1. 研究開始当初の背景

これまで、表面科学の研究は超高真空下での観測が必須であった。しかし、近年では触媒や燃料電池の開発研究において実際の動作条件である大気圧に近い条件(準大気圧)での測定へのニーズが急速に高まっている。電子物性や化学反応性に直接かわるのは、価電子帯や伝導帯などのフェルミ準位付近の電子状態である。価電子帯については大気下での電子収量分光法(PYS)や準大気圧での紫外光電子分光(UPS)を実施した事例はあるが、伝導帯を評価する逆光電子分光(IPES)の事例は皆無であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、代表者が開発した低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)に基づいて、準大気圧から高真空で伝導帯を精密測定する装置を開発する。これによって世界初の準大気圧での伝導帯測定を目指す。最終的には、常温での水の蒸気圧である  $10^3$  Pa で伝導帯を測定できる装置を目指す。

## 3. 研究の方法

LEIPS では、図 1 に示すように、試料に電子線を照射し、この電子が伝導帯(空準位、LUMO 準位とも呼ぶ)に緩和する際の光を検出する。照射下電子のエネルギー  $E_k$  と光のエネルギー  $h\nu$  の差から伝導帯のエネルギー  $E_B$  を計測する。このことから、LEIPS 装置は、

- (1) 試料に電子を照射する電子源
- (2) 試料から発生する微弱光の検出機構

からなる。検出する光の波長は、200 nm ~ 400 nm の近紫外・可視光であるため、準大気圧でそのまま利用することができる。このようなことから、本装置の開発では、(1)の電子源の開発が中心課題となる。電子源は、高真空でなければ動作しないことから、準大気圧下の試料との間に差動排気室を入れる。この差動排気室を効率よく電子を通すためのトランスファーレンズの開発が必要である。

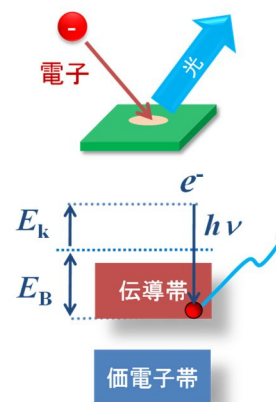


図 1 : LEIPS の原理

## 4. 研究成果

### (1) 電子源の開発

従来の LEIPS や IPES の電子源では、電子エネルギーの熱広がりを抑えるため、カソードに比較的低温(1100-1300 K)で動作する酸化バリウム(BaO)が使われてきた。BaO は仕事関数が低いことから電子の放出特性が高い一方で、反応性が高いため超高真空でないと動作しない。このことから、本研究では、高真空でも安定に動作するタングステンカソードを選択した。タングステンカソードは、2700 K で動作するため、電子線の運動エネルギーの熱広がりで分解能が低下する。また、強い可視光を発生するため、LEIPS の微弱光検出を妨害する。このようなことから、静電半球型エネルギー分析器(図 2)を用いて、電子エネルギーを単色化するとともにカソードからの光を遮光した。市販の Comstock 社 AC-901 を用いて、電極表面にコロイダルカーボンを塗布するなどの調整をした結果、10 eV のエネルギーの電子線で  $0.8 \mu\text{A}$  をとり出すことに成功した。

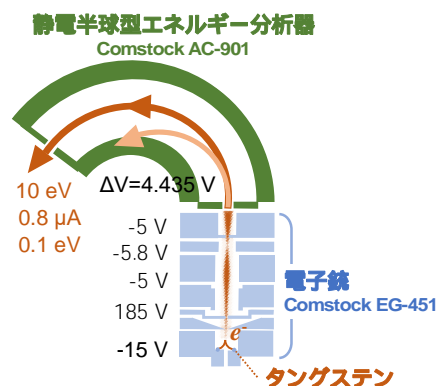


図 2 : 電子源の模式図

## (2) 差動排気の設計

電子源は、約  $10^{-4}$  Pa の高真空でないとう動作しない。 $10^3$  Pa で試料測定するため、差動排気室を導入する。図 3 のような直径 1 mm のオリフィスで隔てられた 2 段の差動排気室を導入し、それぞれの真空槽を 50 L/s の真空ポンプで排気することで、この圧力差を実現できることが分かった。なお、第一段のオリフィスは、先端が円錐状のスキマーとし、試料表面との距離を 1 mm 程度に近づけることで、残留ガスによる電子の散乱と減衰を防ぐ。

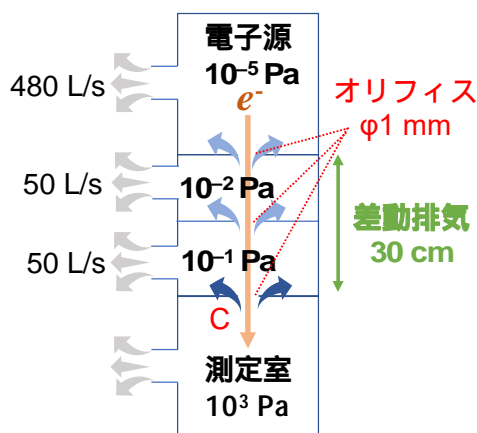


図 3 : 差動排気の設計

## (3) トランスファーレンズの設計

差動排気室は、ポンプの大きさを考慮すると長さが 30 cm になってしまう。電子線を散乱せずに試料まで輸送し、試料面に収束するためトランスファーレンズを導入する(図 4)。電場計算ソフト SIMION8.1 により電子軌道追跡を行いレンズへの印加電圧を決定した。

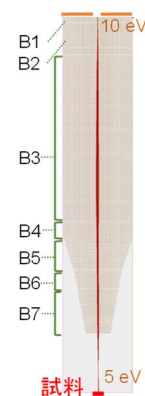


図 4 : トランスファーレンズ

## (4) 集光と光検出器

試料で発生した光の捕集は、従来は石英レンズを用いていた[3]。電子線の強度が気体によって減衰すること、スキマーとの干渉を避けるため本研究では回転楕円ミラーを使用する。楕円ミラーの第 1 焦点に試料、第 2 焦点に光電子増倍管の光電面を配置する。光検出に用いる誘電多層膜フィルタは、光干渉効果を用いて波長選択することから、角度  $\pm 5$  度以内で光を入射する必要がある。これらを考慮して、光軌道計算を行い、楕円ミラーの最適化を行った。この結果、試料面での電子線の径 1 mm 程が検出器位置で径 7 mm に広がること、捕集立体角は 0.5 sr と見積もられた。試料から光が全角度に均等に放出すると仮定すると捕集効率は 25% となる。光電子増倍管には、現在使用している浜松ホトニクス R585 (光電面 5 mm  $\times$  8 mm) より光電面が 2.5 倍大きい R7207 (10 mm  $\times$  10 mm) を使用し、効率よく光検出する。

## (5) 真空槽

以上のコンポーネントを取り込み、さらに試料の導入や真空蒸着法による薄膜調製がおこなえるような真空槽を設計製作した。低速電子線は地磁気により曲げられることから、真空槽内の磁場を地磁気の 1/100 程度まで低減させるように、主な真空槽は磁気シールド材料(ミューメタル)で作製した。ガスを導入することを考慮し、真空ポンプにはターボ分子ポンプを採用した。

以上のようにして設計・製作している装置の概略を図5に示す。全く新しい装置の開発であることから開発計画が見通しにくいことに加え、新型コロナウイルス感染症や製作依頼を予定していた業者が倒産するなど不測の事態により、製作が大きく遅れた。現在、真空槽の製作を終え、最終段階となる電子源と差動排気の開発を進めている。

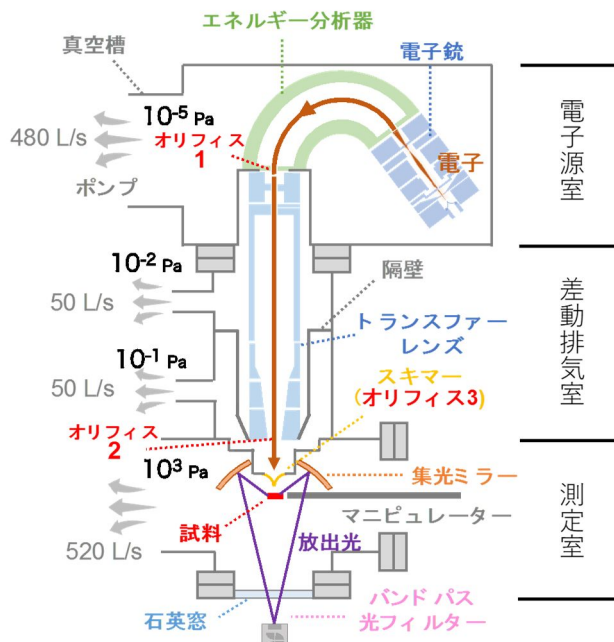


図 5：装置の概略

#### 参考文献

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).
- [2] H. Ibach, *et. al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 033903 (2017).
- [3] H. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 016101 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ibach Harald, Tautz F. Stefan, Bocquet Francois C.	4. 巻 94
2. 論文標題 A novel high-current, high-resolution, low-kinetic-energy electron source for inverse photoemission spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 43908
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0138512	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 該当する

1. 著者名 Kubo Mihiro, Yoshida Hiroyuki	4. 巻 108
2. 論文標題 Electron affinities of small-molecule organic semiconductors: Comparison among cyclic voltammetry, conventional inverse photoelectron spectroscopy, and low-energy inverse photoelectron spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 106551 ~ 106551
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2022.106551	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21件（うち招待講演 7件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 久保美潤, 吉田弘幸
2. 発表標題 サイクリック・ボルタンメトリーと低エネルギー逆光電子分光により測定した低分子有機半導体の電子親和力の関係
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保美潤, 吉田弘幸
2. 発表標題 準大気圧低エネルギー逆光電子分光装置の設計
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保美潤, 吉田弘幸
2. 発表標題 準大気圧低エネルギー逆光電子分光装置の開発
3. 学会等名 第16回有機デバイス・物性院生研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田弘幸
2. 発表標題 低エネルギー逆光電子分光法による有機半導体の評価とその応用
3. 学会等名 応用物理学会関西支部2019年度第3回講演会（招待講演）
4. 発表年 2020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
研究協力者	久保 美潤  (Kubo Mihiro)	千葉大学          (12501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	ユーリッヒ研究所		