

# 博士論文概要

## 論文題目

改良型大気中光電子収量分光装置を用いた  
表面分析に関する研究

Study on surface analysis using improved  
photoemission yield spectrometer in air

申請者

山下	大輔
Daisuke	YAMASHITA

2015年5月

様々な機能を持つ物質の性質を理解する上で、それらの電子状態を知ることは非常に重要である。固体表面の電子状態の分析法としては、X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)、紫外線光電子分光(Ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS)、あるいはオージェ電子分光(Auger electron spectroscopy: AES)などが広く用いられ、すべて現在では欠くことのできない技術となっている。しかしながら、これらの分析は、超高真空下にて行われるものであり、対象試料が超高真空への導入に耐えられる試料に限定されてしまう。大気中で使用される工業用材料については、大気中での電子状態測定が望まれ、実際の反応が起こったり、触媒が機能したりする雰囲気中、時々刻々と変化する表面のその場分析を行うことが理想的である。XPSやUPSは光電子放出を利用した分析法であるが、類似した手法の一つに、試料にエネルギーを変えながら紫外線を照射し、放出される光電子数を測定する光電子収量分光法(Photoemission Yield Spectroscopy: PYS)がある。この方法は、価電子帯上端近傍の電子状態に敏感な手法であるが、検出器の制約のため、従来は超高真空下で行われる方法であった。1981年に、大気中で電子計数が可能な装置(オープンカウンター)の発明によって、大気中でもPYS測定が可能となった。現在では、この大気中でのPYS測定法は大気中光電子収量分光法(Photoemission Yield Spectroscopy in Air: PYSA)と呼ばれている。非真空下でも高分解能の電子状態測定が行えるようになり、商品化されたPYSA装置は工業用材料の電子状態測定に広く利用され、特に、有機エレクトロニクス分野で広く用いられている。そのような分野において新規材料の研究・開発が盛んになると、よりイオン化ポテンシャルの大きな物質に対応するために、測定範囲の高エネルギー域への拡張が望まれるようになった。また、PYSA装置は大気中で時々刻々と変化する表面の電子状態をその場で観察できる装置であるが、測定中の試料の温度や湿度などの制御により、より実用環境の再現が可能となる。

本論文は、上記の要求に対するPYSA装置の改良として行った、1) 測定範囲の高エネルギー域への拡張、2) 試料環境(温度・湿度)の制御、ならびにその改良型PYSA装置を用いた表面分析に関する研究をまとめたものであり、全5章で構成される。以下にその概要を記す。

第1章「緒言」では、本研究の背景ならびに概要を述べた。まず表面分析におけるPYSAの位置付けについて述べ、従来のPYSA装置に求められる改良点を示した。それを基にして、本研究をPYSA装置の改良と表面分析への応用に関する研究と位置付け、目的を整理した。

第2章「大気中光電子収量分光法」では、PYSA法の原理ならびに装置構成について述べた。まず、PYSA装置を用いた測定結果から光電子放出のしきい値( $E_{PET}$ )、状態密度、表面皮膜の膜厚を求める方法とその原理をまとめた。さらに、大気中で電子計数が可能な装置であるオープンカウンターの構成と測定原理を説明した。また、現在までに解明されているオープンカウンターの光電子計数機構

と、それをもとに見積もられる検出器の不感時間特性について述べた。

第3章「測定可能範囲の高エネルギー域への拡張」では、PYSA装置の測定範囲を高エネルギー域へと拡張するために作製した窒素置換型光学系と、それを用いたPYSAについて記述した。既存のPYSA装置では、大気中の酸素による照射光の吸収のため、測定範囲の上限は6.2eVであった。照射光の酸素による吸収を抑えるために、光路中の酸素をできる限り少なくするような窒素置換型光学系を作製して測定範囲の拡張を行った。窒素置換によって6.2 eV以上の照射光の吸収が軽減され、6.2 eV以上の高エネルギー領域でも照射可能となり、PYSA装置の光源として測定範囲の上限を7.0eVまで広げることができた。この窒素置換型光学系を用いて、従来のPYSA装置では測定ができなかった3種類の実験を行った。

まず1つ目の例として、Hexaphenylcyclotrisiloxaneの $E_{PET}$ の見積もり、フタロシアニンの電子状態解析を行った。この実験により、Hexaphenylcyclotrisiloxaneのイオン化ポテンシャルは6.49eVと見積もられ、従来型の測定範囲の上限よりも大きな値であり、この改良により、従来型の光学系では不可能であった物質のイオン化ポテンシャルの見積もりが可能となった。また、フタロシアニンの電子状態解析では、中心がH<sub>2</sub>、Fe、Ni、Cuのフタロシアニンを対象としたが、状態密度の形状はそれぞれ顕著に異なっていた。また、この違いを検討するために分子軌道計算を行い、それにより得られる状態密度がPYSAによって得られた状態密度をよく再現することも示すことができた。

次に2つ目の例として、透明導電性酸化物の1つであるSbを添加したBaSnO<sub>3</sub>の電子状態解析の結果について記した。電気伝導特性を理解する上で重要な指標となる電子状態や欠陥形成のメカニズムの詳細について、PYSA測定と第一原理計算による解析を行った。PYSA測定の結果、Sb添加によって $E_{PET}$ が低下することが確認されたが、これはSb添加によってBaSnO<sub>3</sub>の価電子帯上端に新しいバンドが形成されたことを示す結果である。また、Sb添加量が増えるとしきい値には変化がないが、そのバンドの電子の数が増加することを意味する測定結果も得られた。この結果は、電気伝導性の変化と正の相関を示す結果であり、PYSA測定の結果により電気伝導性の変化を説明することができた。一方、広く用いられている平面波基底第一原理計算を行い、その結果からも、Sb添加によってBaSnO<sub>3</sub>の価電子帯上端に新しいバンドが形成されることが示された。

3つ目の例として、希薄磁性体の1つであるMn, Fe共添加In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電子状態解析について記した。強磁性を発現する臨界温度が低いことが希薄磁性体の1つの課題とされている中、Mn, Fe共添加In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、室温で強磁性を示す。本研究では、MnやFeを添加することによる価電子帯上端近傍の変化に着目した電子状態解析を試みた。PYSA測定の結果、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に磁性元素を添加することによって $E_{PET}$ が変化することを確認した。すなわち、Mn, Fe共添加により、価電子帯上端に新たな占有準位が形成されたことを示す結果を得た。 $E_{PET}$ の値は $E_{PET}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}) <$

$E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3)$ のように、添加した元素によって異なった。分子軌道計算による解析結果からも価電子帯上端に新たな占有準位が形成されることが示され、その準位の位置により実験で得た  $E_{\text{PET}}$  の変化を説明できた。また、この分子軌道計算の結果により、新たに形成された占有準位を構成する添加元素の寄与の違いを検討した。

第4章「試料環境（温度・湿度）の制御」では、新たに開発した温度・湿度制御装置について述べた。そして、これらの装置を利用して行った、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）表面の水の脱離過程の観察、UV オゾン処理後の Sn 添加  $\text{In}_2\text{O}_3$ （Indium tin oxide：ITO）表面の観察について述べた。

$\text{TiO}_2$  は光触媒として注目されているが、その一方で表面の高い濡れ性を持つことも注目を集めている。これらはいずれの場合も、表面に吸着した水分子と  $\text{TiO}_2$  表面との相互作用に起因するものである。そこで、 $\text{TiO}_2$ （アナターゼ）粉末を乾燥雰囲気にとさらして、その表面から徐々に水分子が離脱する様子を観察したところ、 $E_{\text{PET}}$  と Yield の傾きが共に変化した。これは、乾燥雰囲気にとさらされることで吸着していた水分子の層が徐々に薄くなり、それに伴って計数される光電子数が徐々に増加したことに起因するものと考えられる。この結果をより理解するために、吸着水を加熱によって脱離させたときの観察も行ったが、乾燥雰囲気にとさらした場合と同様の傾向を示すことが確認された。また、乾燥雰囲気にとさらしたときの吸着水の膜厚の変化について、最も吸着量が多い状態の膜厚から、光電子放出量の傾きの変化が飽和したとき、すなわち観察した中では最も吸着量が少ないときの膜厚までの間の相対的な変化について議論し、乾燥雰囲気にとさらされたときの吸着水の膜厚の変化が2次反応速度式に従うことを示した。

次に、透明電極材料として最も広く用いられている ITO 表面の観察について記した。ITO の仕事関数の値がデバイスの性能に大きな影響を及ぼすので、表面処理によって仕事関数を変化させる手法が広く用いられている。その中の1つとして用いられる UV オゾン処理について、処理後の仕事関数の変化を温度と湿度を制御して観察し、これらの影響を調べることを目的とした。UV オゾン処理前に  $4.69\text{eV}$  であった ITO の仕事関数は、処理直後には  $5.22\text{eV}$  となった。その後、大気中に放置しておく、時間とともに仕事関数は低下して、処理前の値に戻った。仕事関数が戻る過程において、湿度の影響はほとんどないことが確認されたが、室温から  $95^\circ\text{C}$  までの範囲の様々な温度で保持して観察したところ、高温ほど短時間で戻ることが確認された。時間経過に伴い、どの温度においても仕事関数は指数関数的に減衰し、1次反応速度式でよく再現されることを示すことができた。

第5章「結言」では、本論文の内容を総括し、結論を述べた。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 山下 大輔 印

(2015年 4月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	“ <i>In situ</i> Measurements of work function of indium tin oxide after UV/ozone treatment”, <u>D. Yamashita</u> , A. Ishizaki, T. Yamamoto, Mater. Trans. 56 (2015) (掲載決定)
○論文	“ <i>In situ</i> Measurements of the Desorption of Water from a TiO <sub>2</sub> Surface under Dry Air by Collecting the Photoemission Yield with an Open Counter”, <u>D. Yamashita</u> , A. Ishizaki, T. Yamamoto, Anal. Sci. 30, 575 (2014)
○論文	“Electronic structure analysis of Mn- and Fe-codoped In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by photoemission yield measurements”, <u>D. Yamashita</u> , T. Yoshioka, S. Nishida, T. Yamamoto, Physica B 407, 4485 (2012)
○論文	“Electronic structure analysis of Sb-doped BaSnO <sub>3</sub> ”, <u>D. Yamashita</u> , S. Takefuji, M. Tsubomoto, T. Yamamoto, Mater. Sci. Eng. B 173, 33 (2010)
○論文	“Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials”, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, A. Ishizaki, M. Uda, J. Surf. Anal. 14, 433 (2008)
論文	“In situ X-ray analytical study on the alteration process of iron oxide layers at the railhead surface while under railway traffic”, J. Suzumura, Y. Sone, A. Ishizaki, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, M. Ishida, Wear 271, 47 (2011)
論文	“Tutankhamun's Golden Mask Investigated with XRDF”, M. Uda, S. Yoshimura, A. Ishizaki, <u>D. Yamashita</u> , Y. Sakuraba, Int. J. PIXE 17, 65 (2007)
論文	“Structure of Diamond-Like Carbon Film Deposited on Aluminum Oxide Surface with Microstructure”, Y. Hashimoto, Y. Kotani, M. Yamada, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, M. Hamagaki, Jpn. J. Appl. Phys. 46, 362 (2007)
論文	“Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry”, M. Uda, A. Ishizaki, R. Satoh, K. Okada, Y. Nakajima, <u>D. Yamashita</u> , K. Ohashi, Y. Sakuraba, A. Shimono, D. Kojima, Nucl. Instrum. Meth. B 239, 77 (2005)
論文	“Near Edge Structures of Tetraphenylporphyrins Measured by PESA and Calculated with DV-X $\alpha$ ”, Y. Nakajima, M. Hoshino, <u>D. Yamashita</u> , M. Uda, Adv. Quantum Chem. 42, 399 (2003)
論文	“Density of States of Cu with Stacking Faults”, Y. Uchida, T. Jimbo, <u>D. Yamashita</u> , M. Uda, Adv. Quantum Chem. 42, 453 (2003)
論文	“Self-absorption Correction for Mn, Fe and Cu L X-ray Spectra Based on MO Calculations”, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, H. Nakamatsu, M. Uda, Adv. Quantum Chem. 42, 419 (2003)
論文	“Evolution of KL satellite of F in CaF <sub>2</sub> ”, M. Uda, T. Yamamoto, Y. Ogyu, <u>D. Yamashita</u> , R. Perera, T. Mukoyama, X-Ray Spectrom. 32, 89 (2003)

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	““Amarna Blue” Painted on Ancient Egyptian Pottery”, M. Uda, M. Nakamura, S. Yoshimura, J. Kondo, M. Saito, Y. Shirai, S. Hasegawa, Y. Baba, K. Ikeda, Y. Ban, A. Matsuo, M. Tamada, H. Sunaga, H. Oshio, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, T. Utaka, Nucl. Instrum. Meth. B 189, 382 (2002)
論文	“Simulation of PIXE-induced XRF Spectra for Characterizing Iron-containing Compounds in Aerosol using Fe $L\alpha$ X-rays”, M. Uda, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, H. Nakamatsu, Nucl. Instrum. Meth. B 189, 39 (2002)
論文	“XANES spectra of sesqui-oxides of Al, Cr and Fe”, M. Uda, <u>D. Yamashita</u> , D. Terashi, T. Yamamoto, H. Osawa, K. Kanai, H. Nakamatsu, R. Perera, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 114-116, 819 (2001)
総説	「大気中光電子分光法を用いた有機 EL 材料の仕事関数測定」中島嘉之, <u>山下大輔</u> , 月間ディスプレイ 10, 82 (2002)
講演	「大気中光電子収量法による TiO <sub>2</sub> 系光触媒材料の表面電子状態観察」 <u>山下大輔</u> , 石崎温史, 山本知之, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013.3.27-30, 神奈川工科大)
講演	「大気中光電子収量分光法による TiO <sub>2</sub> 系光触媒材料の電子状態測定」 <u>山下大輔</u> , 石崎温史, 山本知之, 第 72 回分析化学討論会 (2012 年 5 月 19 日～20 日、鹿児島大)
講演	「低湿度環境ユニットを用いた大気中光電子収量分光による電子状態測定」 <u>山下大輔</u> , 石崎温史, 山本知之, 分析化学会第 60 年会 (2011 年 9 月 14 日～16 日、名古屋大)
講演	「Mn,Fe 添加 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の電子状態解析」 <u>山下大輔</u> , 吉岡剛志, 岡崎瑛基, 山本知之, 第 58 回応用物理学会春季学術講演会 (2011.3.24-27, 神奈川工科大)
講演	“Photoemission Yield Measurements of TiO <sub>2</sub> -porphyrin mixture in air”, <u>D. Yamashita</u> , R. Sakuhana, T. Yamamoto, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2009.10.6-10, Nara)
講演	“Electronic structure analysis of Sb-doped BaSnO <sub>3</sub> ”, <u>D. Yamashita</u> , S. Takefuji, M. Tsubomoto, T. Yamamoto, 3rd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (2009.6.16-18, Yokohama)
講演	「ポータブル X 線回折・蛍光 X 線分析装置の開発と考古学への応用」 <u>山下大輔</u> , 石崎温史, 中島嘉之, 中野信夫, 宇田応之, 第 69 回分析化学討論会 (2008 年 5 月 15 日～16 日、名古屋)
講演	“Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials”, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, A. Ishizaki, M. Uda, 4th International Symposium on Practical Surface Analysis (2007.11.25-28, Kanazawa)

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	“Ancient Chinese Bronze Mirror Investigated by Portable X-ray Diffractometer Equipped with XRF”, M. Uda, R. Satoh, A. Ishizaki, K. Okada, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, K. Ohashi, Y. Sakuraba, A. Shimono, D. Kojima, 35th International Symposium on Archeometry (2005.5.10-15, Beijing)
講演	“Painted Bricks and Cements Excavated from a Tomb in Western Han Dynasty”, M. Uda, A. Ishizaki, R. Satoh, K. Okada, <u>D. Yamashita</u> , K. Maeda, C. Wang, X. Sun, W. Pan, P. Kuo, 35th International Symposium on Archeometry (2005.5.10-15, Beijing)
講演	“X-ray spectra emitted from 3d transition elements”, <u>D. Yamashita</u> , Y. Nakajima, H. Nakamatsu, M. Uda, 3rd International Workshop on DV-X $\alpha$ (2001.7.31-8.3, RIKEN)
講演	“Satellite-free F K spectra emitted from Difluorides of Ca and Sr”, M. Uda, <u>D. Yamashita</u> , D. Terashi, H. Nakamatsu, R. Perera, Pacificchem 2000 (2000.12.14-19, Hawaii)
講演	“XANES spectra of sesqui-oxides of Al, Cr and Fe”, M. Uda, <u>D. Yamashita</u> , D. Terashi, T. Yamamoto, H. Osawa, K. Kanai, H. Nakamatsu, R. Perera, 8th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2000.8.8-12, Berkeley)
講演	“Satellite-free O K emission spectra from O-bearing Compounds”, M. Uda, <u>D. Yamashita</u> , D. Terashi, T. Yamamoto, H. Osawa, K. Kanai, R. Perera, 8th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2000.8.8-12, Berkeley)
講演	“Characterization of Fe-bearing compounds in aerosol using Fe L emission spectra”, M. Uda, <u>D. Yamashita</u> , H. Nakamatsu, 8th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2000.8.8-12, Berkeley)
特許	「光電子検出器」 宇田宥之, 中島嘉之, 山下大輔, 特許第 5 3 7 1 5 6 8 号
特許	「エックス線分析装置用支持台」 中島嘉之, 山下大輔, 石崎温史, 特許第 5 1 5 0 3 1 6 号
特許	「エックス線分析装置」 宇田宥之, 中島嘉之, 山下大輔, 石崎温史, 特許第 4 6 6 4 2 6 5 号
特許	「エックス線分析装置」 宇田宥之, 中島嘉之, 山下大輔, 石崎温史, 特許第 4 6 1 9 2 8 2 号