

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

2015 年 7 月

山下 大輔

Daisuke YAMASHITA

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

2015 年 7 月

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

山下 大輔

Daisuke YAMASHITA

目次

第1章 諸言	・・・	1
第1章の参考文献	・・・	5
第2章 大気中光電子収量分光法	・・・	12
2.1 大気中光電子収量分光法の概要	・・・	12
2.2 測定結果の解析方法	・・・	16
2.2.1 光電子放出のしきい値の解析方法	・・・	16
2.2.2 状態密度の解析方法	・・・	20
2.2.3 表面皮膜の膜厚の解析方法	・・・	22
2.3 オープンカウンターの概要	・・・	25
2.3.1 ループ状陽極オープンカウンター	・・・	25
2.3.2 二重円筒型オープンカウンター	・・・	29
2.3.3 不感時間と数え落とし補正	・・・	31
第2章の参考文献	・・・	36
第3章 測定可能範囲の高エネルギー域への拡張	・・・	37
3.1 窒素置換型照射光学系の試作と評価	・・・	37
3.2 窒素置換型光学系を用いた PYSA 測定の評価	・・・	48
3.3 有機材料の電子状態解析	・・・	50
3.4 透明導電性酸化物 (Sb 添加 BaSnO ₃) の電子状態解析	・・・	64
3.4.1 実験方法	・・・	64
3.4.2 結果と考察	・・・	64
3.5 希薄磁性半導体 (Mn, Fe 共添加 In ₂ O ₃) の電子状態解析	・・・	79
3.5.1 実験方法	・・・	79
3.5.2 結果と考察	・・・	80
第3章の参考文献	・・・	90

第4章 試料環境（温度・湿度）の制御	．．．	93
4.1 実験装置	．．．	93
4.2 二酸化チタン表面の水の脱離過程の観察	．．．	96
4.2.1 実験方法	．．．	96
4.2.2 結果と考察	．．．	96
4.3 UV オゾン処理後の ITO 表面の仕事関数の変化	．．．	108
4.3.1 実験方法	．．．	108
4.3.2 結果と考察	．．．	108
第4章の参考文献	．．．	114
第5章 結言	．．．	116
研究業績	．．．	120
謝辞	．．．	124

第 1 章 緒言

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が非常に重要である。固体表面の電子状態の分析法としては、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)、紫外線光電子分光法 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy : UPS)、あるいはオージェ電子分光法(Auger electron spectroscopy : AES)などが広く用いられ、これらの方法は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が、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る。また、酸化/還元反応や触媒反応をはじめ、固体表面で起こる化学反応については、実際に反応が起こったり、触媒が機能したりする雰囲気の下で、時々刻々と変化する表面のその場分析を行うことが望まれる。

XPS や UPS と同様に、光電子放出を利用した分析法の一つに、試料にエネルギーを変えながら紫外線を照射し、放出された光電子数を測定する光電子収量分光 (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、古くは GaAs(110)[1]や GaP(110)[2]の表面分析の報告例があるが、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。ところが 1981 年に発表された大気中で電子計数可能な装置[3] (オープンカウンター) によって、大気中でも PYS 測定が可能となった[4]。現在では、この方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。オープンカウンターの開発により、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 (理研計器 AC-1 型) は工業用材料の電子状態測定に広く利用されている。例えば、半導体材料[5-8]、電子写真感光材料[9-13]、トナー材料[14, 15]、有機発光ダイオード材料[16-20]、磁気ディスク材料[21]に関する報告例がある。さらに、PYSA 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観察できることから、大気にさらされた Al 表面の初期酸化過程の変化の観察[22]等にも役立てられた。その後 1996 年に、二重円筒型オープンカウンター[23]が開発されたことにより、装置全体の小型化が可能となり、これを搭載した PYSA 装置(理研計器 AC-2 型)が商品化され、AC-1 型と同様に広く利用されている。

AC-1 型および AC-2 型の PYSA 装置は、試料に照射する紫外線のエネルギーを 3.4 eV から 6.2 eV の範囲で徐々に増大しながら、その都度、光電子数をオ

ープンカウンターで計測する。そして、照射した1光子あたりの放出光電子数 (Yield) を解析することで、仕事関数、イオン化ポテンシャル、および価電子帯上端近傍の状態密度を調べることを可能にする。特に仕事関数やイオン化ポテンシャルの見積もりが5分程度の測定で可能であることから、例えば、材料を接合した際の界面の電気抵抗の評価などに役立てられ、普及していった。

PYSA による“非真空下”での測定の利点として、1) 特に真空引き等の前準備の必要がなく、短時間で測定できること、2) 大気中で時々刻々と変化する表面の電子状態をその場観察できることの2つをあげられる。

PYSA による測定結果を扱った論文数 (1990~2005年までの欧文誌[6, 8, 13, 15-22, 24-140]) の推移を Fig. 1.1.1 に示す。2002年以降に論文数の大幅な増加が見られるが、主な要因は2つあげられる。1つは前述の二重円筒型オープンカウンターを搭載した PYSA 装置の商品化によって海外へも普及し始めたことであり、もう1つは工業用材料の電子状態測定の中でも、特に有機エレクトロニクス分野での使用例[16-20, 24-124]が増えてきたことである。同分野のデバイス設計において、電極材料の仕事関数や有機材料のイオン化ポテンシャルが重要なパラメータとなり、PYSA を用いた測定結果による議論が展開された。短時間で測定できる点が材料のスクリーニングにおいて非常に役立ったのであるが、新規材料の研究・開発が盛んになるとともに、イオン化ポテンシャルの大きな有機材料が増え、PYSA 装置の測定可能エネルギー範囲の拡張が望まれるようになった。AC-1型およびAC-2型の測定可能エネルギー範囲の上限が6.2 eVであったのは、それ以上のエネルギーを持つ光は大気中の酸素によって大きく吸収されることに起因している。つまり、酸素が無い状態、例えば真空中であれば高エネルギー域でも測定可能となるが、その場合 PYSA の利点が損なわれる。本研究では、PYSA 装置の光学系を改良し、利点を維持したまま高エネルギー域への拡張を試みた。その際、測定範囲の拡張が望まれていた有機エレクトロニクス分野だけでなく、他の分野への適用可能性も検討した。

また、PYSA の第2の利点としてあげた大気中で時々刻々と変化する表面のその場観察において、測定中の試料の温度や湿度を制御できるようになると、測定雰囲気により実用環境下に近づけられる。そこで、本研究では測定系の改良を試み、試料温度を室温よりも高温にしたときの表面のその場観察、さらには乾燥雰囲気にさらされた表面のその場観察を行った。

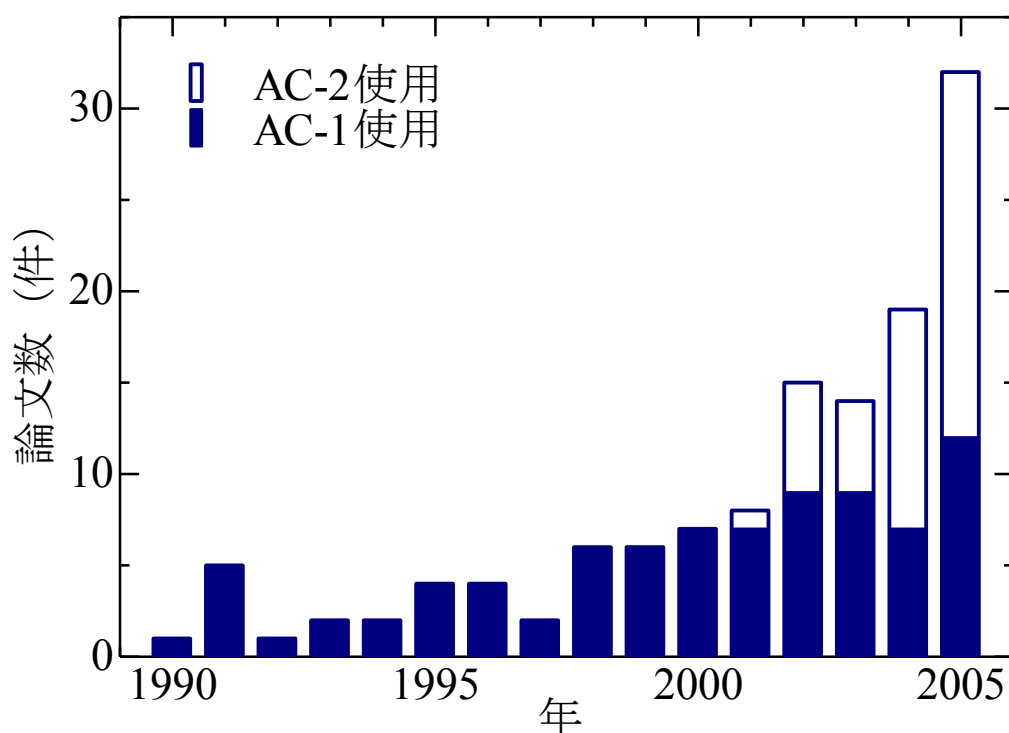


Fig. 1.1.1 PYSA の測定結果を扱った論文数の推移

本論文は、上記のような要求に対する 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結果をまとめたものである。本論文は、第 1 章「緒言」、第 2 章「大気中光電子収量分光法」、第 3 章「測定可能範囲の高エネルギー域への拡張」、第 4 章「試料環境（温度・湿度）の制御」、第 5 章「結言」の全 5 章で構成される。

第 2 章では、PYSA 法の原理ならびに装置構成について述べる。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、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る。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する。そこでは、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も述べる。

第 3 章では、測定可能範囲の高エネルギー域への拡張について、5 節に分けて記述する。第 1 節では、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の評価結果について述べる。第 2 節では、窒素置換型光学系を用いて行った PYSA 測定の評価結果について述べる。第 3 節では、従来の PYSA 装置では実現できなかった有機材料の測定例を示す。さらに、第 4 節と第 5 節において、機能性酸化物（透明導電性酸化物、希薄磁性半導体）の電子状態解析へ適用した結果について、それぞれ述べる。

第 4 章では、試料環境（温度・湿度）の制御について、3 節に分けて述べる。第 1 節では、測定中の試料の温度の制御と、周辺雰囲気湿度の制御について述べる。そして、この制御装置を用いて行った、二酸化チタン表面の水の脱離過程の観察と、UV オゾン処理後の ITO 表面の仕事関数の変化について、それぞれ第 2 節、第 3 節で述べる。

第 5 章「結言」では、本論文の研究成果について総括し、結論を述べる。最後に筆者の研究業績を列記する。

第 1 章の参考文献

- [1] G. M. Guichar, C. A. Sebenne, G. A. Garry, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1158
- [2] G. M. Guichar, C. A. Sebenne, C. D. Thuault, *Surf. Sci.* 86 (1979) 789
- [3] H. Kirihata, M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 68
- [4] M. Uda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 284
- [5] M. Tabe, M. Takahashi, Y. Sakakibara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 1830
- [6] M. Nakayama, K. Ueda, M. Shibahara, K. Maruyama, K. Kamata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L924
- [7] 水野薫, 佐伯正夫, *分析化学* 40 (1991) 685
- [8] K. Mizuno, S. Maeda, K. Suzuki, *Anal. Sci.* 7 (1991) 345
- [9] K. Yoshino, M. Onoda, Y. Manda, M. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1606
- [10] 宮本 栄一, 山口 康浩, 横山 正明, *電子写真学会誌* 28 (1989) 364
- [11] 八木 茂, *電子写真学会誌* 30(1991) 411
- [12] 田中 豊英, 廣橋 亮, *日本化学会誌* (1992) 591
- [13] Y. Kanemitsu, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3033
- [14] 松井 乃里恵, 金石, 岡 孝造, 夫 龍淳, *表面科学* 9 (1988) 608
- [15] K. Yagagida, O. Okada, K. Oka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 5603
- [16] C. Hosokawa, H. Higashi, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3238
- [17] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 807
- [18] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2679
- [19] J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2881
- [20] T. Mori, K. Miyachi, T. Mizutani, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 1461
- [21] K. Nishimori, K. Tanaka, Y. Inoue, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8042
- [22] M. Uda, Y. Nakagawa, T. Yamamoto, M. Kawasaki, A. Nakamura, T. Saito, K. Hirose, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88-91 (1998) 767
- [23] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba, M. Uda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 373 (1996) 148
- [24] K. Mochida, M. Shimoda, H. Kurosu, A. Kojima, *Polyhedron* 13 (1994) 3039
- [25] H. Monjushiro, I. Watanabe, *Anal. Sci.* 11 (1995) 797
- [26] J. Kido, G. Harada, K. Nagai, *Polym. Adv. Technol.* 7 (1996) 31
- [27] H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1611

- [28] K. Mochida, R. Hata, M. Shimoda, F. Matsumoto, H. Kurosu, A. Kojima, M. Yoshikawa, S. Masuda, Y. Harada, *Polyhedron* 15 (1996) 3027
- [29] K. Okada, *J. Mol. Str.* 380 (1996) 223
- [30] N. Tamoto, C. Adachi, K. Nagai, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1077
- [31] T. Uemura, N. Okuda, H. Kimura, Y. Okuda, Y. Ueba, T. Shirakawa, *Polym. Adv. Technol.* 8 (1997) 437
- [32] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2147
- [33] K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, T. Miyazaki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4928
- [34] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, *Surf. Coat. Tech.* 108 (1998) 583
- [35] M. Fukushima, Y. Hamada, E. Tabei, M. Aramata, S. Mori, Y. Yamamoto, *Synth. Met.* 94 (1998) 299
- [36] T. Tanaka, M. Matazuma, R. Hirohashi, *Thin Solid Films* 322 (1998) 290
- [37] J. Ohshita, M. Nodono, H. Kai, T. Watanabe, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Okita, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, *Organometallics* 18 (1999) 1453
- [38] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1682
- [39] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 4369
- [40] Y. Kijima, N. Asai, S. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 5274
- [41] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kaifu, T. Ichi, T. Nakaya, *Thin Solid Films* 352 (1999) 185
- [42] S. Maruyama, X. Tao, H. Hokari, T. Noh, Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe, S. Miyata, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 893
- [43] Y. Sato, S. Ichinosawa, T. Ogata, M. Fugono, Y. Murata, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 25
- [44] K. Yamashita, J. Futenma, T. Mori, T. Mizutani, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 87
- [45] S. Hoshino, K. Ebata, K. Furukawa, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1968
- [46] M. Mitsuya, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, Y. Taniguchi, M. Satsuki, S. Suga, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3272
- [47] S. Maruyama, H. Suzuki, X. Tao, T. Wada, H. Sasabe, S. Miyata, T. Kamata,

- Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3565
- [48] K. Nakayama, M. Hiramoto, M. Yokoyama, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3365
- [49] Y. Hamada, N. Matsue, H. Kanno, H. Fujii, T. Tsujioka, H. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L753
- [50] Y. Hashimoto, M. Hamagaki, T. Sakakibara, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 4720
- [51] T. Mori, H. Kim, T. Mizutani, D. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5346
- [52] T. Tsujioka, Y. Hamada, K. Shibata, A. Taniguchi, T. Fuyuki, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2282
- [53] H. Nishide, T. Ozawa, M. Miyasaka, E. Tsuchida, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 5942
- [54] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 9945
- [55] M. Yu, J. Duan, C. Lin, C. Cheng, Y. Tao, Chem. Mater. 14 (2002) 3958
- [56] M. Suzuki, M. Fukuyama, Y. Hori, S. Hotta, J. Appl. Phys. 91 (2002) 5706
- [57] B. Jung, J. Lee, H. Chu, L. Do, H. Shim, Macromolecules 35 (2002) 2282
- [58] S. Ko, B. Jung, T. Ahn, H. Shim, Macromolecules 35 (2002) 6217
- [59] Y. Huang, J. Jou, W. Weng, J. Liu, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2782
- [60] C. Wu, Y. Lin, H. Chiang, T. Cho, C. Chen, K. Wong, Y. Liao, G. Lee, S. Peng, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 577
- [61] S. Shirai, J. Kido, Chem. Lett. (2002) 386
- [62] S. Tabatake, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, M. Uchida, T. Nakano, K. Furukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 6582
- [63] A. Fukase, J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L334
- [64] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, New J. Chem. 26 (2002) 1171
- [65] T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, J. Mater. Sci. Lett. 21(2002) 1013
- [66] T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, J. Photochem. Photobiol. A 152 (2002) 207
- [67] J. Lee, B. Jung, J. Lee, H. Chu, L. Do, H. Shim, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3494
- [68] H. Nishide, M. Nambo, M. Miyasaka, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3578
- [69] T. Oyamada, C. Maeda, H. Sasabe, C. Adachi, Chem. Lett. 32 (2003) 388

- [70] C. Wu, W. Hung, T. Liu, L. Zhang, T. Luh, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5465
- [71] T. Yamamoto, M. Arai, H. Kokubo, S. Sasaki, *Macromolecules* 36 (2003) 7986
- [72] X. Wang, Y. Sakuratani, H. Sone, K. Tanaka, S. Miyata, H. Usui, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 1789
- [73] K. Kim, Y. Tak, Y. Han, K. Baik, M. Yoon, M. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L438
- [74] K. Tamano, D. Cho, T. Mori, T. Mizutani, M. Sugiyama, *Thin Solid Films* 438-439 (2003) 182
- [75] A. Mitsui, K. Masumo, *Thin Solid Films* 442 (2003) 140
- [76] K. Tada, M. Wada, M. Onoda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) L70
- [77] H. Monjushiro, K. Harada, M. Haga, *Langmuir* 19 (2003) 9226
- [78] B. Chin, M. Suh, S. Lee, H. Chung, C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1777
- [79] K. Hirata, T. Oyamada, T. Imai, H. Sasabe, C. Adachi, T. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1627
- [80] H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown, C. Adachi, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1285
- [81] D. Hwang, S. Kim, M. Park, J. Lee, B. Koo, I. Kang, S. Kim, T. Zyung, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1298
- [82] T. Oyamada, H. Yoshizaki, H. Sasabe, C. Adachi, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1034
- [83] X. Ren, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, C. Adachi, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 43, (2004) 1697
- [84] D. Hwang, J. Lee, N. Cho, H. Shim, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1026
- [85] M. Nomura, Y. Shibasaki, M. Ueda, K. Tugita, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, *Macromolecules* 37 (2004) 1204
- [86] K. Suzuki, A. Seno, H. Tanabe, K. Ueno, *Synth. Met.* 143 (2004) 89
- [87] T. Kajioka, M. Ikai, H. Fujikawa, Y. Taga, *Tetrahedron* 60 (2004) 6183
- [88] T. Li, T. Yamamoto, H. Lan, J. Kido, *Polym. Adv. Technol.* 15 (2004) 266
- [89] S. Anderson, P. N. Taylor, G. L. B. Verschoor, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 518
- [90] J. Lee, J. Lee, S. Sung, H. Chu, J. Park, H. Shim, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 2245
- [91] S. Kato, C. Pac, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19932
- [92] K. Takahashi, K. Seto, T. Yamaguchi, J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1042

- [93] J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6878
- [94] B. Chin, M. Suh, M. Kim, S. Lee, H. Kim, H. Chung, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 133505
- [95] K. Suemori, M. Yokoyama, M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 173505
- [96] N. Matsusue, S. Ikame, Y. Suzuki, H. Naito, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 123512
- [97] T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 074506
- [98] S. Jo, S. Jeong, W. Kim, W. Koo, S. Choi, C. Kim, H. Baik, S. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 1367
- [99] S. Choi, S. Jeong, W. Koo, H. Baik, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L603
- [100] M. Yoshida, T. Tsuchida, T. Kurata, M. Ikeda, H. Sasabe, C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 410
- [101] D. Fujishima, T. Mori, T. Mizutani, T. Yamamoto, N. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 546
- [102] T. Mori, T. Itoh, Y. Iwama, T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 6772
- [103] H. Li, P. Chou, Y. Hu, Y. Cheng, R. Liu, *Organometallics* 24 (2005) 1329
- [104] M. Nomura, Y. Shibasaki, M. Ueda, K. Tugita, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, *Synth. Met.* 148 (2005) 155
- [105] T. Ito, S. Suzuki, J. Kido, *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005) 480
- [106] T. Ito, J. Asaka, K. Dao, J. Kido, *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005) 559
- [107] M. Shkunov, R. Simms, M. Heeney, S. Tierney, I. McCulloch, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2608
- [108] T. Oyamada, H. Sasabe, C. Adachi, *Electr. Eng. Jpn.* 152 (2005) 37
- [109] J. Lee, B. Jung, S. Lee, J. Lee, H. Cho, H. Shim, *J. Polym. Sci. Part A* 43 (2005) 1845
- [110] T. Tsuboi, M. Tanigawa, S. Kawami, T. Tsuji, *Current Appl. Phys.* 5 (2005) 633
- [111] T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida, H. Hashizume, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 084314
- [112] Y. Suzue, T. Manaka, M. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 561
- [113] S. Kim, H. Seo, Y. Kim, K. Kim, Y. Tak, H. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 1041
- [114] T. Uchida, T. Mimura, S. Kaneta, M. Ichihara, M. Ohtsuka, T. Otomo, *Jpn. J.*

Appl. Phys. 44 (2005) 5939

- [115] A. Nakasa, M. Adachi, E. Suzuki, H. Usami, H. Fujimatsu, T. Ohashi, S. Yamada, Y. Taniguchi, Thin Solid Films 484 (2005) 272
- [116] Y. Sato, R. Tokumaru, E. Nishimura, P. Song, Y. Shigesato, K. Utsumi, H. Iigusa, J. Vac. Sci. Technol. A 23 (2005) 1167
- [117] I. McCulloch, C. Bailey, M. Giles, M. Heeney, I. Love, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, Chem. Mater. 17 (2005) 1381
- [118] T. Nishikawa, S. Kobayashi, T. Nakanowatari, T. Mitani, T. Shimoda, Y. Kubozono, G. Yamamoto, H. Ishii, M. Niwano, Y. Iwasa, J. Appl. Phys. 97 (2005) 104509
- [119] K. Takahashi, T. Nakanishi, T. Yamaguchi, J. Nakamura, K. Murata, Chem. Lett. 34 (2005) 714
- [120] K. Takahashi, T. Nishi, S. Suzaka, Y. Sigeyama, T. Yamaguchi, J. Nakamura, K. Murata, Chem. Lett. 34 (2005) 768
- [121] K. Takahashi, Y. Takano, T. Yamaguchi, J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, Synth. Met. 155 (2005) 51
- [122] H. Jun, V. Yuwono, S. E. Paramonov, J. D. Hartgerink, Adv. Mater. 17 (2005) 2612
- [123] T. Shibata, A. Kabumoto, T. Shiragami, O. Ishitani, C. Pac, S. Yanagida, J. Phys. Chem. 94 (1990) 2068
- [124] S. Matsuoka, H. Fujii, T. Yamada, C. Pac, A. Ishida, S. Takamuku, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, K. Hashimoto, T. Sakata, J. Phys. Chem. 95 (1991) 5802
- [125] H. Monjushiro, I. Watanabe, Y. Yokoyama, Anal. Sci. 7 (1991) 543
- [126] N. Saito, Y. Ohkawara, K. Sato, Y. Inoue, Solid State Ionics 136 (2000) 819
- [127] S. Trigwell, M. K. Mazumder, R. Pellissier, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 1454
- [128] K. Kiyokawa, K. Sugiyama, M. Tomimatsu, H. Kurokawa, H. Miura, Thin Solid Films 386 (2001) 147
- [129] A. Makabe, M. Narita, K. Makino, F. Hamada, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 7117
- [130] T. Kida, G. Guan, A. Yoshida, Chem. Phys. Lett. 371 (2003) 563
- [131] T. Kida, G. Guan, Y. Minami, T. Ma, A. Yoshida, J. Mater. Chem. 13 (2003)

1186

- [132] M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 442 (2003) 227
- [133] T. Kagiya, Y. Saito, K. Otobe, S. Nakajima, *Appl. Surf. Sci.* 216 (2003) 542
- [134] G. Guan, T. Kida, T. Ma, K. Kimura, E. Abe, A. Yoshida, *Green Chem.* 5 (2003) 630
- [135] P. Song, Y. Irie, S. Ohno, Y. Sato, Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2004) L442
- [136] T. Hara, *Solid State Comm.* 132 (2004) 109
- [137] S. Komatsu, A. Okudo, D. Kazami, D. Golberg, Y. Li, Y. Moriyoshi, M. Shiratani, K. Okada, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5182
- [138] C. Liang, Y. Lee, J. Wu, *J. Crystal Growth* 283 (2005) 390
- [139] T. Hara, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 243
- [140] H. Kitabayashi, K. Tsuji, K. Itoh, *J. Electrostatics* 63 (2005) 735

第 2 章 大気中光電子収量分光法

本章では、まず大気中光電子収量分光法 (Photoemission Yield Spectroscopy in Air : PYSA) の概要を説明する。次に、測定結果から光電子放出のしきい値、状態密度、表面皮膜の膜厚を求める方法を説明する。また、大気中で電子を計数するための検出器であるオープンカウンターについても説明する。なお、PSYA は大気中光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy in Air : PESA) と書かれる場合もあるが、本論文では PYSA と記述することとする。単に“オープンカウンター”と記述すると、オープンカウンター全般についての記述か、最初に開発されたオープンカウンターについての記述かを混同してしまうことがある。二重円筒型オープンカウンターは形状に由来する呼び方であり、最初に開発されたオープンカウンターの陽極はループ状であったことから、本論文では初期に開発された方をその形状に応じてループ状陽極オープンカウンターと呼ぶことにする。なお、単に“オープンカウンター”と記述する場合、二重円筒型を含めたオープンカウンター全般を示すものとする。

2.1 大気中光電子収量分光法の概要

大気中光電子収量分光法 (以下、PYSA) は、光電子放出を利用した分析法である。光電子放出は、光を試料に照射することによって試料中の電子が放出される現象であり、固体表面の電子状態を探る有力な手段となる。自由電子モデルにおける状態密度 (Fig. 2.1.1) を用いて、金属における光電子放出過程を説明する。入射光子により、電子が真空準位より高いエネルギー状態へとある確率 (遷移確率) で励起され、散乱されながらある確率 (脱出確率) で試料表面に到達して放出される。ただし、真空準位とフェルミ準位 ε_F の差 Φ よりも光子のエネルギーが小さいと、電子は放出されない。光子のエネルギーが $h\nu_1 = E$ のとき、 ε_F と E の間に存在する電子 (①) が励起される。同様に、光子のエネルギーが $h\nu_2 = E + dE$ のとき、 ε_F と $E + dE$ の間に存在する電子 (②) が励起される。このようにして、試料に照射する光のエネルギーに対する放出光電子数の変化から、試料表面近傍の電子状態を調べる方法を光電子収量分光 (Photoemission Yield Spectroscopy : PYS) という。そして、放出光電子数の計数装置としてオープンカウンター [1, 2] を用いることで、大気中での測定を可能にしたのが PYSA 装置である。

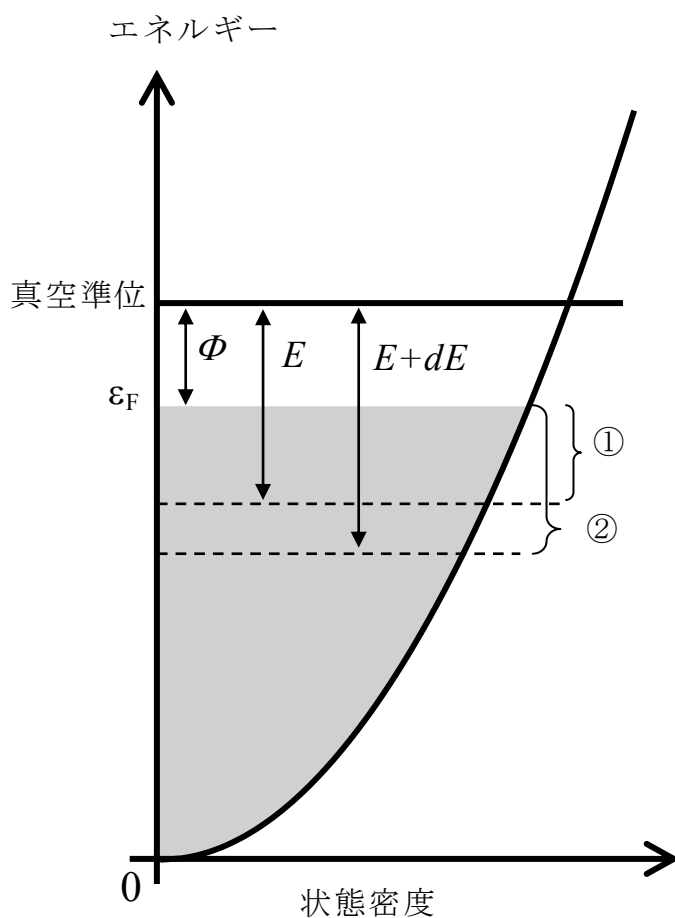
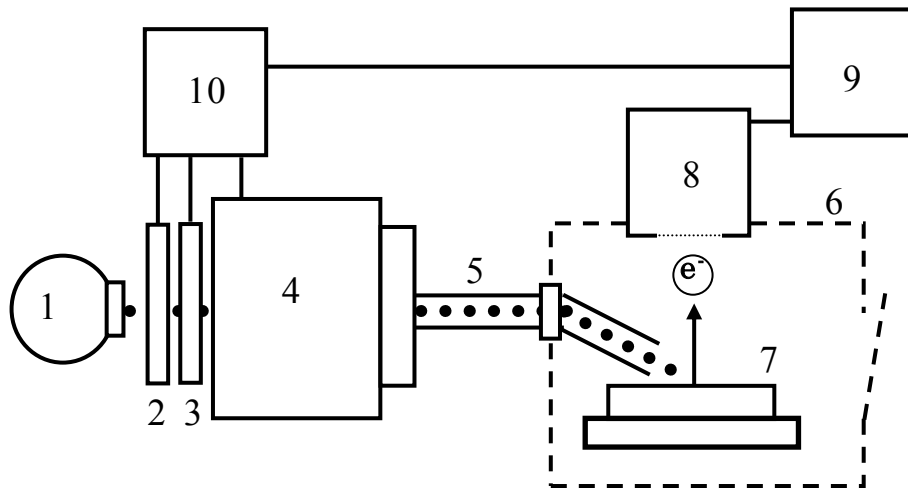


Fig. 2.1.1 光電子放出の概略図

Fig. 2.1.2 に商品化されている PYSA 装置（理研計器製 AC-2 型）の概略図を示す。重水素ランプ（1）から放出された紫外線は、減光フィルタ（2）とアイリス（3）を通過した後、分光器（4）で単色化され、光ファイバー（5）を経由して試料室（6）の中に設置された試料（7）に照射される。このとき、照射する光子数が少なくても十分な光電子を放出する試料を測定する場合に備えて、減光フィルタとアイリスによって照射光子数を調節できるようになっている。分光器には、焦点距離 100 mm のグレーティングモノクロメーターが用いられている。紫外線のエネルギーを 3.4 eV から 6.2 eV の範囲で徐々に大きくしながら、その都度、光電子をオープンカウンター（8）で計測する。



1: 重水素ランプ 2: 減光フィルタ 3: アイリス 4: 分光器
 5: 光ファイバー 6: 試料室 7: 試料またはフォトダイオード
 8: オープンカウンター 9: 計数回路 10: コントローラ

Fig. 2.1.2 PYSA 装置の概略図

試料から単位時間に放出される電子数 N_{em} は、試料に照射した単位時間あたりの光子数 N_{ph} に比例し、

$$N_{em} = N_{ph} Y_0 (1 - R) \quad (2.1.1)$$

となる[3]。ここで、 Y_0 は試料の量子収率、 R は試料表面の光の反射率である。 Y_0 および R は、物質の種類と表面状態、および照射光のエネルギーに固有の値であり、試料と照射光のエネルギーが決まれば一義的に決まることになる。そこで、エネルギー $h\nu$ の光を照射したときの $Y_0(1-R)$ を $Y(h\nu)$ とおき、式(2.1.1)を

$$N_{em}(h\nu) = N_{ph}(h\nu) Y(h\nu) \quad (2.1.2)$$

のように書き直す。つまり、

$$Y(h\nu) = \frac{N_{em}(h\nu)}{N_{ph}(h\nu)} \quad (2.1.3)$$

により、照射した光子 1 個あたりの放出光電子数 (Yield) を得る。 N_{ph} は試料をフォトダイオードに置換して計数される。このようにして、横軸が照射光のエネルギー、縦軸が Yield の光電子放出特性 (Fig. 2.1.3) が得られる。

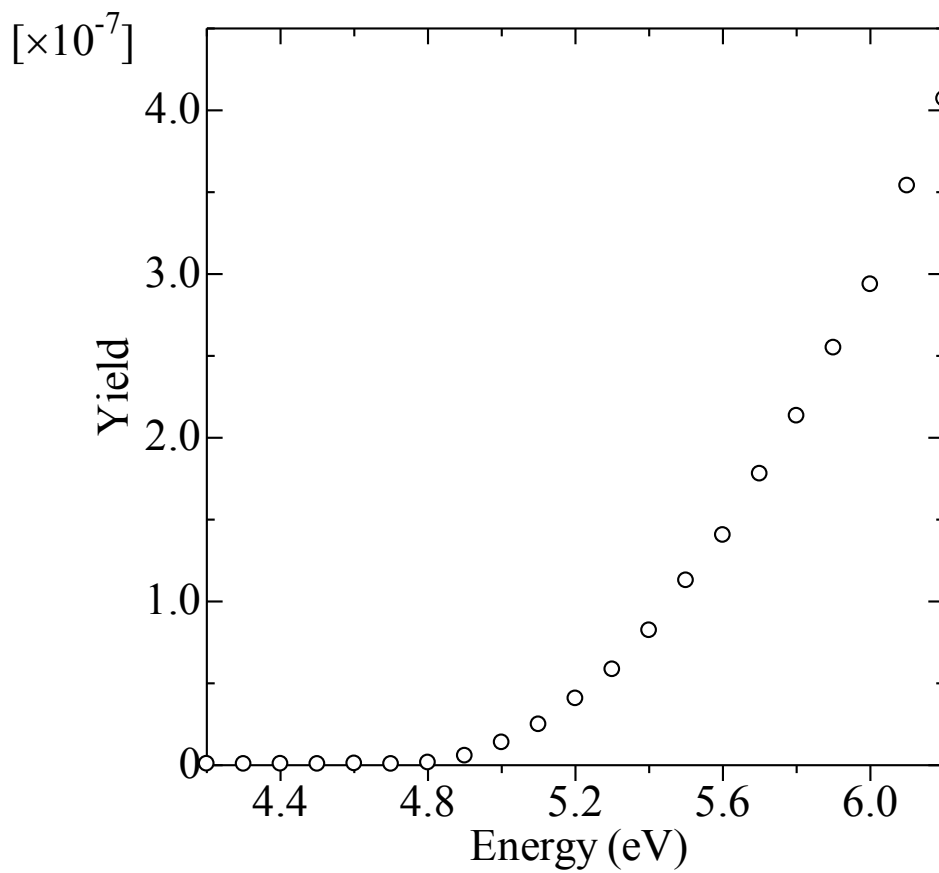


Fig. 2.1.3 光電子放出特性の例 (Au 板の例)

2.2 測定結果の解析方法

2.2.1 光電子放出のしきい値の解析方法

PYSA において、光電子放出のエネルギーしきい値 Φ を求める際に一般的に用いられているのが、

$$Y \propto (h\nu - \Phi)^n \quad (2.2.1)$$

の関係式[4]である。一般に、 n については金属の場合 2[4]、半導体の場合 1~3[5, 6]が用いられ、これにより実験データを直線に近似できる。実験によって Y が得られるので、Fig. 2.2.1 に示した例のように横軸を照射光のエネルギー、縦軸を $Yield^{1/n}$ として、直線部分の回帰直線とバックグラウンドとの交点から光電子放出のしきい値が求まる。

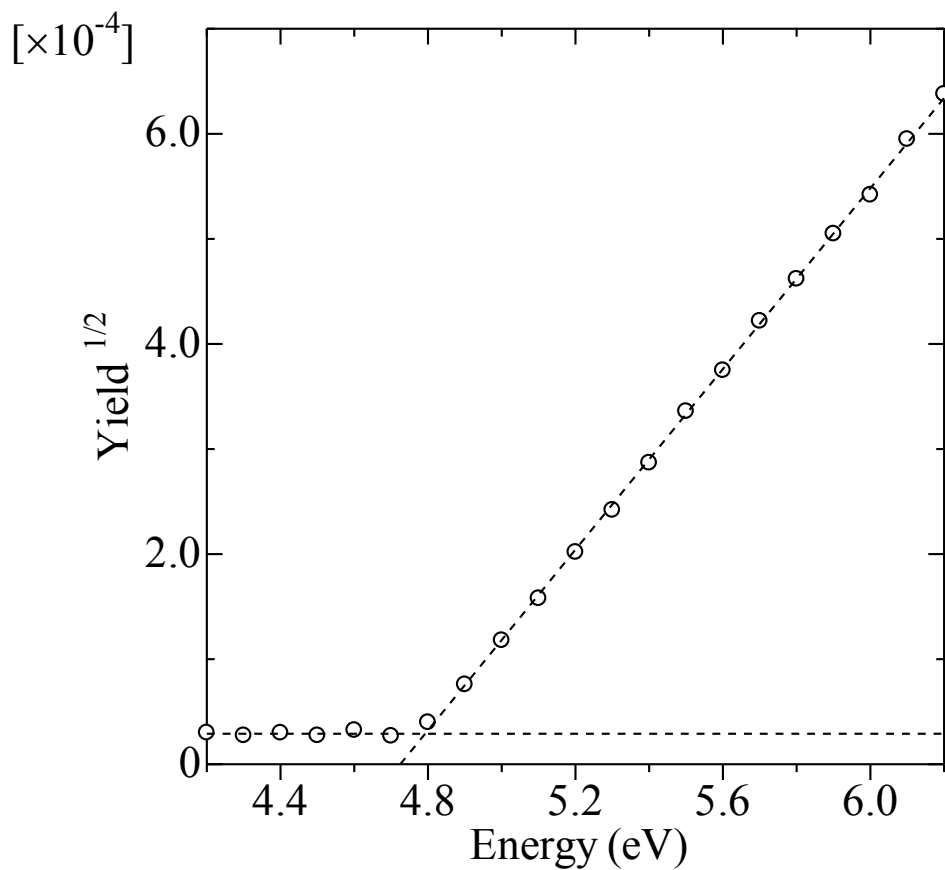


Fig. 2.2.1 PYSA の測定結果の解析例 (Au 板の例)

次に、光電子放出のしきい値の解釈について整理する。Fig. 2.2.2 に、金属、半導体、絶縁体の箱形バンド図を示す。金属の場合、バンドの途中のフェルミ準位までを電子が占有し、フェルミ準位より上のバンドは占有されていない。一方、半導体や絶縁体の場合、占有されているバンドの上端から少し間を空けて、占有されていないバンドが形成される。このバンドが存在していない部分のことを禁制帯という。フェルミ準位より下の占有されているバンドを価電子帯と呼び、フェルミ準位より上の占有されていないバンドを伝導帯と呼ぶ。光電子放出のしきい値、すなわち紫外線照射によって電子が固体表面から飛び出すのに必要な最小のエネルギーは、金属の場合には仕事関数であり、一般的にはイオン化ポテンシャルである。なお、有機物の場合、価電子帯と伝導帯のような呼び方よりも、占有分子軌道 (Occupied Molecular Orbital) と非占有分子軌道 (Unoccupied Molecular Orbital) という呼び方がよく使われる。この場合、占有分子軌道の中で最もエネルギーが高い軌道である最高占有分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) と真空準位とのエネルギー差が光電子放出のしきい値となる。

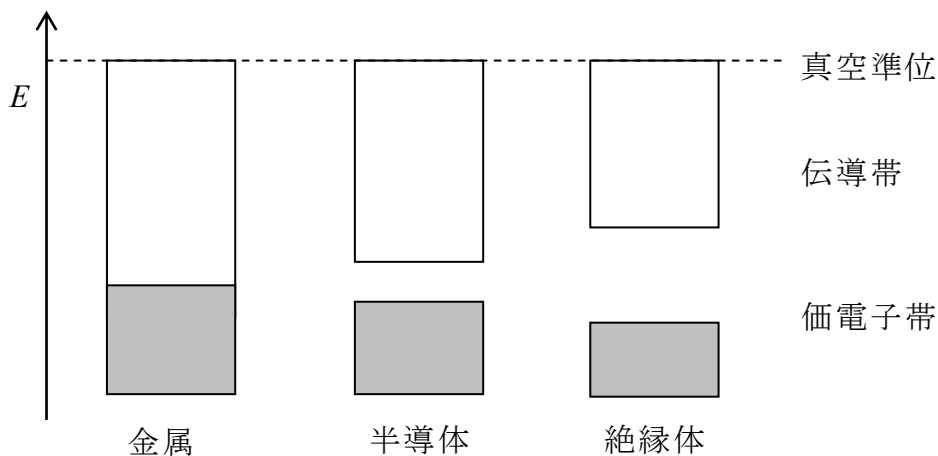


Fig. 2.2.2 金属、半導体、絶縁体の箱形バンド図

※この図は縦軸のエネルギーだけが意味を持つ二次元図である

ここで、金属を例に仕事関数の成り立ちについて述べる。単体金属の仕事関数と電気陰性度の関係が、Gordy と Thomas によって示されている[7]。

$$\chi = 0.44\phi - 0.15 \quad (2.2.1)$$

χ は Pauling の電気陰性度、 ϕ は仕事関数である。したがって、

$$\phi = 2.27\chi + 0.34 \quad (2.2.2)$$

で表される。電気陰性度は原子が電子を引きつける力の目安であるから、固体から電子を引き抜くためのエネルギーと密接に関係する。ただし、注意すべき点として、仕事関数はバルクと表面の2つの影響を受けるということが知られている。原子配列が途切れている表面では、電子が感じるポテンシャルはバルク中で感じるポテンシャルとは異なるからである。Lang と Kohn が jellium 模型を使って仕事関数をバルク項と表面項に分けて計算した結果[8]を Fig.2.2.3 に示す。図は Wigner-Seitz 半径を横軸として示している。表面項は、表面近くで電子密度分布が正電荷密度分布からずれることによって生じるので、現実には表面の汚れ等の表面の性質によって著しく影響を受けることになる[9]。このような観点から、大気中で使用される材料は大気中での測定が望まれる。したがって、試料を真空中や特殊なガス中に設置するのではなく、大気中に置かれた実表面を非接触、非破壊で測定できる点で、PYSA は有効な手段と言えるだろう。

価電子帯上端近傍の電子状態は、種々の物性を決める重要な部分の一つである。PYSA による測定を行い、光電子放出のエネルギーしきい値を求めることで、価電子帯上端のエネルギーを見積もることができる。

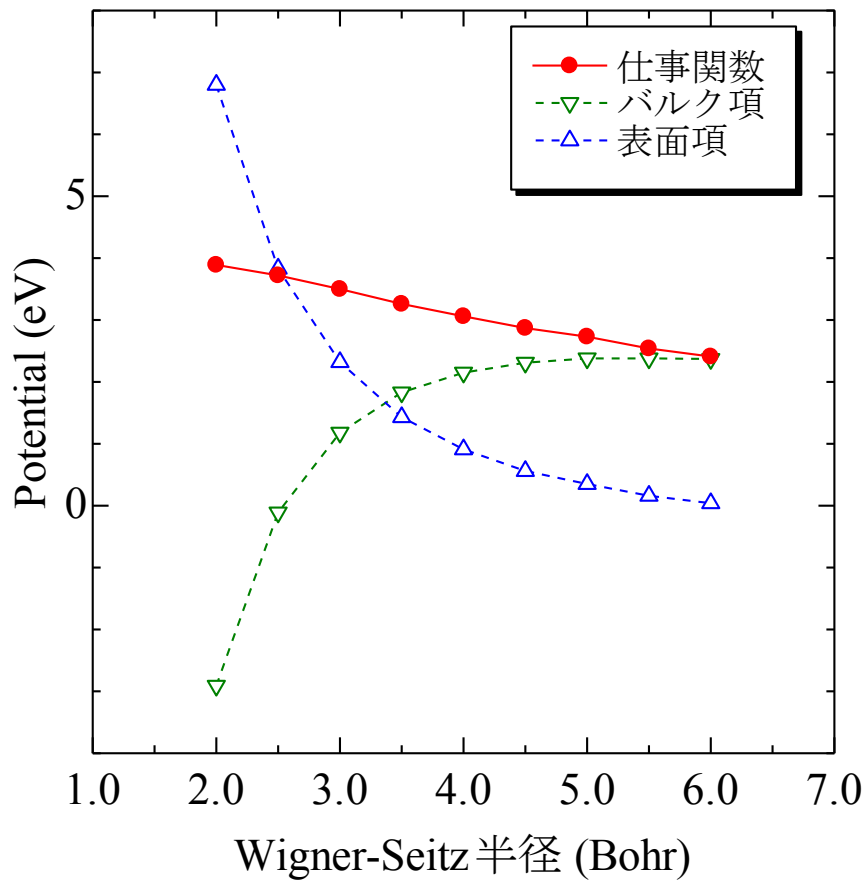


Fig. 2.2.3 仕事関数におけるバルク項と表面項
(1 Bohr=0.5292 Å)

2.2.2 状態密度の解析方法

価電子帯の電子が紫外線照射によって真空準位より高いエネルギー状態に遷移する確率 (P_1)、および励起された電子が試料表面から脱出する確率 (P_2) が、照射光のエネルギーの範囲では一定であると仮定すると、Yield をエネルギーで微分したものは、状態密度を反映することが示されている[10, 11]。ここでは、その原理について説明することにする。

価電子帯上端からエネルギー E である準位までの電子の総数を N_E 、エネルギー $E+dE$ である準位までの電子の総数を N_{E+dE} とする。 dE を十分に小さくし、

$$dN = N_{E+dE} - N_E \quad (2.2.3)$$

とおくと、状態密度 $D(E)$ は

$$D(E) = \frac{dN}{dE} \quad (2.2.4)$$

と書ける。

次に、電子状態と Yield を考える。照射光のエネルギーが $h\nu_1=E$ のとき、および $h\nu_2=E+dE$ のとき、照射光子 1 個当たりの放出光電子数、すなわち Yield は

$$Y(h\nu_1) = \omega(h\nu_1)N_E \quad (2.2.5)$$

$$Y(h\nu_2) = \omega(h\nu_2)N_{E+dE} \quad (2.2.6)$$

で表される。ここでは、 $\omega = P_1 P_2$ で表した。

$$dY = Y(h\nu_2) - Y(h\nu_1) \quad (2.2.7)$$

とおき、 P_1 と P_2 が一定であると仮定、つまり $\omega(h\nu_1) = \omega(h\nu_2) = \omega$ と仮定すれば、

$$dY = \omega N_{E+dE} - \omega N_E = \omega dN \quad (2.2.8)$$

となる。よって、式(2.2.4)より

$$D(E) = \frac{1}{\omega} \frac{dY}{dE} \quad (2.2.9)$$

となり、Yield をエネルギーで微分したものは、状態密度に比例すると近似できる (Fig. 2.2.4)。

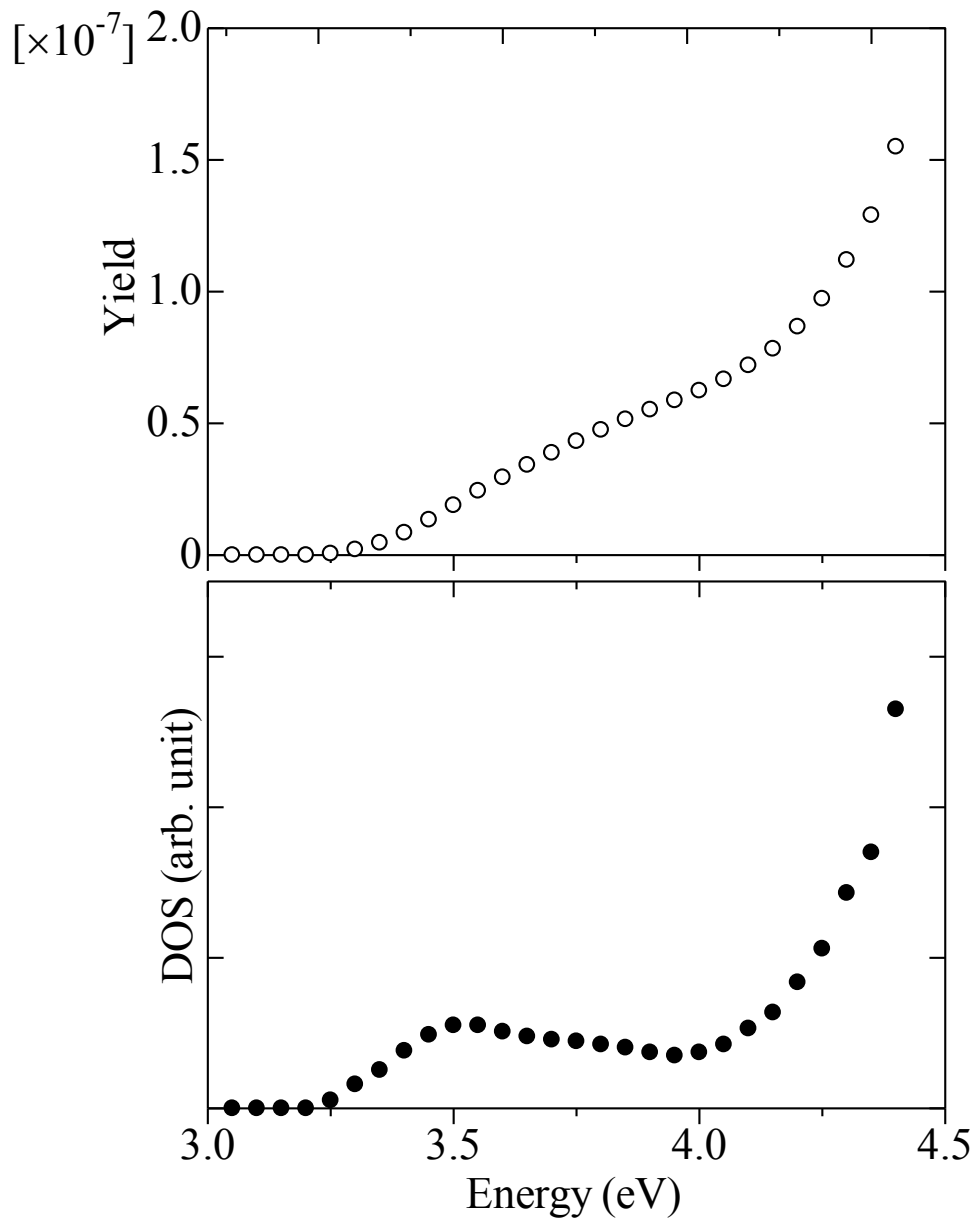


Fig. 2.2.4 光電子収量(Yield)と状態密度(DOS)の例
(金属ナイフで削った直後の Al 板[12])

2.2.3 表面皮膜の膜厚の解析方法

Fig. 2.2.5 は Si 表面に形成した酸化膜の厚さと実際に計測された光電子計数率との関係[13]である。図のように、単分子層から 100 Å 程度まで、膜厚と光電子計数率の対数には直線性がある。このとき、照射光のエネルギーは、下地の Si からのみ光電子が放出され、酸化膜からは放出されないような値（一定の値）とすることが重要である。Fig.2.2.6 に示したように、下地の Si から放出された光電子は酸化膜中で散乱されるため、酸化膜を通過中に光電子数は減少する。したがって、酸化膜が厚いほど、計数される電子数も減少する。

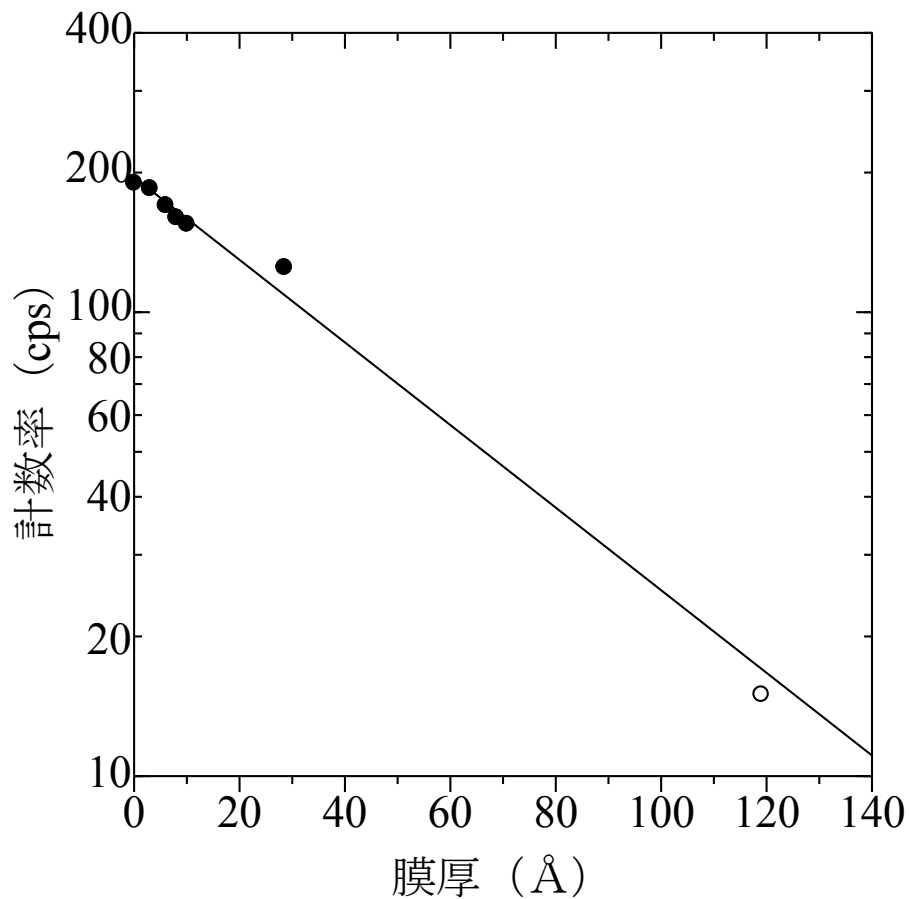


Fig. 2.2.5 Si 表面に形成された酸化膜の厚さと光電子計数率との関係[13]
横軸は XPS (●) および Ellipsometry (○) によって見積もられた酸化膜厚

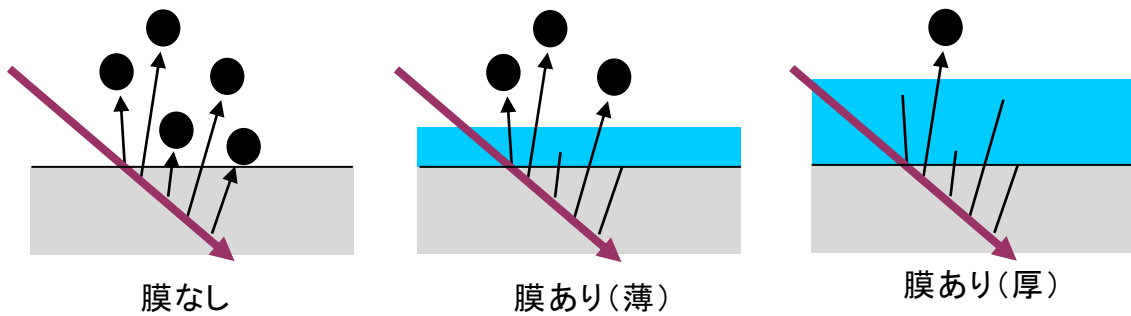


Fig. 2.2.6 電子数減衰の図

皮膜中での光電子数 N の減少は、次式で表わすことができる。

$$-\frac{dN}{dx} = \frac{1}{\lambda} N \quad (2.2.10)$$

ここで x は皮膜中の通過距離、 λ は光電子の皮膜中での平均脱出可能距離である。式(2.2.10)を

$$\frac{dN}{N} = -\frac{1}{\lambda} dx \quad (2.2.11)$$

のように変形してから両辺を積分する。下地から放出された光電子数を N_0 とし、電子数が N_0 である $x=0$ から N になる $x=T$ までの積分は、

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\frac{1}{\lambda} \int_0^T dx \quad (2.2.12)$$

となる。これを解くと、

$$\ln(N) = \ln(N_0) - \frac{T}{\lambda} \quad (2.2.13)$$

であるから、 T と $\ln(N)$ は直線関係を示す。このように、表面が別の層で覆われている場合、ある一定のエネルギーの紫外線を照射したときの光電子計数率 N は皮膜の膜厚 T に依存し、 $\ln(N)$ と T のプロットは直線になる[13-15]。この関係を利用して、表面皮膜の膜厚が既知である試料から放出される光電子計数率を PYSA 装置で測定し、あらかじめ検量線を作成しておくことで、酸化皮膜、

膜状の微量汚染物質、潤滑油膜など、金属や半導体表面に形成された極薄皮膜の膜厚を見積もることも可能である。なお、皮膜中を通過できる光電子が無くなるほど膜厚が厚くなると、式(2.2.13)の関係を利用した膜厚の見積もりは不可能となる。見積もることのできる膜厚の上限は物質によって異なる。前述のSi表面に形成された酸化膜の場合[13]は単分子層から 100 Å程度までとなり、磁気ディスク上の潤滑油の場合[15]は単分子層から 250 Å程度までの膜厚となる。

2.3 オープンカウンターの概要

大気中で電子を計数できるオープンカウンターは、宇田と桐畑によって1981年に発明され[1]、その計数機構の詳細については、野口らによって1994年に解明された[16]。その後、二重円筒型オープンカウンターが長島らによって1996年に発明された[2]。本節では、オープンカウンターの概要および光電子計数機構について述べる。また、その光電子計数機構をもとに見積もられる不感時間について述べる。

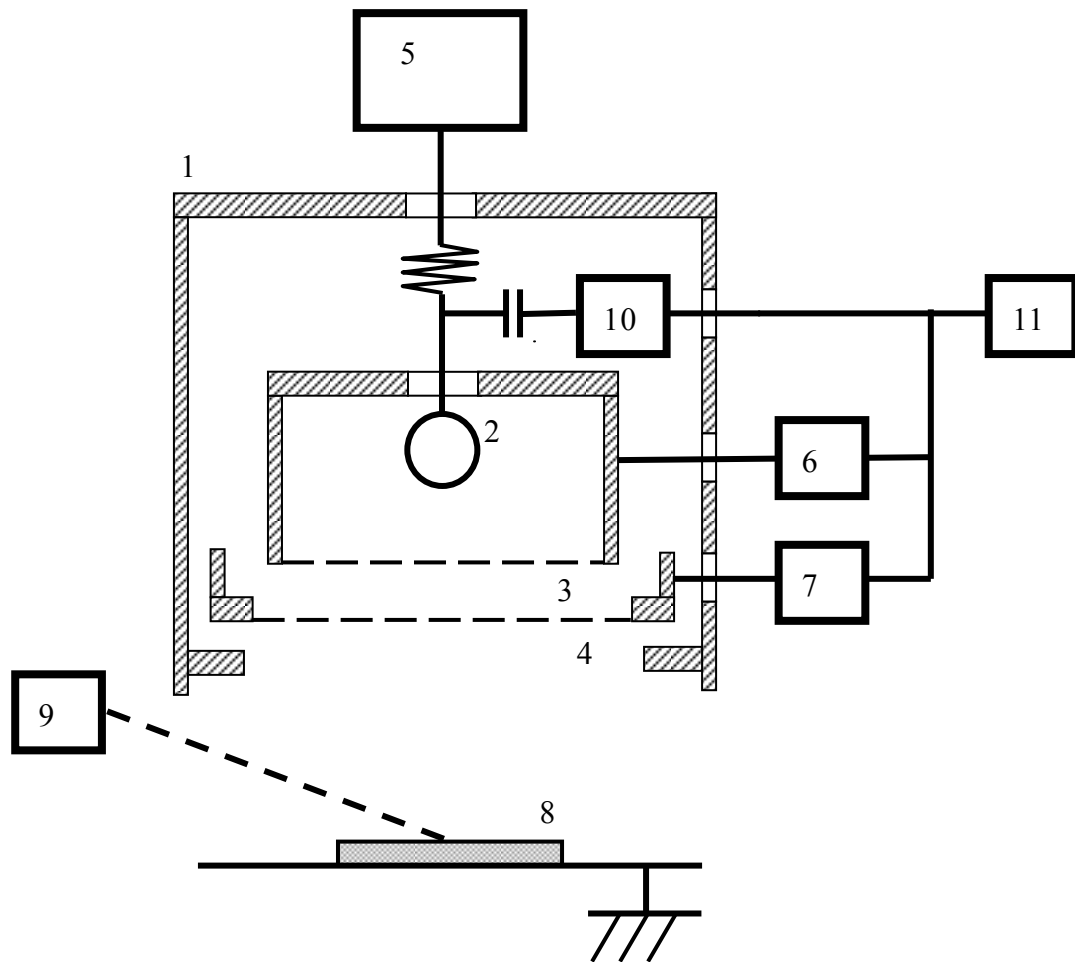
2.3.1 ループ状陽極オープンカウンターの概要

ループ状陽極オープンカウンターの概略図を Fig. 2.3.1 に示す。ここでオープンカウンターの構造と計数動作について説明するが、具体的な数値は理研計器製 AC-1 のものである。カウンター容器 (1) 内には、陽極 (2)、クエンチンググリッド (3)、サプレッサグリッド (4) がある。陽極は直径 50 μm の金属線で、直径 6 mm のループ状である。初期型はタングステン線であったが、後に改良された市販型では金メッキされたタングステン線となった。この陽極には、高圧電源 (5) より高電圧 (約 3 kV) が印加される。クエンチンググリッドおよびサプレッサグリッドは、金メッキされたステンレスメッシュでできている。これらのグリッドは、それぞれクエンチング回路 (6)、サプレッサ回路 (7) に接続されており、それぞれ 100 V、80 V が印加されている。また、陽極に発生したパルスに連動してグリッドに印加する電圧を制御できるようになっている。

カウンターの直下にアースした試料 (8) を置く。光源 (9) から光を照射すると、試料から放出された電子は、試料とサプレッサグリッドとの間に形成された電界によって、大気中を気体分子と衝突しながらカウンターへ向かう。大気中に存在している気体分子のなかで、唯一電子親和力が正である O_2 分子に電子が衝突すると、その O_2 分子に放出電子が付着して O_2^- イオンが形成される。つまり、試料から放出された電子は、 O_2^- イオンとしてカウンター方向へと移動する。

カウンターに入射すると、 O_2^- イオンはサプレッサグリッドとクエンチンググリッドとを通過して陽極近傍に移動する。前述のとおり、陽極は細い線で作られているため、陽極近傍は急激な電位勾配となっている。この電界によって、 O_2^- イオンの運動エネルギーが増大し、 O_2^- イオンから電子を引き離すのに十分

なエネルギーを持つようになると、他の気体分子と衝突した際に電子を放出し、再び電子と O_2 分子とに分離する。このようにして放出された電子は、陽極近傍の強い電界によって加速され、気体分子の第一イオン化エネルギー (N_2 : 15.6 eV, O_2 : 12.1 eV) 以上になると、気体分子と衝突した際に、その気体分子を電離する。このとき電離した電子も、強い電界によって加速され、他の気体分子を電離する。このように、陽極の近傍では次々に新たな電離が起こり、電子が増倍される。これを電子雪崩と呼ぶ。カウンターに入射した 1 個の電子は 10^5 個から 10^7 個に増倍する。



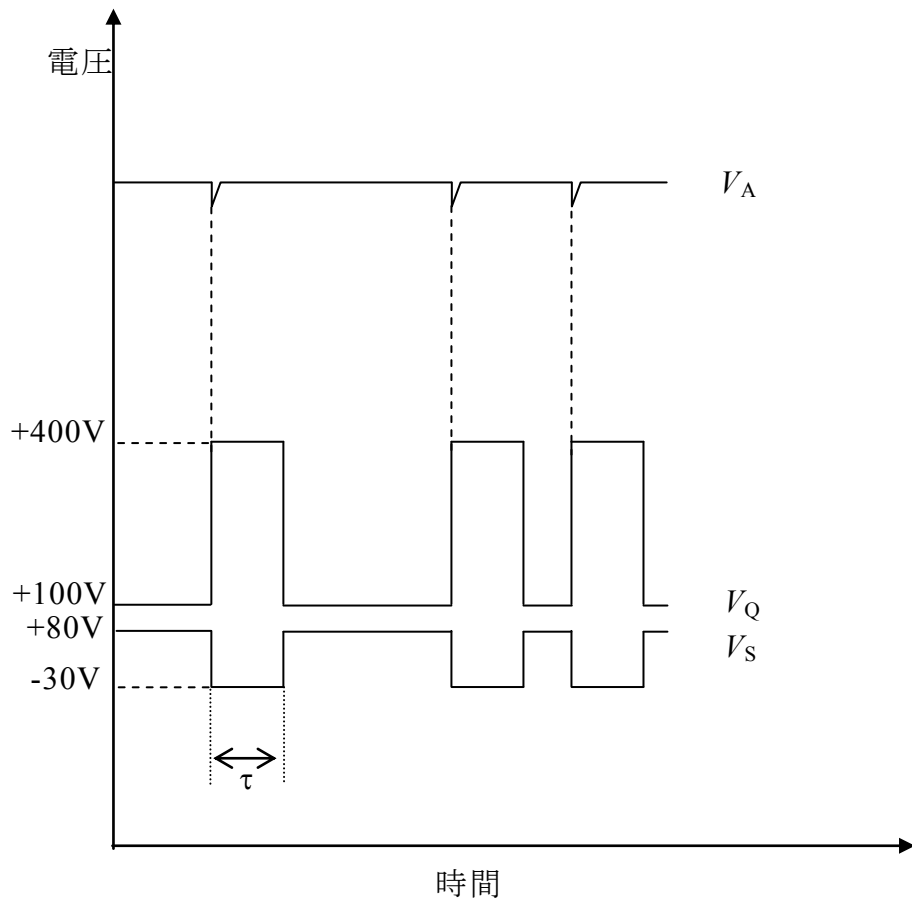
- 1 : カウンター容器 2 : 陽極 3 : クエンチンググリッド (G_Q)
 4 : サプレッサグリッド (G_S) 5 : 高圧電源 6 : クエンチング回路
 7 : サプレッサ回路 8 : 試料 9 : 光源 10 : プリアンプ 11 : 計数回路

Fig. 2.3.1 ループ状陽極オープンカウンターの概略図

これら多数の電子は、瞬時に陽極に収集されて1つの電気パルスを作る。電気パルスはプリアンプ(10)によって増幅され、計数回路(11)へと送られる。このようにして、カウンターに入射した1個の電子は1つの電気パルスとして検出される。しかしながら、この状態のまま放置しておくと、電子雪崩によって次々と電子と陽イオンが生成され、連続して電気パルスを作ってしまうことになる。したがって、次に入射する電子を新しい1つの電気パルスとして検出するためには、最初の電子が作った電子雪崩を一旦停止させるとともに、陽イオンを消滅させる必要がある。陽イオンを放置しておくと、サプレッサグリッド、クエンチンググリッド、カウンター内壁および試料に衝突して、それらから電子が放出されることがある。この場合も、試料から放出された電子によって発生した電気パルスを正しく計数することができなくなる。陽イオンを消滅させることで、これを防ぐことができる。

Fig. 2.3.2 に、陽極と2枚のグリッドの電圧の時間変化の概略図を示す。図に示すように、陽極に発生したパルスを検知すると同時に、回路の制御によってクエンチンググリッドおよびサプレッサグリッドの電圧を変化させる。クエンチンググリッドの電圧を100 Vから400 Vに変えると、陽極近傍の電界は弱められ、電子雪崩が停止する。同時に、サプレッサグリッドの電圧を80 Vから-30 Vに変えると、次の電子はカウンター内へ入射することができなくなる。この状態を3 ms 保持する(この時間をクエンチング時間という)。すると、電子雪崩によって生じ、カウンター内に残っていた全ての陽イオンは、グリッド内壁まで到達し、中性化される。クエンチング終了後、クエンチンググリッドおよびサプレッサグリッドの電圧は、それぞれ、100 V および 80 V に戻され、電子計数可能な状態となる。

以上の過程を繰り返すことによって、オープンカウンターは試料から放出された電子を計数する。しかしながら、計数される電気パルスの数は、実際に試料から放出された電子数とは異なる。その理由は2つある。1つはクエンチング時間中には電子を計数できない、すなわち不感時間が存在するからである。もう1つは、試料から放出された電子の全てが、カウンター内に入射するわけではないからである。よって、数え落とし補正が必要となるが、これについては後述する。



V_A : 陽極電圧 V_Q : クエンチンググリッド電圧 V_S : サプレッサグリッド電圧
 τ : クエンチング時間(3 ms)

Fig. 2.3.2 陽極と2枚のグリッドの電圧の時間変化

2.3.2 二重円筒型オープンカウンターの概要

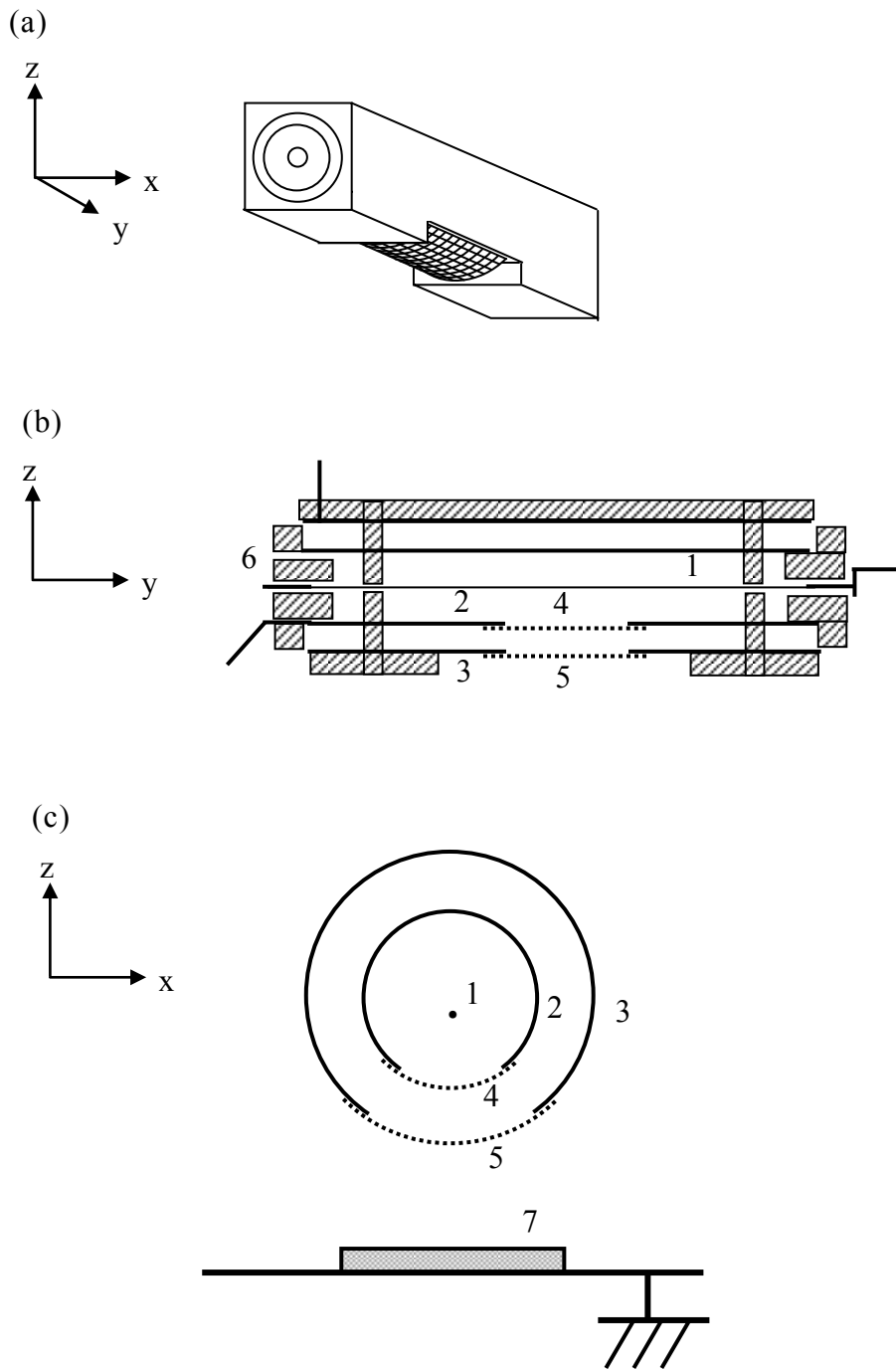
二重円筒型オープンカウンター[2]の概略図を Fig. 2.3.3 (a)に示す。この図に示した y-z 断面図、x-z 断面図を、それぞれ Fig. 2.3.3 (b), (c)に示す。陽極 (1) は直径 50 μm の金メッキされたタングステン線で、2つの同軸円筒の中心軸にあり、内側の円筒 (2) と外側の円筒 (3) の直径は、それぞれ 10 mm、14 mm である[2]。これらの円筒に取り付けられたメッシュが、それぞれクエンチンググリッド (4) とサプレッサグリッド (5) として機能する。計数動作の原理や制御回路は、ループ状陽極オープンカウンターと同じである。

このように、二重円筒型オープンカウンターの構造は単純で対称性が良いため、陽極周辺の電界強度、すなわちサプレッサグリッドとクエンチンググリッドとの間の電界 $E_1(r)$ 、およびクエンチンググリッドと陽極との間の電界 $E_2(r)$ を容易に見積もることができ、次式で表すことができる[2]。

$$E_1(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{V_Q - V_S}{\ln(R_S / R_Q)} \quad (2.3.1)$$

$$E_2(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{V_A - V_Q}{\ln(R_Q / R_A)} \quad (2.3.2)$$

ここで、 r はカウンターの中心軸からの距離、 V_Q はクエンチンググリッドに印加した電圧、 V_S はサプレッサグリッドに印加した電圧、 R_S は中心軸からサプレッサグリッドまでの距離、 R_Q は中心軸からクエンチンググリッドまでの距離、 V_A は陽極に印加した電圧、 R_A は陽極の半径である。カウンター内での O_2^- イオンの移動を考えると、式(2.3.1)および式(2.3.2)で与えられる電界強度を用いることができるので、二重円筒型オープンカウンターは電子計数機構の解析に都合が良く、定量性の検証に役立てられた[2]。さらに、二重円筒型オープンカウンターは小型であることから、ループ状陽極オープンカウンターより 680 V も低い陽極電圧で電子を計数できることが確認された[2]。



1 : 陽極 2 : 内側の円筒 3 : 外側の円筒 4 : クエンチンググリッド (G_Q)
 5 : サプレッサグリッド (G_S) 6 : 気体導入口 7 : 試料

Fig. 2.3.3 (a) 二重円筒型オープンカウンターの概略図
 (b) y-z 断面図 (c) x-z 断面図

2.3.3 不感時間と数え落とし補正

オープンカウンターの計数動作は前述のとおりであり、不感時間を持つ。このことは、不感時間中に起こったはずの事象を数え落とすことを意味し、測定した計数値を補正する必要性を示す。これを補正する操作を数え落とし補正という。野口らによって、不感時間を含めた計数機構の詳細が解析され、実用的な数え落とし補正式が導かれた[16]。また、長島らによる二重円筒型オープンカウンターを用いた検証により、数え落とし補正の妥当性が定量的に確認された[2]。ここでは、現在までに解明されている計数機構と不感時間について述べる。

オープンカウンターは、パルス後に一定の不感時間 τ が生じることから、その振る舞いは非麻酔型[17, 18]と理解され、単位時間にカウンター内に入射する電子数 N_{in} は、

$$N_{in} = N_{em} f = \frac{N_{obs}}{1 - \tau N_{obs}} \quad (2.3.3)$$

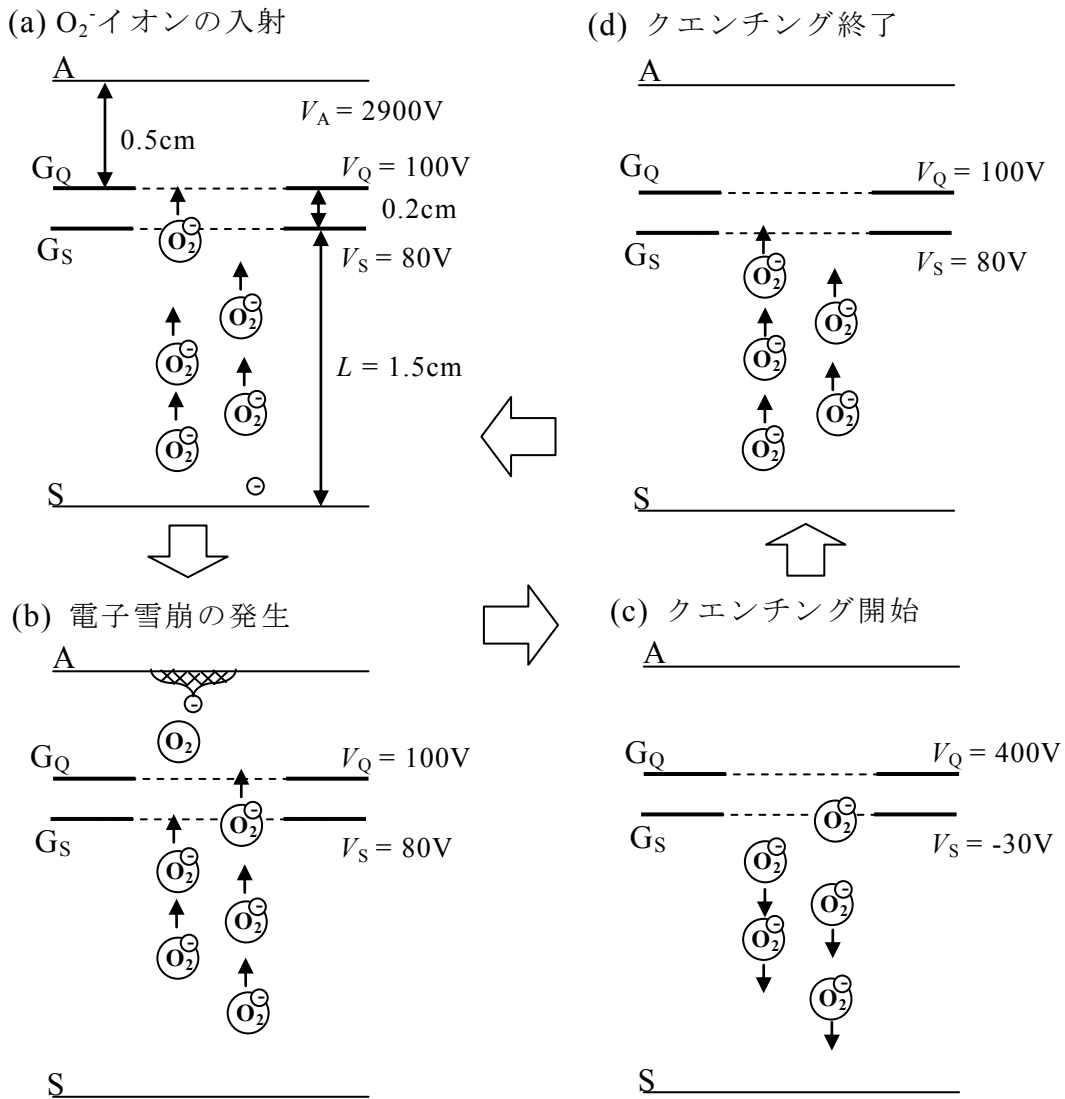
で表わされる[2, 16]。ここで、 f は放出電子がカウンター内に入射する確率、 N_{em} は単位時間に試料から放出された電子数、 N_{obs} は単位時間に計測された電気パルス数である。

次に、オープンカウンターの不感時間の詳細について、 O_2^- イオンの挙動を時間的に追いかけて述べる。Fig. 2.3.4は、電子計数のサイクルを4つの場面に分けて示したものであるが、野口らのモデル[16]を二重円筒型オープンカウンターに対応させたものである。

試料から放出された光電子は、試料表面近傍で空気中の O_2 分子に付着して O_2^- イオンとなり、カウンターの方向へとドリフトする。(a)は先頭の O_2^- イオンがサプレッサグリッドへと到達した状態である。サプレッサグリッドを通過してカウンター内に入射した O_2^- イオンは、クエンチンググリッドを経て陽極近傍へと向かい、電子雪崩を起こして電気パルスを発生させる。これが(b)である。ここで、 O_2^- イオンがサプレッサグリッドを通過してから電気パルスが発生するまでの時間を τ_1 とする。電気パルスを検出すると、クエンチンググリッドとサプレッサグリッドの電圧が切り替えられてクエンチングが開始されるが、その時間(クエンチング時間)を τ_2 とする。(c)はクエンチング時間中の様子を示したものであるが、カウンターの外側、すなわち、試料とサプレッサグリッドの間に残った O_2^- イオンは、サプレッサグリッドの電圧が負であるために試料の方へ押し戻される。この距離を d とすると

$$d = -\mu \frac{V'_S}{L} \tau_2 \quad (2.3.4)$$

となる。ここで、 μ は1気圧の空気中における O_2 イオンの移動度、 L は試料とサプレッサグリッド間の距離である。クエンチング時間が終了してサプレッサグリッドの電圧が元に戻ると、試料とサプレッサグリッド間に残った O_2 イオンは再びカウンターに向かってドリフトする(d)。



A : 陽極 G_Q : クエンチンググリッド G_S : サプレッサグリッド S : 試料
 V_A : 陽極電圧 V_Q : クエンチンググリッドの電圧
 V_S : サプレッサグリッドの電圧

Fig. 2.3.4 オープンカウンターの計数メカニズム

O_2^- イオンがクエンチング時間中に押し戻された距離を取り戻すのに要する時間を τ_3 とすると、

$$d = \mu \frac{V_S}{L} \tau_3 \quad (2.3.5)$$

と表すことができ、式(2.3.4)と式(2.3.5)より

$$\tau_3 = -\frac{V'_S}{V_S} \tau_2 \quad (2.3.6)$$

である。次のパルスが発生させるのは、クエンチング終了時にサプレッサグリッドの最も近くにいた O_2^- イオンである。この O_2^- イオンは、さらにサプレッサグリッドまでドリフトするために時間 τ_4 を経てからカウンターへ入射する。試料からの光電子放出は時間的にランダムで、かつ確率の小さい現象であるので、電子が放出される時間間隔、およびカウンターに入射する時間間隔は、ポアソン分布に従うものと仮定できる。このとき τ_4 は入射イオンの平均時間間隔 $1/N_{in}$ に等しくなる。すなわち、

$$\tau_4 = \frac{1}{N_{in}} \quad (2.3.7)$$

となる[16]。このようにして、Fig. 2.3.4 の(a)から(d)の動作を繰り返しながら電子を計数する。

1つのパルスが発生してから次のパルスが発生するまでの平均時間間隔は $(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4)$ と表わされるので、単位時間に計数されるパルス数 N_{obs} は、

$$N_{obs} = \frac{1}{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4} \quad (2.3.8)$$

となる。式(2.3.8)を τ_4 について整理し、式(2.3.7)に代入すると、

$$N_{in} = N_{em} f = \frac{N_{obs}}{1 - (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) N_{obs}} \quad (2.3.9)$$

が得られる。式(2.3.9)は、式(2.3.3)式の τ を $(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)$ で置き換えたものに相当する。つまり不感時間 τ は、サプレッサグリッドを通過した O_2^- イオンが陽極でパルスが発生させるまでの時間 τ_1 、クエンチング時間 τ_2 、 O_2^- イオンがクエンチング時間中に押し戻された距離を取り戻すのに要する時間 τ_3 の和で表される[16]。二重円筒型オープンカウンターでは、式(2.3.1)で表されるサプレッサグリッドとクエンチンググリッドとの間の電界 $E_1(r)$ 、および式(2.3.2)で表されるクエンチンググリッドと陽極との間の電界 $E_2(r)$ を用いて、不感時間 τ を次式で表すことができる[2]。

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = \int_{R_Q}^{R_S} \frac{dr}{\mu E_1(r)} + \int_{R_A}^{R_Q} \frac{dr}{\mu E_2(r)} + \tau_2 - \tau_2 \frac{V'_S}{V_S} \quad (2.3.10)$$

次に、放出された電子がカウンター内に入射する確率 f について、 O_2^- イオンがサブレッサグリッドに到達するまでに受ける散乱の効果を考える。 O_2^- イオンが試料表面からサブレッサグリッドまでドリフトするのに必要な時間を t とすれば、サブレッサグリッドに到達した O_2^- イオンの密度 $n(t)$ は次のように表される[16]。

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \quad (2.3.11)$$

ここで、 n_0 は試料表面での O_2^- イオンの密度である。また、 T は空気分子による O_2^- イオンの散乱係数であり、照射光のスポット半径を r_s 、空気中での O_2^- イオンの拡散係数を D_i とすれば、

$$T = \frac{r_s^2}{D_i} \quad (2.3.12)$$

と表わされる。 O_2^- イオンは、カウンターに入射するまでに何度も空気分子と衝突して散乱されるため、試料表面では光の照射スポット内にのみ分布しても、散乱によって徐々に広がり、その密度は時間とともに減少していく。ここで、 N_{in}/N_{em} と $n(t)/n_0$ が等しいならば、式(2.3.11)は

$$N_{in} = N_{em} f = N_{em} \exp\left(-\frac{t D_i}{r_s^2}\right) \quad (2.3.13)$$

となる。

ここで、 O_2^- イオンが試料表面からサブレッサグリッドまでドリフトするのに必要な時間 t について考える。まず、 O_2^- イオンが形成されてからサブレッサグリッドに到達するまでの間に、1度も陽極でのパルスが発生しなかった場合の移動時間を t_0 とすると、

$$t_0 = \frac{L}{\mu E_L} \quad (2.3.14)$$

と表すことができる。しかしながら、 O_2^- イオンがサブレッサグリッドに到達するまでの間に陽極でパルスが発生すると、クエンチング時間 τ_2 の間に試料側へと押し戻され、その後 τ_3 で復帰する。つまり、パルスが発生する平均時間間隔 $(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4)$ のうち、 O_2^- イオンが前進できる正味の時間は $(\tau_1 + \tau_4)$ で、 $(\tau_2 + \tau_3)$ の間には前進していない。よって、ある O_2^- イオンがサブレッサグリッドに到達するまでの時間 t は、パルス発生に伴う余分な時間を t_0 に加えて、

$$t = \frac{L}{\mu E_L} + m(\tau_2 + \tau_3) \quad (2.3.15)$$

で表される。ここで m は O_2^- イオンがサブレッサグリッドに到達するまでに陽極で発生するパルス数である。 $(\tau_1 + \tau_4)$ の間に O_2^- イオンが前進する距離は $\mu E_L(\tau_1 + \tau_4)$ であるから、 m を書き直して、

$$t = \frac{L}{\mu E_L} + \frac{L}{\mu E_L(\tau_1 + \tau_4)}(\tau_2 + \tau_3) \quad (2.3.16)$$

となる。ここで、式(2.3.8)より、

$$\tau_1 + \tau_4 = \frac{1}{N_{obs}} - (\tau_2 + \tau_3) \quad (2.3.17)$$

であるから、これを式(2.3.16)に代入して整理すると、

$$t = \frac{L}{\mu E_L \{1 - (\tau_2 + \tau_3)N_{obs}\}} \quad (2.3.18)$$

と表される。よって、入射確率 f は

$$f = \exp\left[-\frac{LD_i}{r_s^2 \mu E_L \{1 - (\tau_2 + \tau_3)N_{obs}\}}\right] \quad (2.3.19)$$

となる。よって、

$$N_{em} = \frac{N_{obs}}{1 - (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)N_{obs}} \exp\left[\frac{LD_i}{r_s^2 \mu E_L \{1 - (\tau_2 + \tau_3)N_{obs}\}}\right] \quad (2.3.20)$$

が得られる。

以上のような数え落とし補正が妥当であることを示すには、単位時間に試料から放出された光電子数 N_{em} と単位時間に計測されるパルス数 N_{obs} の関係を実験的に検証する必要がある。しかしながら、大気中で電子数を計数できる装置はオープンカウンターののみであるので、オープンカウンターを使わずに N_{em} を見積もることはできない。そこで、 N_{em} と N_{obs} の関係を検証するために、式(2.1.2)のような N_{em} と N_{ph} の比例関係を利用する。つまり、照射光のエネルギー $h\nu$ を一定として、同一試料で N_{ph} に対する N_{obs} の関係を調べる。具体的には、Fig. 2.1.2 で示した、分光器の直前にある減光フィルタとアイリスを調節することにより、 N_{ph} を変えながら N_{obs} を計測するのである。このような検証により、式(2.3.20)の数え落とし補正の妥当性が示された[2, 16]。なお、現在でも、実際に使用するオープンカウンターの不感時間は、この関係を利用して、 N_{ph} に対する N_{obs} を実測し、 N_{ph} と N_{em} が直線になるように決められる。

第 2 章の参考文献

- [1] H. Kirihata, M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 68
- [2] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba, M. Uda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 373 (1996) 148
- [3] C. N. Berglund, W. E. Spicer, *Phys. Rev.* 136 (1964) A 1030
- [4] R. H. Fowler, *Phys. Rev.* 38 (1931) 45
- [5] E. O. Kane, *Phys. Rev.* 127 (1962) 131
- [6] G. W. Gobeli, F. G. Allen, *Phys. Rev.* 127 (1962) 141
- [7] W. Gordy, W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 439
- [8] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1215
- [9] 塚田 捷, 仕事関数, p.113 (共立出版, 1989)
- [10] G. M. Guichar, C. A. Sébne, C. D. Thuault, *Surf. Sci.* 86 (1979) 789
- [11] G. M. Guichar, M. Balkanski, C. A. Sébenne, *Surf. Sci.* 86 (1979) 874
- [12] M. Uda, Y. Nakagawa, T. Yamamoto, M. Kawasaki, A. Nakamura, T. Saito, K. Hirose, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 88-91 (1998) 767
- [13] M. Uda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 284
- [14] H. Monjushiro, I. Watanabe, *Anal. Sci.* 11 (1995) 797
- [15] K. Nishimori, K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8042
- [16] T. Noguch, S. Nagashima, M. Uda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 342 (1994) 521
- [17] G. F. Knoll, in *Radiation Detection and Measurement* (John Wiley & Sons, New York, 1989) p.120
- [18] J. W. Müller, *Nucl. Instrum. Meth.* 112 (1973) 47

第3章 測定可能範囲の高エネルギー域への拡張

PYSAの主な適用例の1つに有機エレクトロニクス分野（有機エレクトロロミネッセンス、有機太陽電池、有機トランジスタ等）がある。材料を接合した際の界面の抵抗がイオン化ポテンシャルの影響を強く受けることから、PYSAは有機電子材料の測定に採用された[1-12]。新規材料開発が盛んになるとともに、測定可能エネルギー範囲が3.4 eVから6.2 eVである既存のPYSA装置では測定できない、イオン化ポテンシャルの大きな材料も現れ、高エネルギー域への拡張が望まれるようになった。

PYSA装置の測定可能エネルギー範囲の上限が6.2 eVとされていた理由は、それ以上のエネルギーを持つ光は大気中の酸素により吸収されるからである。そこで、新しい照射光学系を開発することにより、測定可能エネルギー範囲の拡張を試みた。本章では、新しい照射光学系の試作と評価、およびこれを用いることで実現した有機材料の測定、ならびに機能性酸化物の測定について述べる。

3.1 窒素置換型光学系の試作と評価

紫外線領域の酸素の吸収断面積の例[13-16]をFig. 3.1.1に示す。図に示したように、200 nmより短い波長域、すなわち6.2 eVより高いエネルギー域で、吸収断面積が著しく増加する。強度 I_0 の紫外線が、 x cm通過した後に強度 I_x となる場合、

$$I_x = I_0 \exp(-\sigma n x) \quad (3.1.1)$$

の関係が成り立つ。 n は密度（ 1cm^3 あたりの個数）、 σ は吸収断面積である。つまり、6.2 eVより高いエネルギー域では、酸素による吸収によって強度が著しく減衰するのである。PYSA装置の測定範囲を高エネルギー側へと拡張するには、酸素による吸収を軽減しなければならないが、光学系の制約により式(3.1.1)における x を縮小できない。このことは、光路中の酸素をできる限り少なくする必要があることを意味する。そこで、従来同様に試料を大気中に設置し、放出光電子計測にはオープンカウンターを用いるが、試料の直前までの光路中の酸素を除外できる光学系を装備したPYSA装置を開発した。この設計では、PYSAの利点を維持したまま測定可能範囲を高エネルギー側へ拡張できる。なお、メンテナンス性の観点から、真空タイプの照射光学系ではなく、窒素置換タイプの照射光学系を採用することにした。

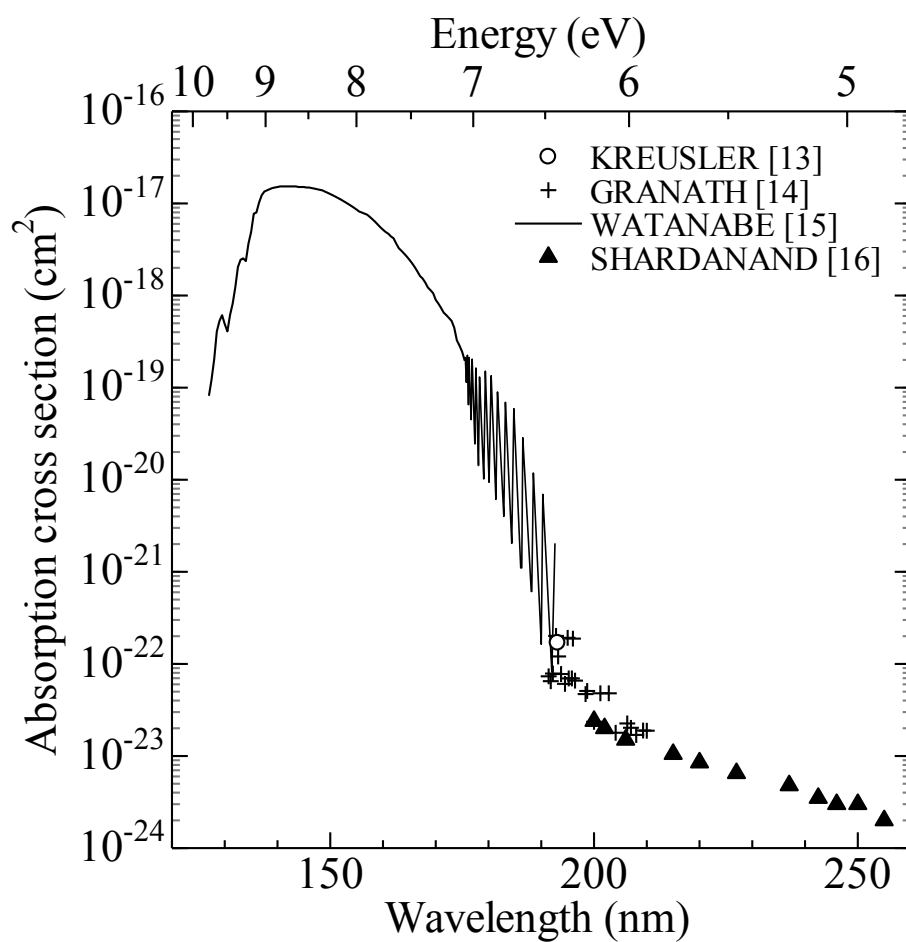
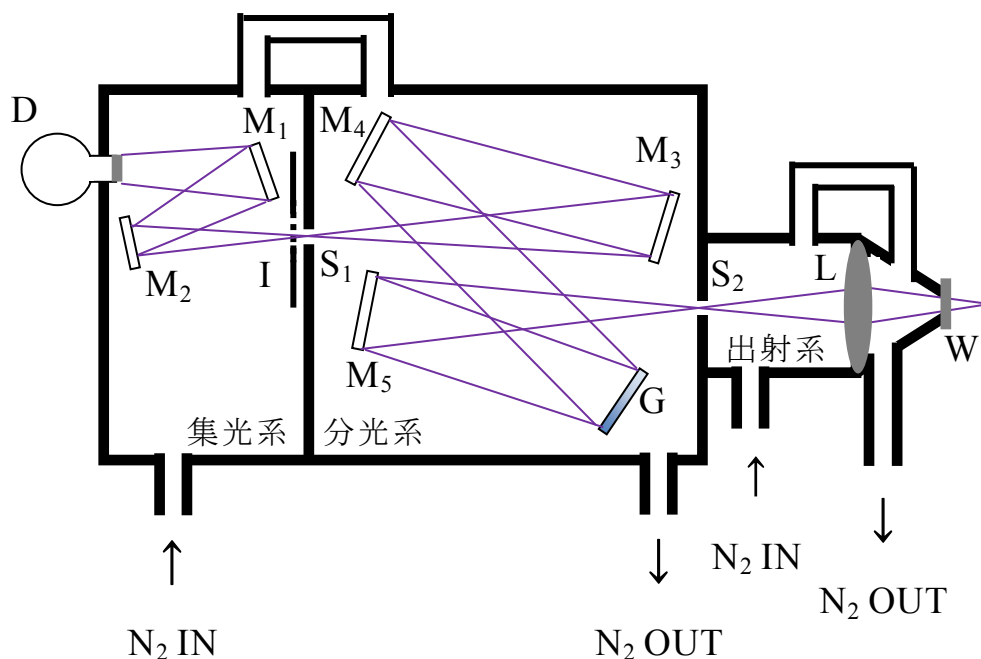


Fig. 3.1.1 紫外線領域の酸素の吸収断面積[13-16]

試作した窒素置換型光学系の模式図を Fig. 3.1.2 に示す。重水素ランプ (D) から放出された紫外線は、2 枚のミラー (M₁, M₂) によって反射され、入射絞り (I) を通り入射スリット (S₁) に集光される。入射スリット手前の絞りは、照射光子数を調節するためのものである。入射スリットを通過した後、2 枚のミラー (M₃, M₄) で反射され、回折格子 (G) で単色化される。単色化された光は、ミラー (M₅) で反射されて出射スリット (S₂) に集光され、CaF₂ 製のレンズ (L) および窓 (W) を通過して外部に放出される。光のエネルギー E と波長 λ には

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1.2)$$

の関係がある。 c は光の速さである。高エネルギー域へと拡張する際、波長分解能を向上させる必要があり、従来型光学系では 100 mm であった焦点距離を 200 mm とした。窒素ガスは N₂ IN から導入され、N₂ OUT から排気される。このようにして、重水素ランプから CaF₂ 窓まで、つまり PYSA で測定する試料の直前までの光路が窒素で置換される。



D : 重水素ランプ (浜松ホトニクス L7292) M₁, M₂, M₃, M₄, M₅ : ミラー
 I : 入射絞り S₁, S₂ : スリット G : 回折格子 L : CaF₂ レンズ W : CaF₂ 窓

Fig. 3.1.2 窒素置換型光学系の概略図

回折格子を動かして出射される光のエネルギーを変えながら、単位時間あたりの光子数 (N_{ph}) を光電子増倍管 (浜松ホトニクス R1080) で測定した。このとき入射絞りは開放、つまり、光子数が最大となる状態とした。測定手順は以下のとおりである。

- ① 入射絞りを完全に閉めた状態で光電子増倍管の出力電圧を読み取り、バックグラウンド V_B とした。
- ② 分光器を操作して照射光のエネルギーを設定した。
- ③ 入射絞りを開放状態とし、光電子増倍管の出力電圧を読み取って V_o とした。
- ④ 式(3.1.2)により N_{ph} を求めた。

$$N_{ph}(h\nu) = \frac{(V_o - V_B)}{G_A \times R_S(h\nu) \times h\nu \times 1.60219 \times 10^{-19}} \quad (3.1.3)$$

ここで、 G_A は光電子増倍管のアンプゲインで、本試験では $G_A=10^5$ V/A である。また $R_S(h\nu)$ はエネルギー $h\nu$ の光に対する光電子増倍管の放射感度で、本試験で用いた光電子増倍管の放射感度曲線は Fig. 3.1.3 のとおりである。 $h\nu \times 1.60219 \times 10^{-19}$ は、エネルギーの単位を J に変換するためのものである。なお、式(3.1.3)により、光量 I_{UV} (単位は W=J/s) は次式で与えられる。

$$I_{UV}(h\nu) = \frac{(V_o - V_B)}{G_A \times R_S(h\nu)} \quad (3.1.4)$$

光学系内部が大気のとくと、窒素置換したときの N_{ph} を比較した。窒素置換については、光学系内部を十分に置換するため、流量 5.0 L/min で約 10 時間窒素ガスを流し、 N_{ph} の測定中も流量 2.0 L/min で流し続けた。窒素ガスは濃度 99.999% のボンベガスを使用した。なお、窒素置換したときの測定においては、窒素置換型光学系の CaF_2 窓から光電子増倍管までの距離を変えた測定も行った。

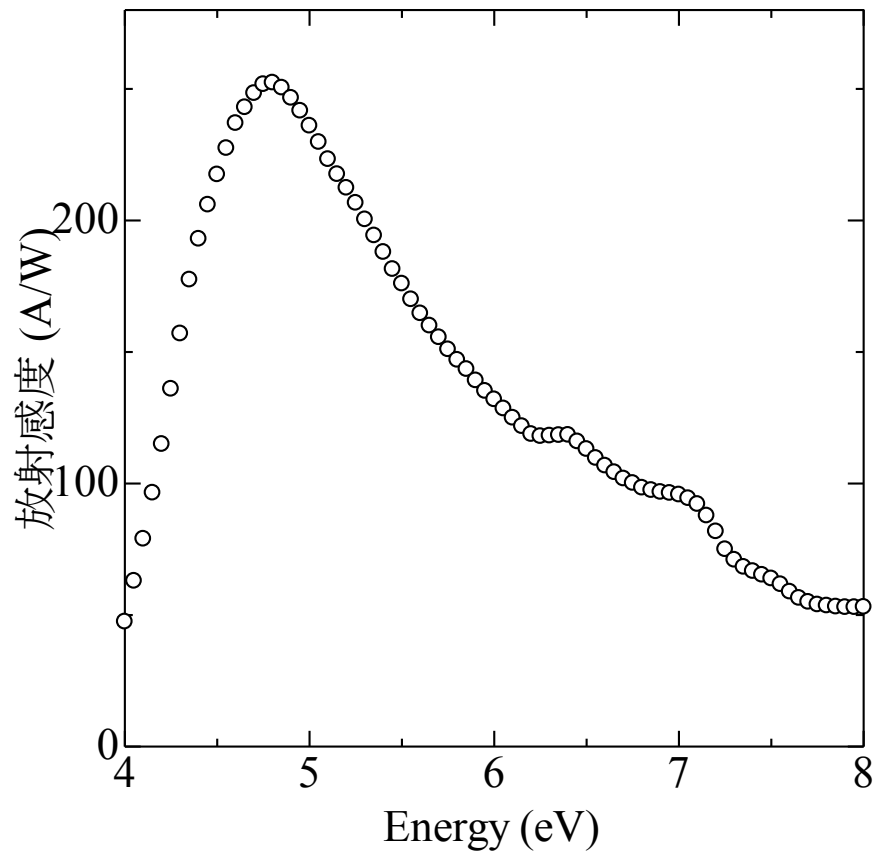


Fig. 3.1.3 光電子増倍管の放射感度

光学系内部が大気のとくと、光学系内部を窒素置換したときの単位時間あたりの検出光子数を Fig. 3.1.4 に示す。図に示したとおり、光学系内部が大気のとときには 6.2 eV 以上で急激に減少するのに対し、窒素置換の場合には 6.2 eV より高いエネルギーの紫外線が照射可能であることがわかる。

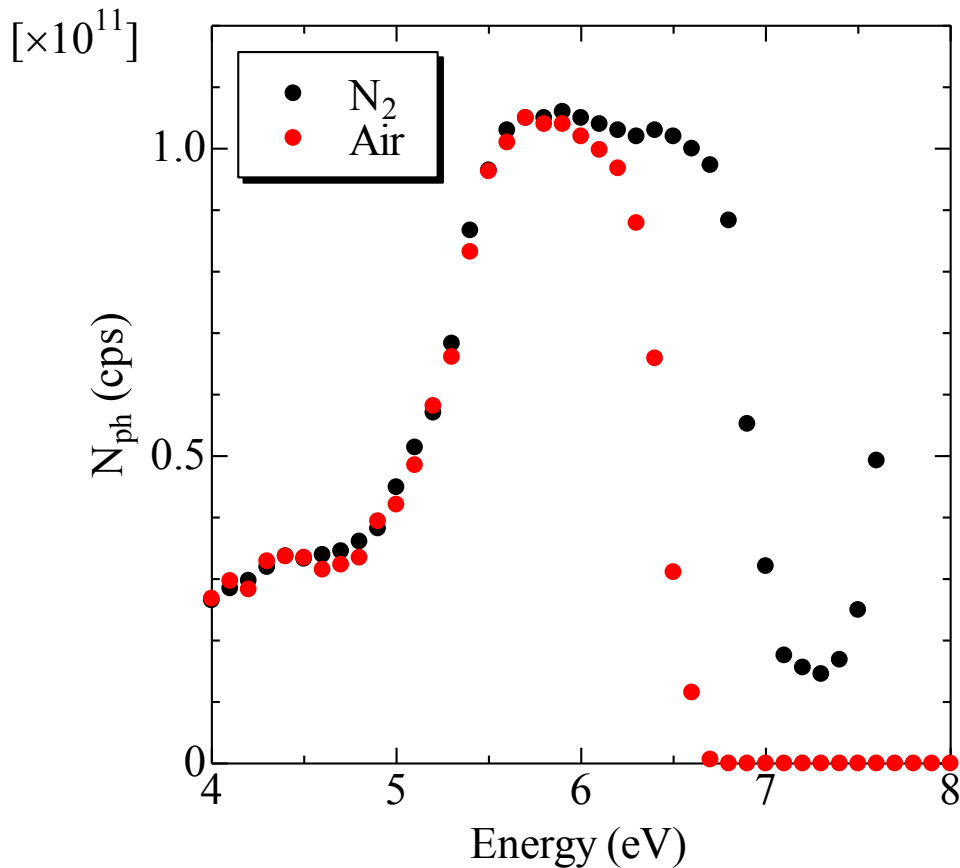


Fig. 3.1.4 単位時間あたりに検出される光子数の比較

窒素置換型光学系において、 CaF_2 窓から光電子増倍管までの距離を変えた測定結果を Fig. 3.1.5 に示す。光電子増倍管までの距離が長くなると、酸素の吸収によって単位時間あたりの検出光子数が減少する。高エネルギーほど顕著であるが、これは Fig.3.1.1 に示したとおり、酸素の吸収断面積が高エネルギーほど大きいためである。試作した窒素置換型光学系は、PYSA 装置の光源として用いることを目的としている。すなわち、試料に紫外線を照射し、試料から

放出された光電子をオープンカウンターで大気中にて計数する。試料とオープンカウンターを配置するため、CaF₂ 窓から試料までの距離は最近接でも 7.0 mm 程度確保する必要がある。窒素置換型光学系を用いる場合の照射光のエネルギーの上限を決めるにあたり、本実験結果の妥当性を検証した。式(3.1.1)は、

$$\ln(I_x) = \ln(I_0) - \sigma n x \quad (3.1.5)$$

と書き換えられるので、 x に対する $\ln(N_{\text{ph}})$ のプロットは直線になる。そこで、6.8, 7.0, 7.2, 7.4 eV の結果を用いて $\ln(N_{\text{ph}})$ と x の関係をプロットしたところ、Fig. 3.1.6 に示したように良い直線性を示した。式(3.1.5)が示すように、Fig. 3.1.6 の近似直線の傾きは $-\sigma n$ である。大気中の酸素濃度を 20.9vol%、気圧を 1 気圧として、近似直線の傾きから σ を求めたところ、Fig. 3.1.7 に示すように過去の報告例[15]とおおよそ一致する値が得られた。以上のことは実験結果が妥当性であることを意味する。なお、これ以降の実験では窒素置換型装置の測定範囲の上限を 7.0 eV とした。

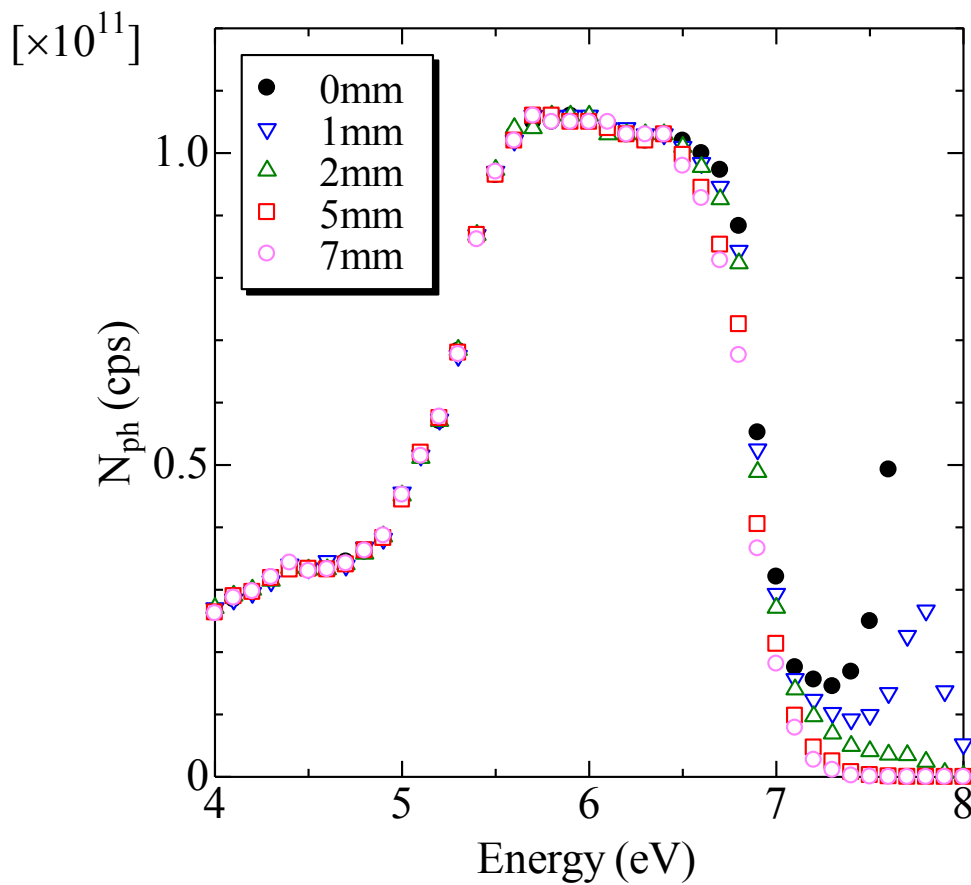


Fig. 3.1.5 光子数の減少

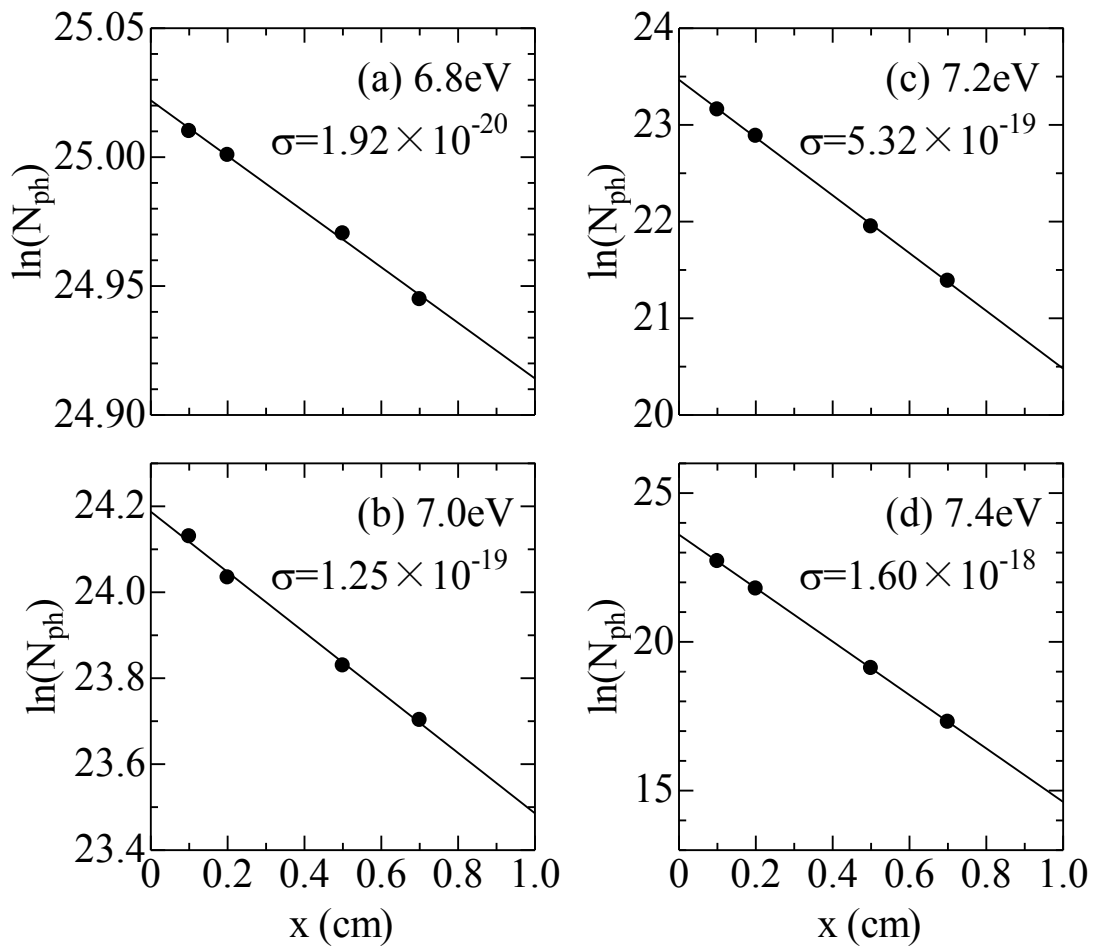


Fig. 3.1.6 $\ln(N_{ph})$ と x の関係

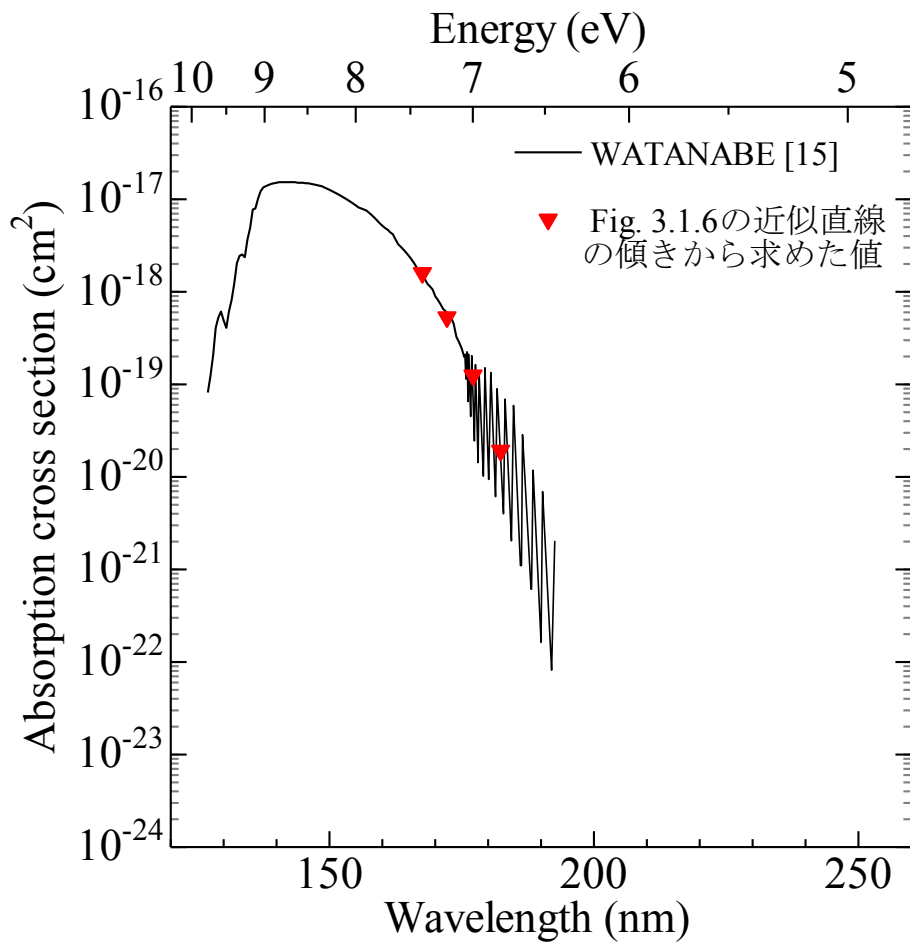


Fig. 3.1.7 測定結果から見積もった吸収断面積と過去の報告例[15]との比較

量産化にあたり、光学系の窒素置換に必要な時間を評価した。Fig.3.1.2 に示した集光系と分光系は1つの容器内に納められているが、最初の試作では側面4枚と上下2枚の計6枚の板で組み立てられた構造であった。量産品においては、側面4枚と底面が一体となった構造を削り出しにより作製し、リークを抑えて置換効率の向上を図った。ここでは、前者を組み立て型、後者を削り出し型と呼ぶことにする。99.999%の窒素ガスを流量5.0 L/minで導入したときの経過時間と7.0 eVの光子数の関係をFig. 3.1.8に示す。組み立て型では、窒素ガス導入開始から約150分経過後まで光子数が増加し続け、その後は一定の値となった。これに対して、削り出し型では、約30分経過後には一定の値となった。リーク抑制により窒素置換に必要な時間が約30分に短縮されたことを示している。

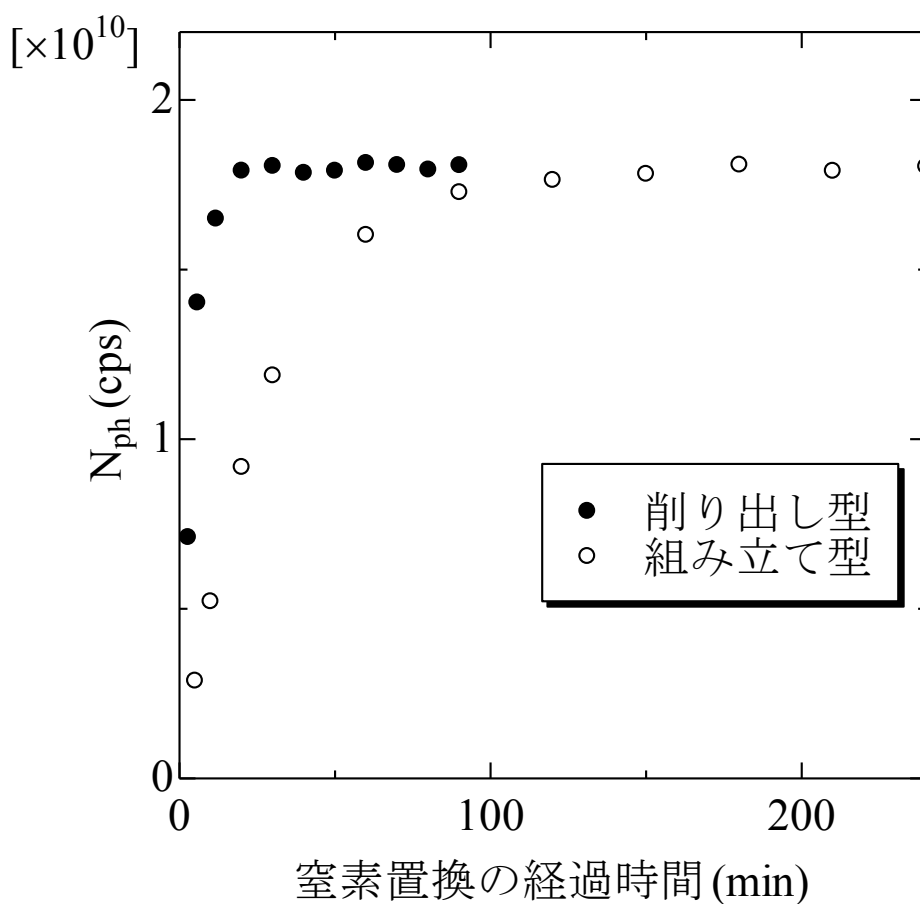


Fig. 3.1.8 窒素置換の経過時間と7.0 eVの光子数 N_{ph} の関係

さらに、99.9%の窒素ガスで置換した場合との比較も行った。ここでは、CaF₂窓から光電子増倍管までの距離を 1 mm および 7 mm とし測定した。Fig. 3.1.9(a), (b)に示すように、7.0 eV より高いエネルギーでは純度の影響が顕著である。なお、7.0 eV 以下の領域では、99.9%の窒素でも十分であるが、6.5~7.0 eV 付近は純度の影響を受けやすいので、純度一定で窒素ガスを供給する必要がある。

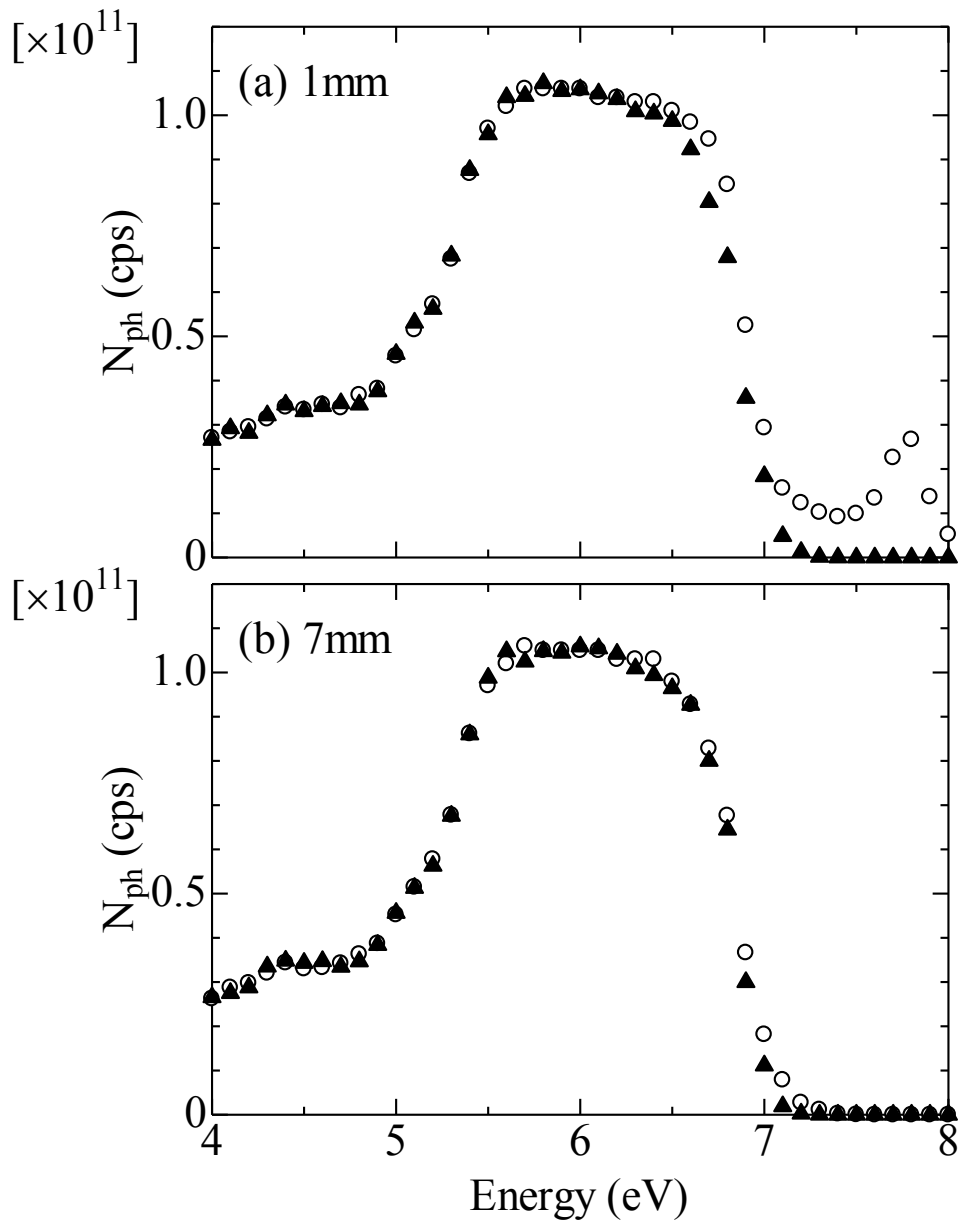
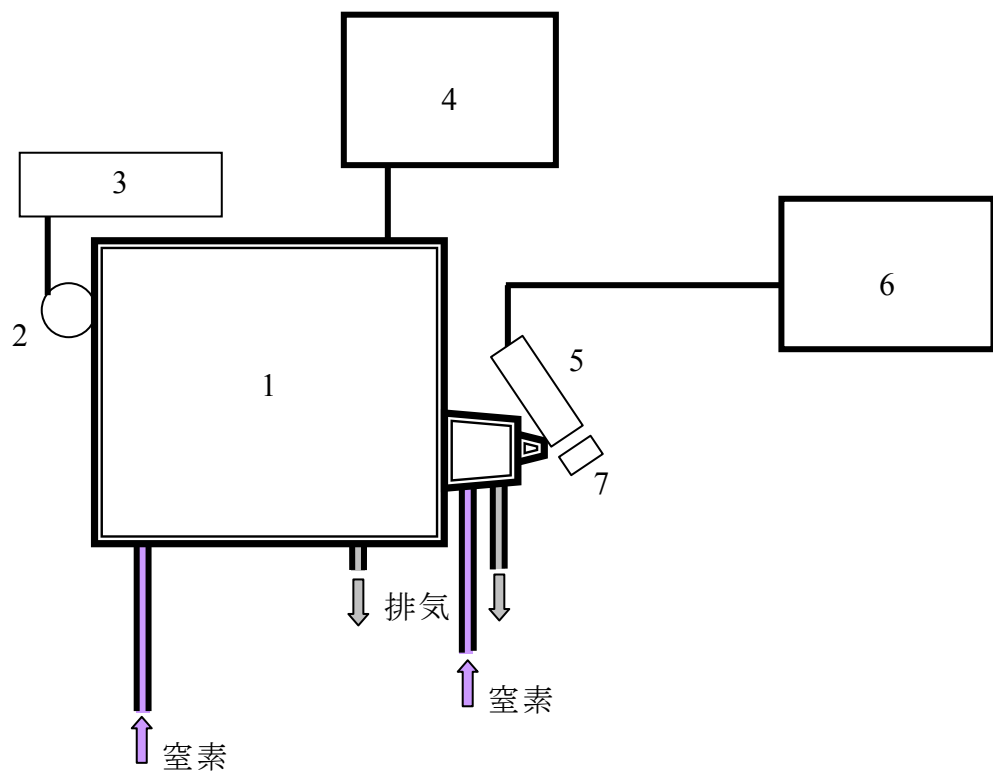


Fig. 3.1.9 供給窒素ガスの純度に対する N_{ph} の依存性 (○:99.999% ▲:99.9%)

3.2 窒素置換型光学系を用いた PYSA 測定

Au 板（厚さ 0.3 mm, 寸法 30×30 mm², 純度 99.9% : 徳力本店）の PYSA 測定を、窒素置換型光学系を用いて Fig. 3.2.1 に示す配置で 4.0 eV から 7.0 eV の範囲で行った。また、従来型光学系で 4.0 eV から 6.2 eV の範囲の測定も行った。なお、光電子計数にはいずれの場合も二重円筒型オープンカウンターを用いた。



- 1 : 窒素置換型光学系 2 : 重水素ランプ 3 : ランプ電源 4 : 駆動回路
5 : 二重円筒型オープンカウンター 6 : 計数回路
7 : 試料または光電子増倍管

Fig. 3.2.1 窒素置換型光学系の装置構成

Au 板の測定の結果得られた Yield を Fig. 3.2.2(a)に示す。まず、6.2 eV 以下の領域では、窒素置換型光学系を用いて測定した結果は従来型と同等であることを確認した。さらに、従来型光学系では不可能であった 6.2 eV 以上 (7.0 eV まで)の PYSA 測定が可能であることも確認できた。Fig. 3.2.2(b)に示すように、Yield^{1/2}とエネルギーのプロットは 6.2 eV 以上の領域も含めてよい直線性を示した。直線部分の回帰直線とバックグラウンドとの交点から見積もった E_{PET} は、従来型、窒素置換型ともに 4.79 ± 0.02 eV であった。これは、窒素置換型光学系が、従来型と同等の性能を有することを示している。

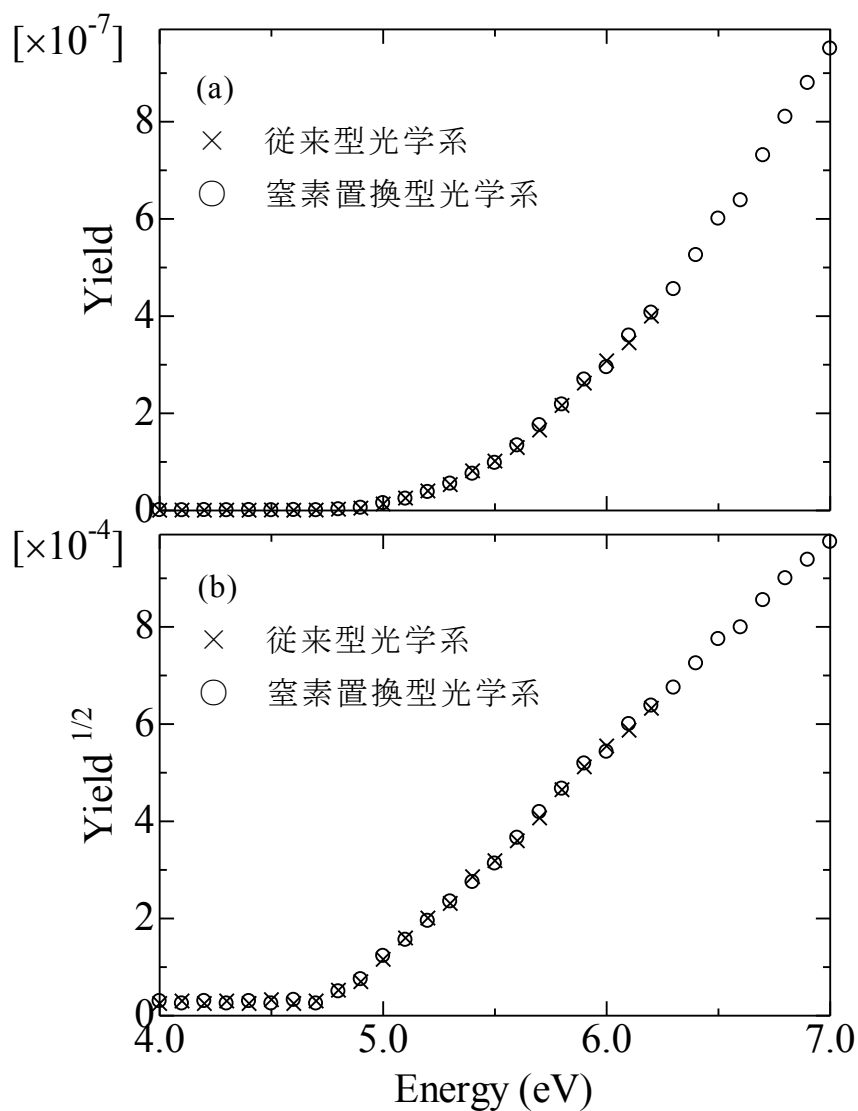


Fig. 3.2.2 Au 板の測定結果

(a) Yield (b) Yield^{1/2}

3.3 有機材料の電子状態解析

前述のとおり、窒素置換型光学系を用いた PYSA により、6.2 eV から 7.0 eV までの測定も可能となった。ここでは、従来型光学系では不可能であった有機材料の測定例として、Hexaphenylcyclotrisiloxane の E_{PET} の解析結果[17]、およびフタロシアニンの状態密度 (DOS) の解析結果[17]を示す。

Hexaphenylcyclotrisiloxane とフタロシアニンは ITO (Indium Tin Oxide) 上に真空蒸着した薄膜を用い、窒素置換型光学系を用いて Fig. 3.2.1 のような配置で、4.0 eV から 7.0 eV の範囲で測定した。

Hexaphenylcyclotrisiloxane の測定結果と分子構造を Fig. 3.3.1 に示す。直線部分の回帰直線とバックグラウンドとの交点から見積もった E_{PET} は 6.49 eV で、従来型の測定範囲の上限よりも大きな E_{PET} の物質の測定が可能となったことが確認された。

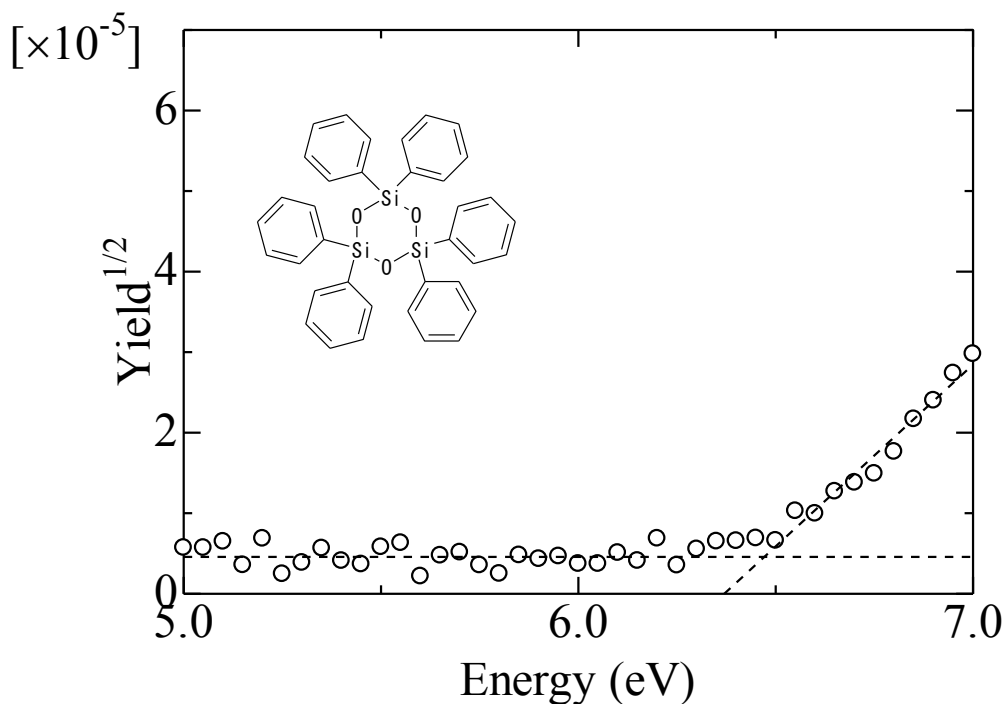


Fig. 3.3.1 Hexaphenylcyclotrisiloxane の測定結果

フタロシアニン (phthalocyanine : Pc) の分子構造を Fig. 3.3.2 に示す。本研究では、中心が Fe, Ni, Cu, H₂ のフタロシアニン (FePc, NiPc, CuPc, H₂Pc) を用いた。CuPc の Yield を Fig. 3.3.3(a) に示す。6.0 から 6.5 eV 付近に平坦な部分があり、その後再び上昇している。微分して DOS を見積もると、Fig. 3.3.3(b) のように 2 つ目のピークが現れた。この 2 つ目のピークは窒素置換型光学系を用いた実験によってのみ検出可能なエネルギーに位置している。紫外線光電子分光 (UPS) によって、真空中で測定されたスペクトル[18]にも、同様に 2 つ目のピークが見られることから (Fig. 3.3.4)、7.0 eV までの領域で DOS 測定を行えることが確認できた。

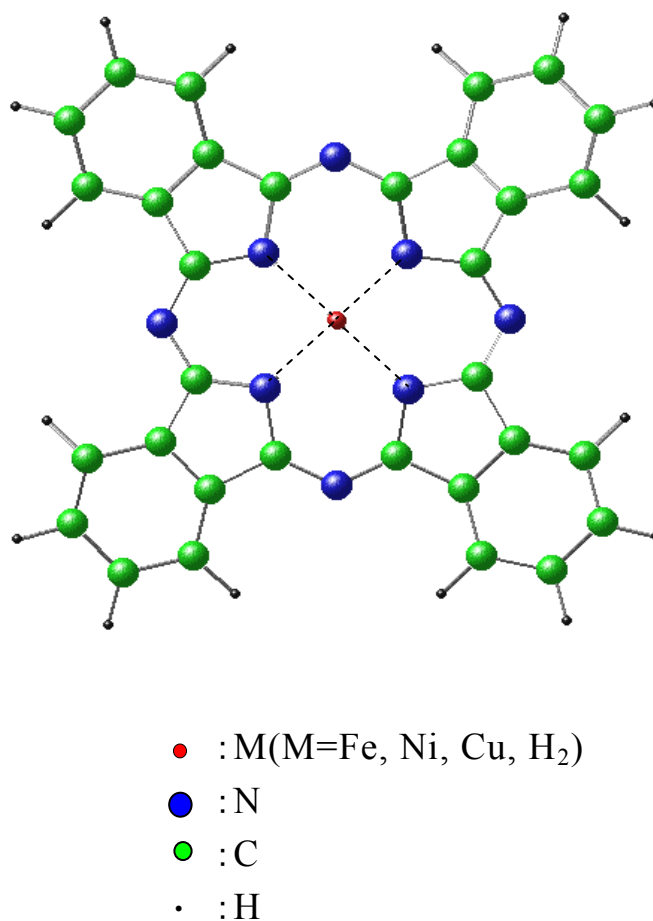


Fig. 3.3.2 フタロシアニンの分子構造 [21]

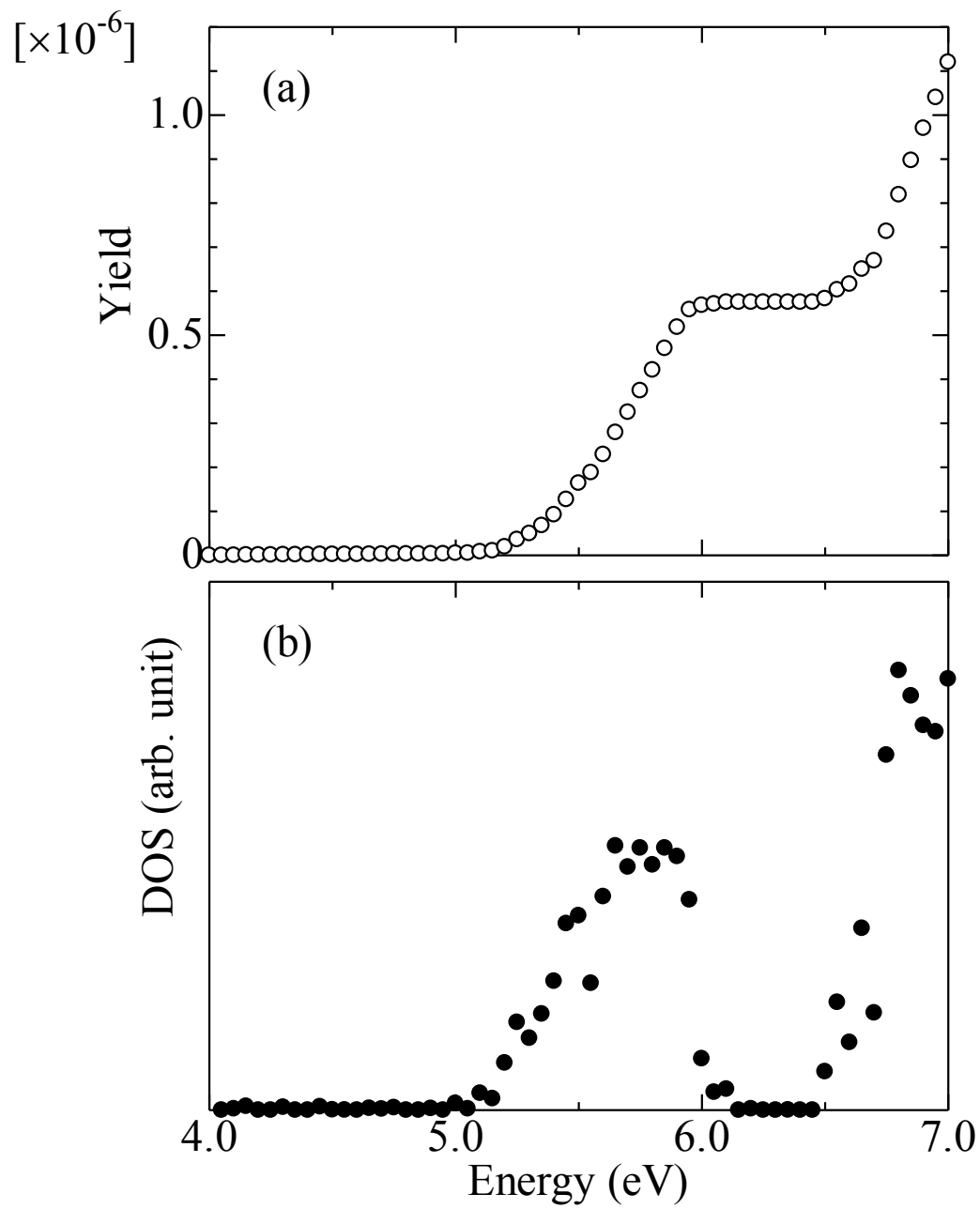


Fig. 3.3.3 CuPc の測定結果 (a) Yield (b) DOS

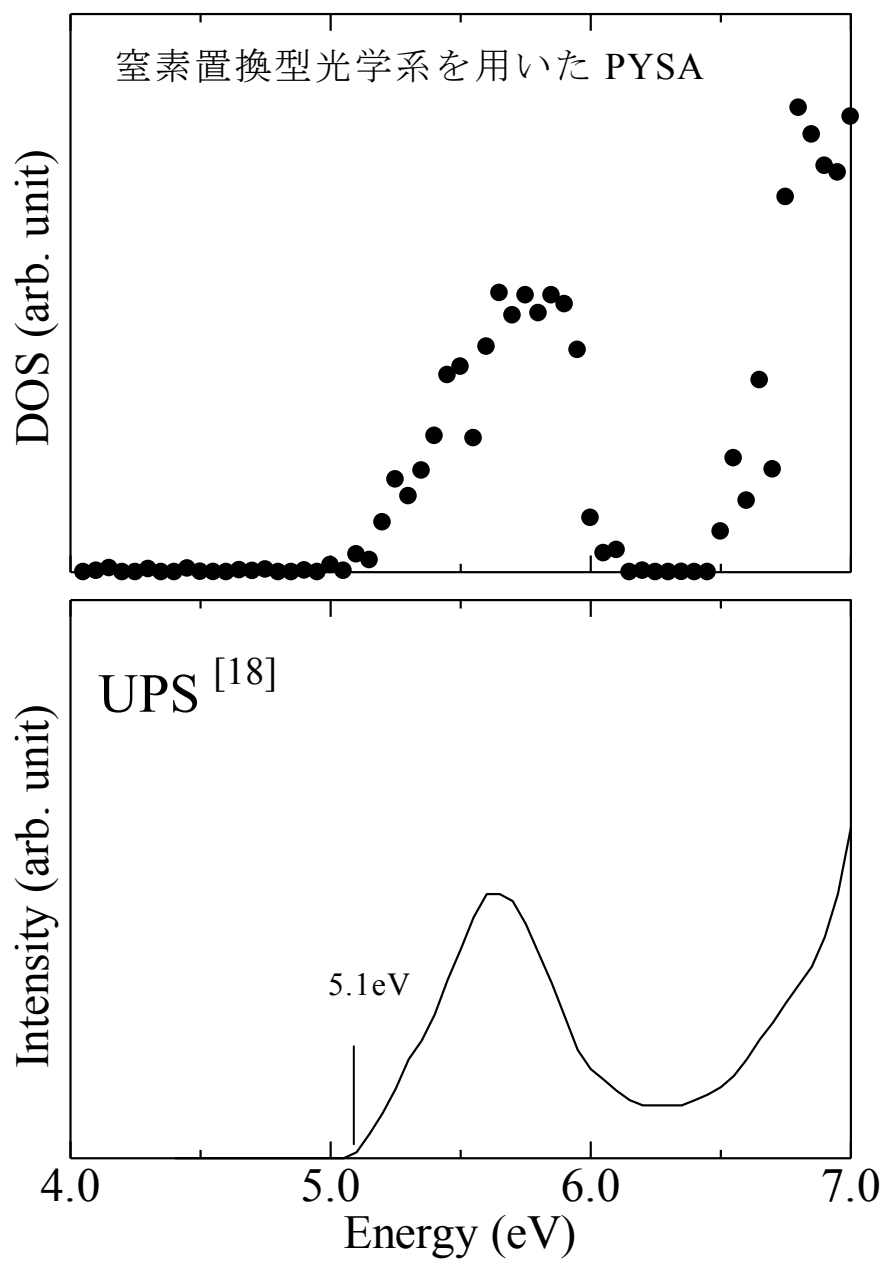


Fig. 3.3.4 窒素置換型光学系を用いた PYSA と UPS の結果の比較
 ※UPS の横軸の値については、立ち上がりのエネルギー値が 5.1 eV となるように合わせた[18]。

CuPc の他、中心原子が Fe, Ni, H₂ のフタロシアンニン (FePc, NiPc, H₂Pc) についても窒素置換型光学系で測定し、DOS を見積もった。Fig. 3.3.5 に示すように、中心原子の違いによって、DOS が顕著に異なる。

この違いを理解するため分子軌道計算を行った。計算プログラムは DV-X α 法[19]に基づく SCAT コード[20]を使用した。中心の M をそれぞれ Fe, Ni, Cu, H₂ に置き換えたモデルで計算した。数値基底関数は、Fe, Ni, Cu : 1s-4p、C, N : 1s-2p、H : 1s とした。計算によって得られた分子軌道にガウス形関数を用いて幅を与えて DOS とした。Fig. 3.3.6 に CuPc、Fig. 3.3.7 に NiPc、Fig. 3.3.8 に FePc、Fig. 3.3.9 に H₂Pc の実験結果と計算結果をそれぞれ示す。図に示されるように、計算結果から見積もった DOS は、実験結果から見積もった DOS をよく再現した。さらに、分子軌道の構成成分の違いも調べた。Mulliken の軌道成分解析結果をもとに、価電子帯をなす軌道の各原子軌道成分を強度として、ガウス形関数を用いて幅を与えて部分状態密度 (Partial Density of States : PDOS) とした。計算結果から見積もったフタロシアニンの PDOS を Fig. 3.3.10 に示す。図に示されるように、価電子帯をなす軌道の各原子軌道成分は中心原子によって顕著に異なっていることがわかる。H₂Pc の場合、中心の H 1s の寄与はなく、N 2p と O 2p で構成されている。FePc、NiPc、CuPc においては、N 2p と O 2p に加えて 3d 軌道の成分も含まれている。3d 軌道については、磁気量子数による分類も図示されているが、3d_{yz} と 3d_{zx} は原子番号の増加とともに右側にシフトしている。この図の軸は右側ほど分子軌道のエネルギーは小さい。つまり、3d_{yz} と 3d_{zx} のエネルギーは核の正電荷の増加とともに低下している。また、CuPc においては、3d_{x²-y²} も占有されている。このような違いが DOS の形状の違いに反映されている。

以上のように、窒素置換型光学系を用いた PYSA 測定で得られる結果が従来型と同等であること、従来型の測定上限よりも大きな E_{PET} の物質の測定が可能となったこと、7.0 eV までの領域で DOS の測定を大気中で行えることは、改良型装置の優位性を示している。

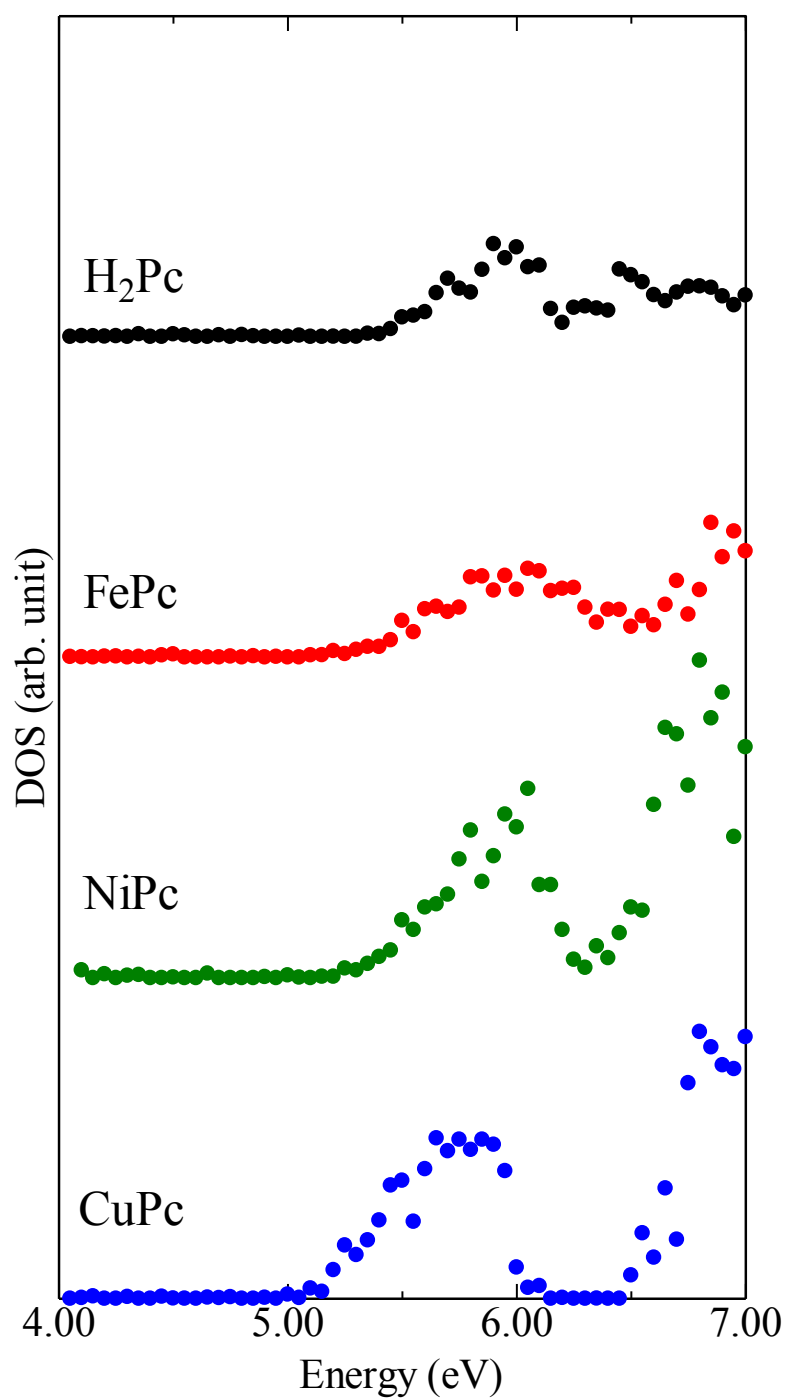


Fig. 3.3.5 窒素置換型光学系を用いた PYSA 測定の結果から見積もった DOS

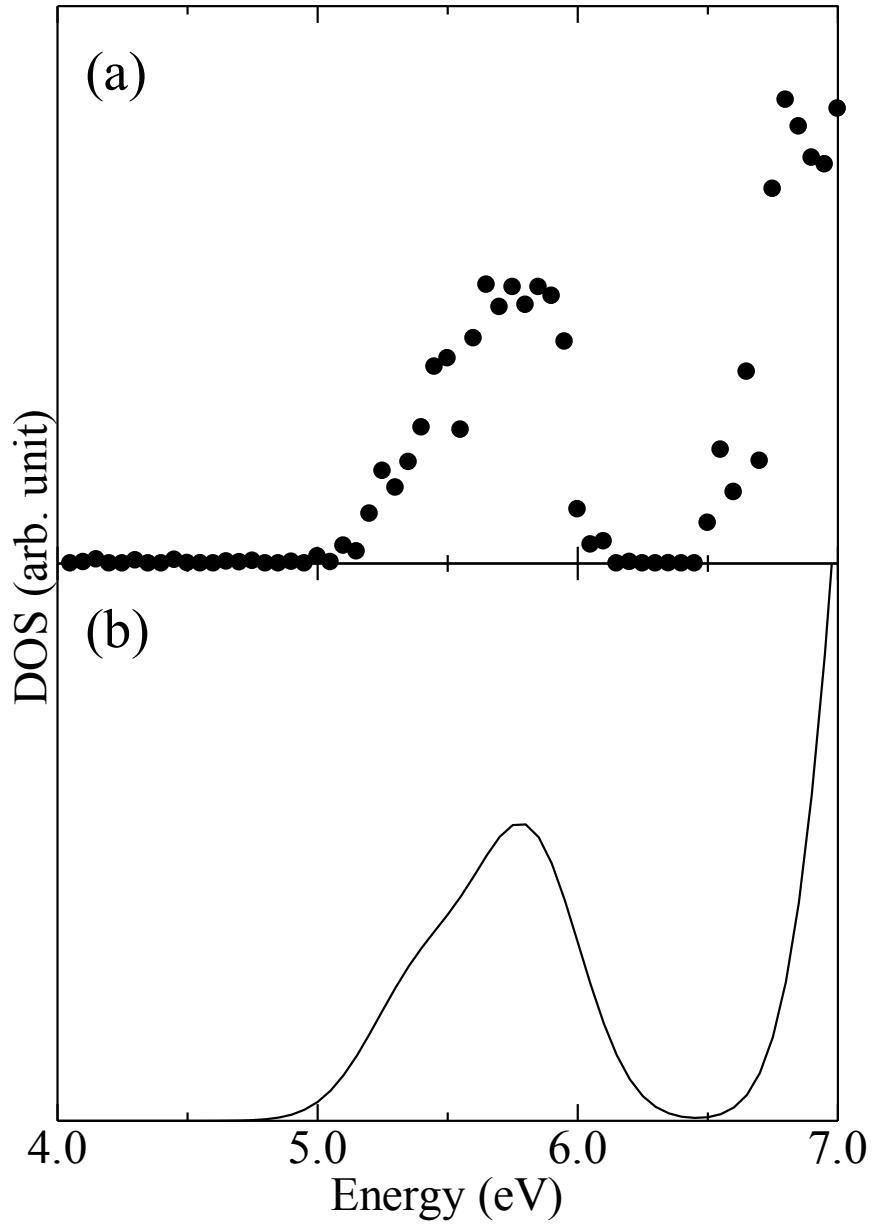


Fig. 3.3.6 CuPc の DOS

窒素置換型光学系を用いた PYSA の実験結果(a)と計算結果(b)の比較

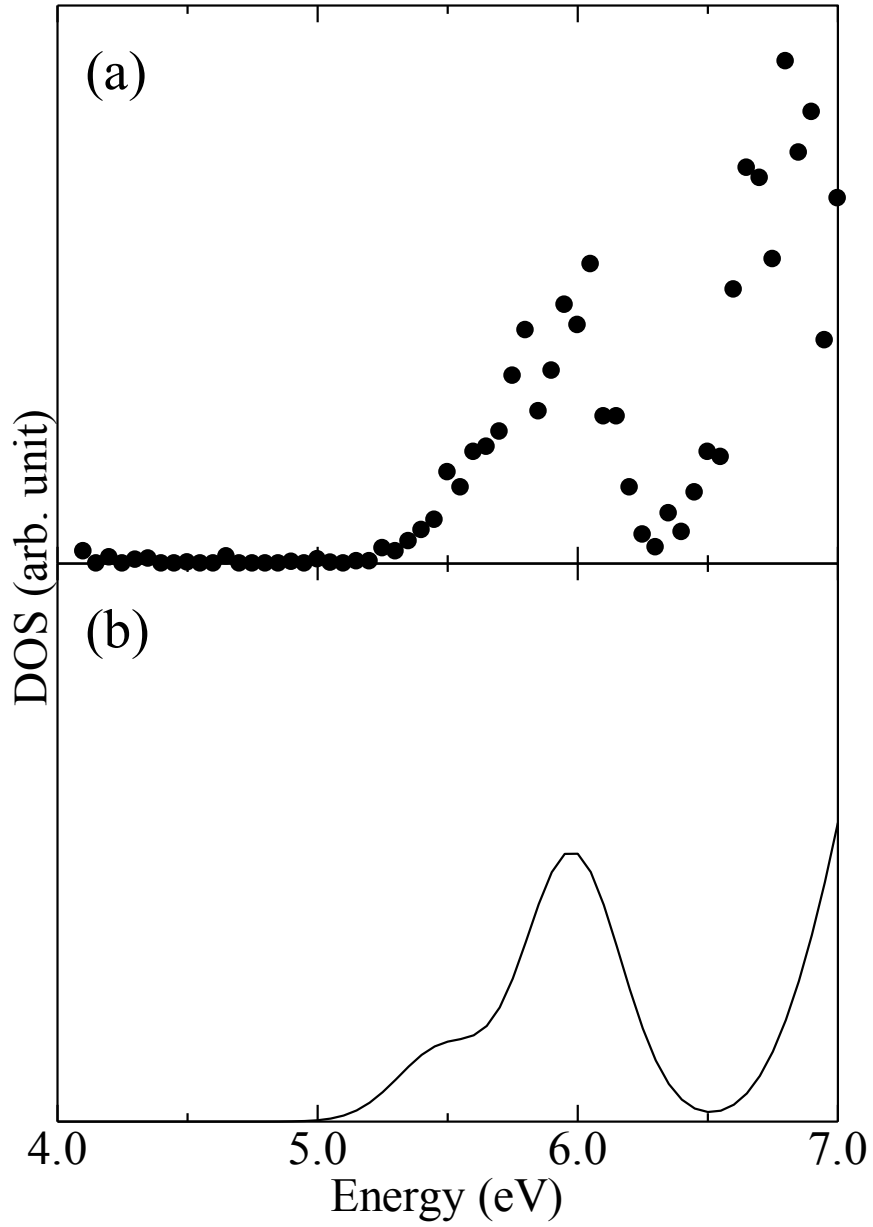


Fig. 3.3.7 NiPc の DOS

窒素置換型光学系を用いた PYSA の実験結果(a)と計算結果(b)の比較

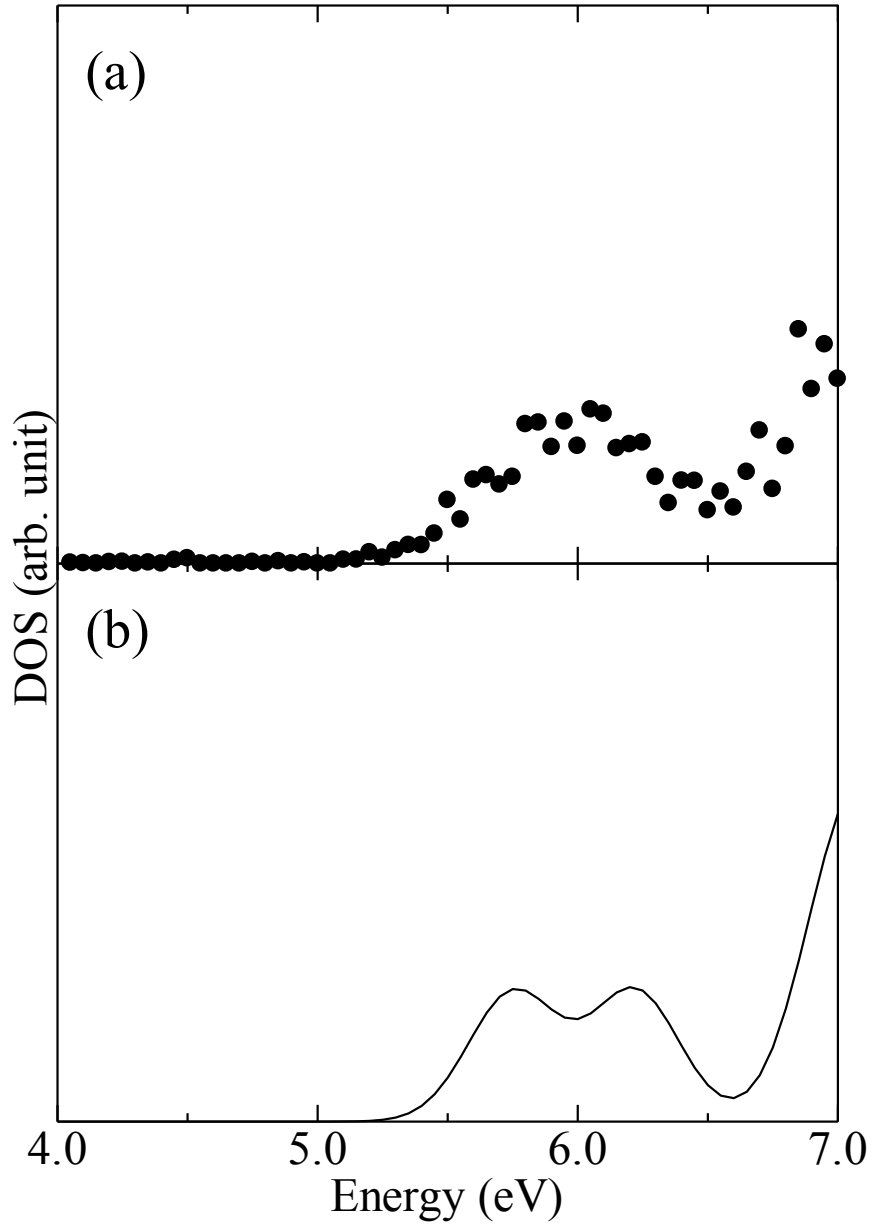


Fig. 3.3.8 FePc の DOS

窒素置換型光学系を用いた PYSA の実験結果(a)と計算結果(b)の比較

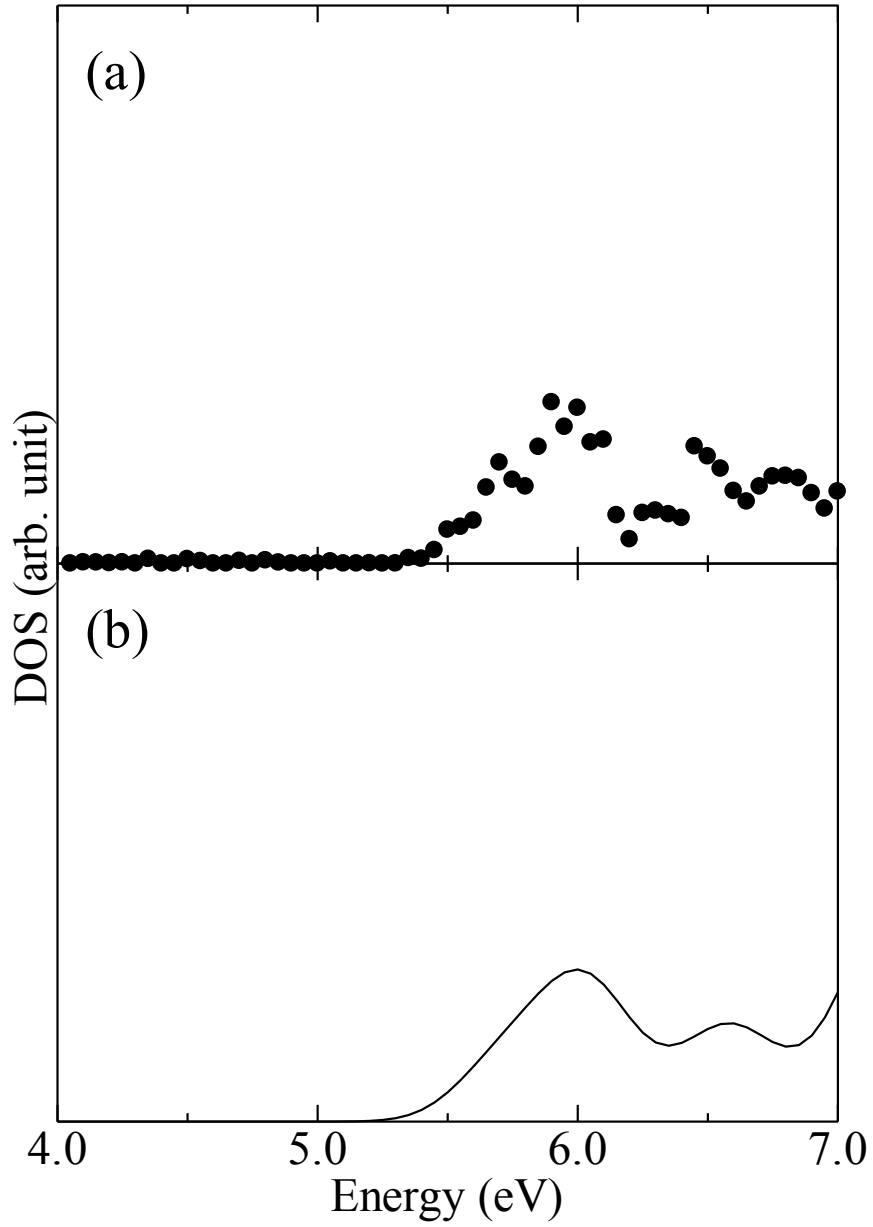


Fig. 3.3.9 H₂Pc の DOS

窒素置換型光学系を用いた PYSA の実験結果(a)と計算結果(b)の比較

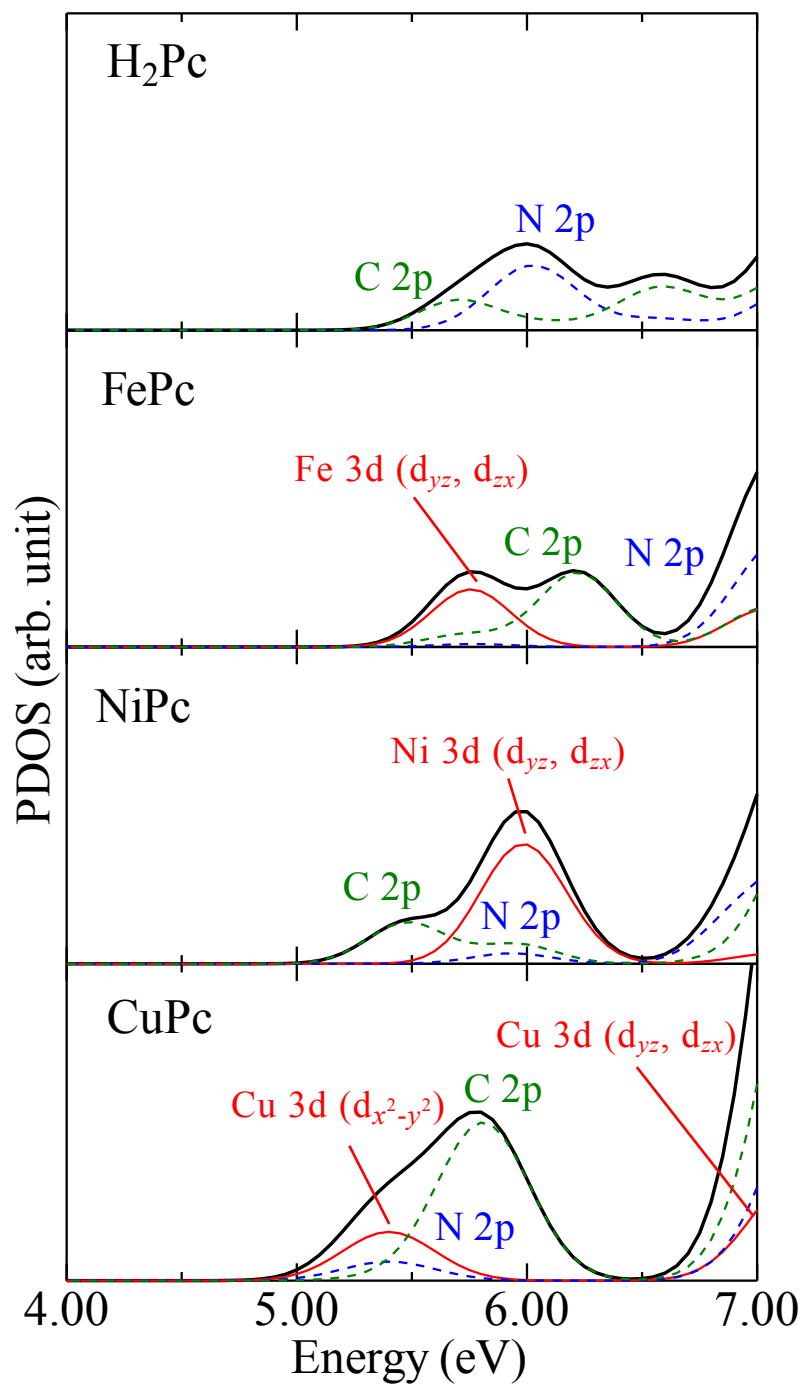


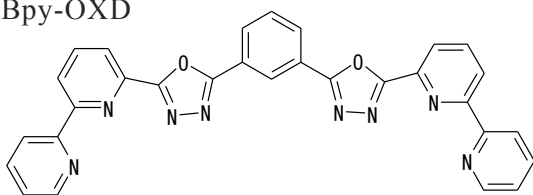
Fig. 3.3.10 計算結果から見積もったフタロシアニンの PDOS

窒素置換型光学系を採用した量産型の PYSA 装置は、理研計器にて製品化（型式：AC-3）され、従来型（AC-2）では測定できなかった、イオン化ポテンシャルの大きな有機材料の測定に適用されていった。AC-3 を用いることで測定可能となった有機材料の例[22-25]を Table 3.3.1 に示す。また、これらの有機材料の分子構造を Fig.3.3.11 に示す。これらの有機材料は有機発光ダイオード（Organic light-emitting diode：OLED）において、主として電子輸送の役割を担う材料として用いられている。Fig. 3.3.12(a)に代表的な OLED の素子構造を示す。ガラス基板上に形成した透明な陽極上に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の 3 種類の有機薄膜を作り、さらにその上に陰極を作る。陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子は、それぞれ、正孔輸送層と電子輸送層を通過して発光層に到達し、光を放射する。OLED の動作電圧や消費電力を下げる目的から、電子輸送層は電子輸送効率が良いことが求められる。同時に、HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）準位が深い、つまりイオン化ポテンシャルが大きいと、正孔が発光層から電子輸送層へと移ることを防ぐ役割も担う材料として機能し、発光効率の向上に寄与すると考えられている (Fig. 3.3.12(b))。したがって、材料探索においてイオン化ポテンシャルの測定が重要であり、測定可能なエネルギー範囲が拡張された PYSA 装置が適用された。

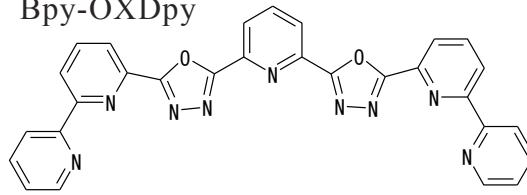
Table 3.3.1 AC-3 で測定された有機材料のイオン化ポテンシャル (IP) の例

有機材料	IP (eV)
1,3-bis[2-(2,2'-bipyridin-6-yl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene (Bpy-OXD)	6.56 [22]
2,6-bis[2-(2,2'-bipyridin-6-yl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]pyridine (Bpy-OXDpy)	6.25 [22]
tris[3-(3-pyridyl)mesityl]borane (3TPYMB)	6.77 [23]
1,3,5-tris([2',2'']bipyridin-6'-yl)benzene (BpyB)	6.45 [24]
1,3,5-tris([2',2'',6'',2''']terpyridin-6'-yl)benzene (TpyB)	6.60 [24]
1,3-bisbipyridyl-5-terpyridylbenzene (BBTB)	6.33 [25]
1-bipyridyl-3,5-bisterpyridylbenzene (BTBB)	6.50 [25]

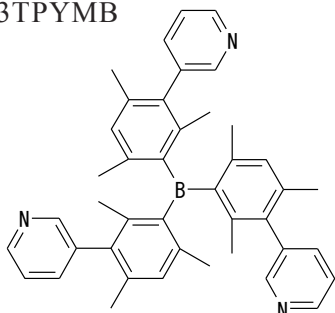
Bpy-OXD



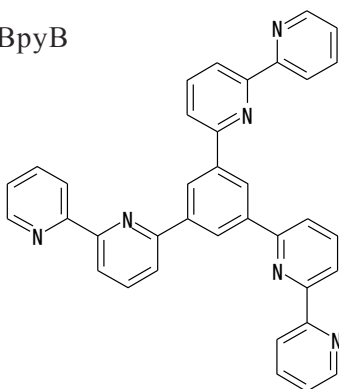
Bpy-OXDpy



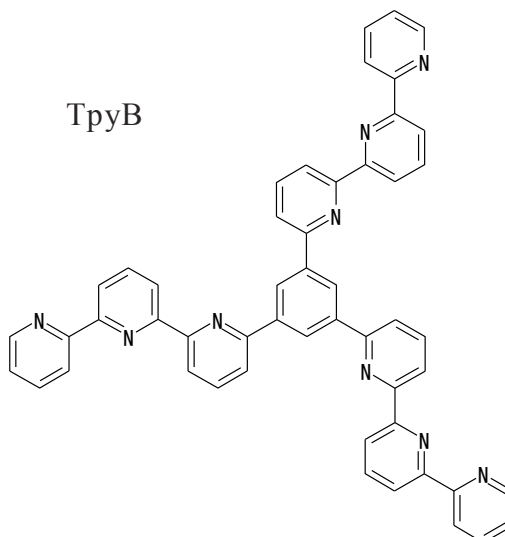
3TPYMB



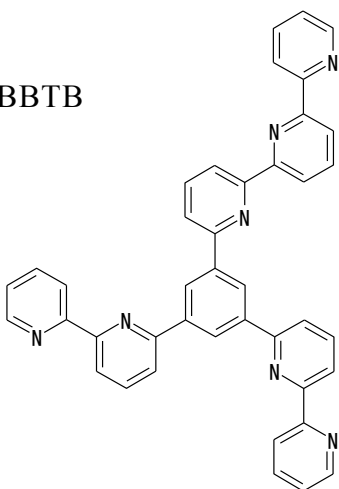
BpyB



TpyB



BBTB



BTBB

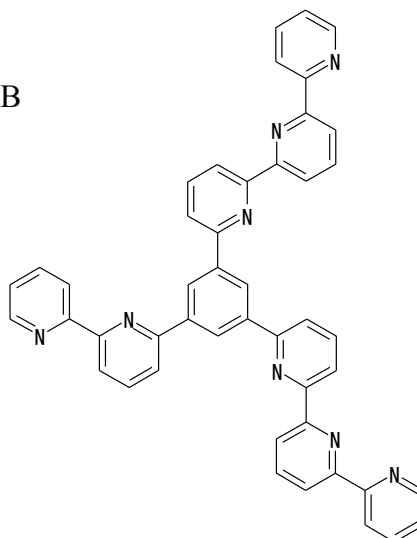


Fig. 3.3.11 Table 3.3.1 に示した有機材料の分子構造[22-25]

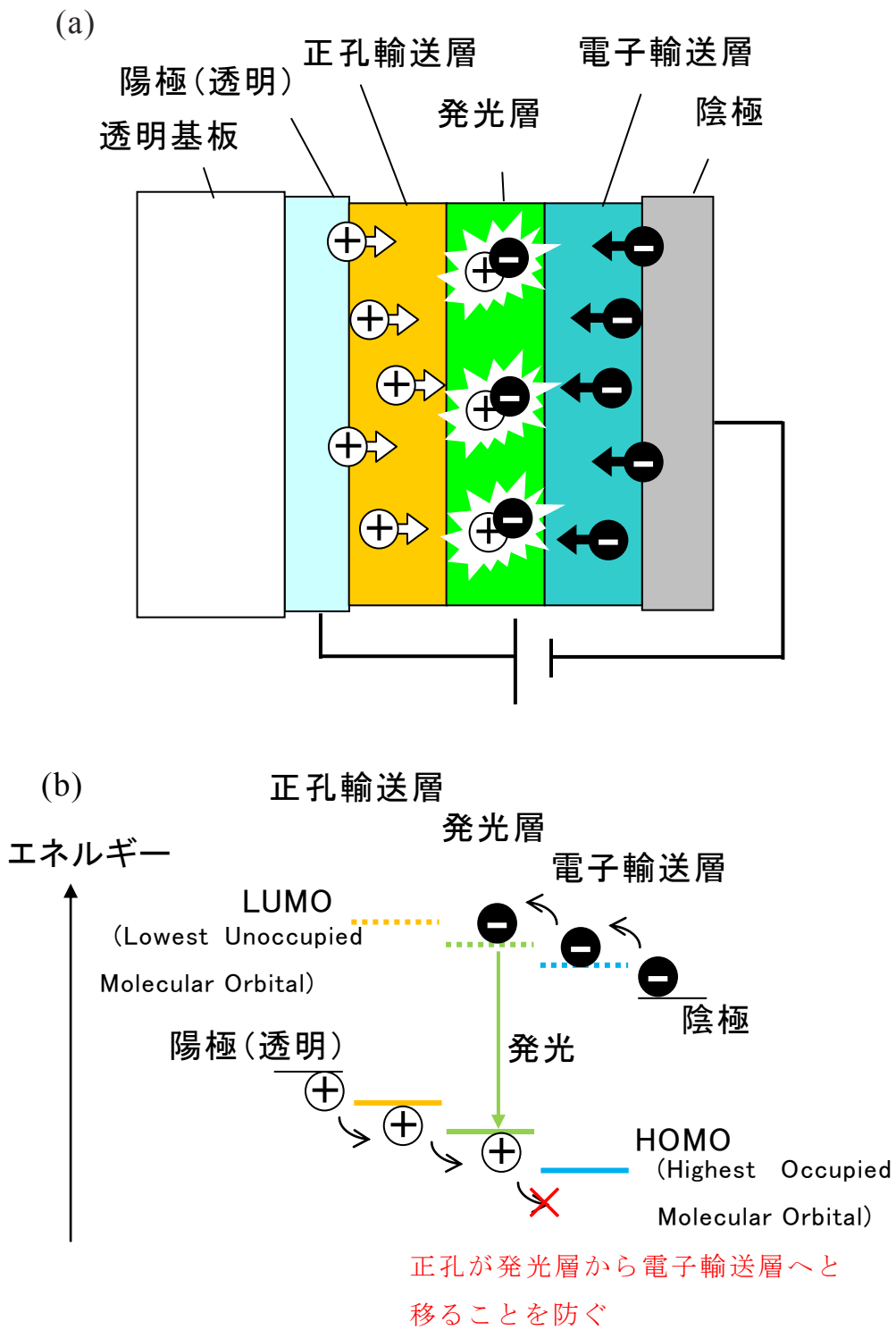


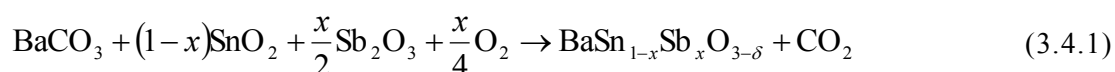
Fig. 3.3.12 (a)代表的な有機 EL 素子の構造と(b)素子内におけるキャリア輸送の模式図

3.4 透明導電性酸化物 (Sb 添加 BaSnO₃) の電子状態解析

透明導電性酸化物は、その名の通り可視光に対して“透明”かつ“導電性のある”酸化物で、産業的利用価値から盛んに研究されている。現在、実用化されているものの多くは、Sn を添加した In₂O₃ (Indium Tin Oxide : ITO) であり、有機発光ダイオード[26]、液晶ディスプレイ[27]、太陽電池[28]等、多くの分野で電極材料として用いられている。その一方で、In は希少資源であることから、ITO に代わる透明導電性酸化物の探索も進められている。例えば、Al を添加した ZnO[29-34]、Ga を添加した ZnO[33-35]、Zr を添加した ZnO[34, 36]、Nb を添加した TiO₂[37]、Sb を添加した BaSnO₃ (BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ}) [38, 39] 等があるが、BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ}の電気的特性を理解する上で重要な指標となる電子構造や欠陥形成メカニズムの詳細はあまり知られていない。そこで、PYSA 測定と第一原理計算による BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ}の電子状態の解析を行い、電気伝導性との関係を調べた[40]。

3.4.1 実験方法

試料は、多結晶焼結体を固相反応法により作製した。原料には、市販の高純度 BaCO₃、SnO₂、Sb₂O₃ の粉末を用いた。まず、BaCO₃ を脱水処理の為に大気中で 773K にて 30 分間保持した。その後、試料の反応式を



と仮定して、各原料を秤量した。このとき、 x を 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 とした。原料をメノウ乳鉢で粉碎・混合し、大気中で 1553 K にて 24 時間保持して仮焼成を行った。その後、再度メノウ乳鉢で粉碎・混合した後、ペレット化して大気中で 1553 K にて 24 時間保持して本焼成を行った。

作製した試料の結晶構造を粉末 X 線回折測定により評価した。Cu K α を用い、 θ - 2θ 法により測定した。また、作製した試料の電気抵抗は、直流 4 端子法により 100 K から室温までの範囲で測定した。

作製した BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ}の電子状態の解析のため、窒素置換型光学系を用いた PYSA 測定を行った。使用した装置は量産型 (理研計器 AC-3) である。

3.4.2 結果と考察

作製した BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ}の X 線回折パターンを Fig. 3.4.1 に示す。図のように、測定されたピーク角度 2θ および相対強度は、立方晶ペロブスカイト型構造の BaSnO₃ の PDF (No. 15-0780) と良く一致した。また、BaSnO₃ に起因する回折

ピーク以外は見られなかった。以上の結果から、試料が立方晶ペロブスカイト型構造の単相であることが確認された。次に、測定結果から最小二乗法に基づいて格子定数を見積もり、Sb 添加量との関係を Fig. 3.4.2 に示す。Sb 添加量の増加に伴い、格子定数が増加していることがわかる。Table 3.4.1 に示したように、 Sb^{3+} のイオン半径は Sn^{4+} よりも大きい、 Sb^{5+} のイオン半径は Sn^{4+} よりも小さい。よって、格子定数の変化は Sn^{4+} のサイトが Sb^{3+} で置換されていることを示唆している。

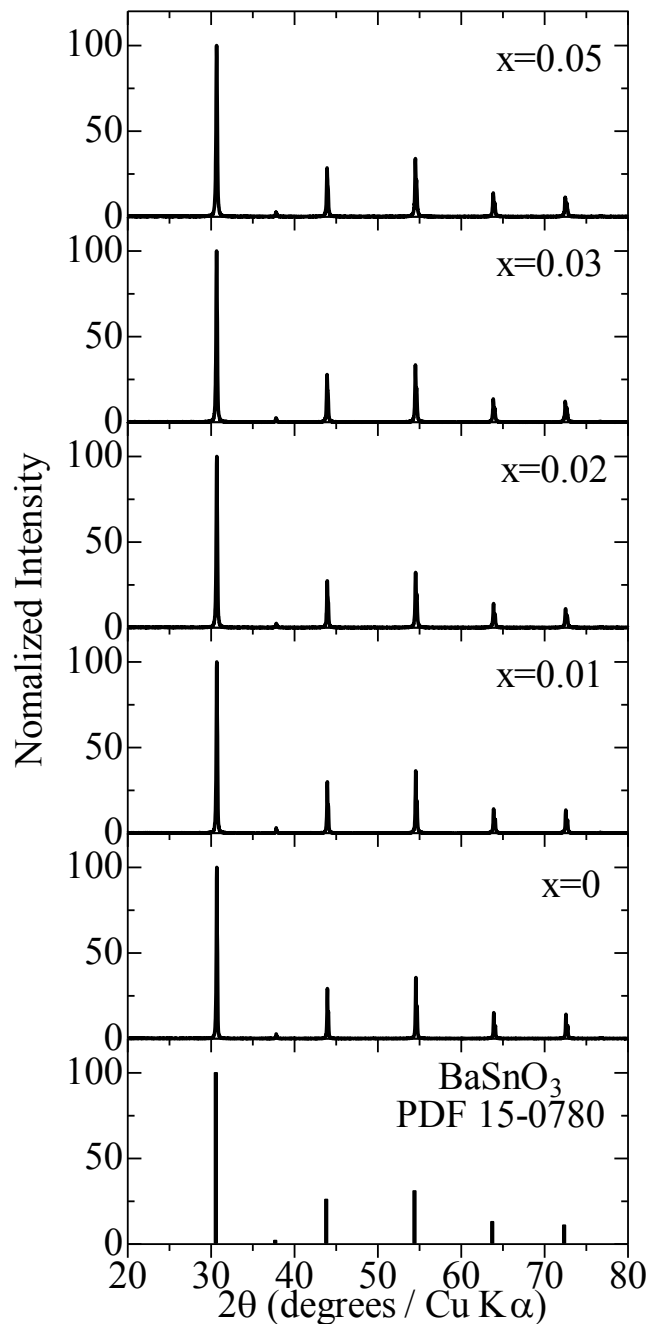


Fig. 3.4.1 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の X 線回折パターン

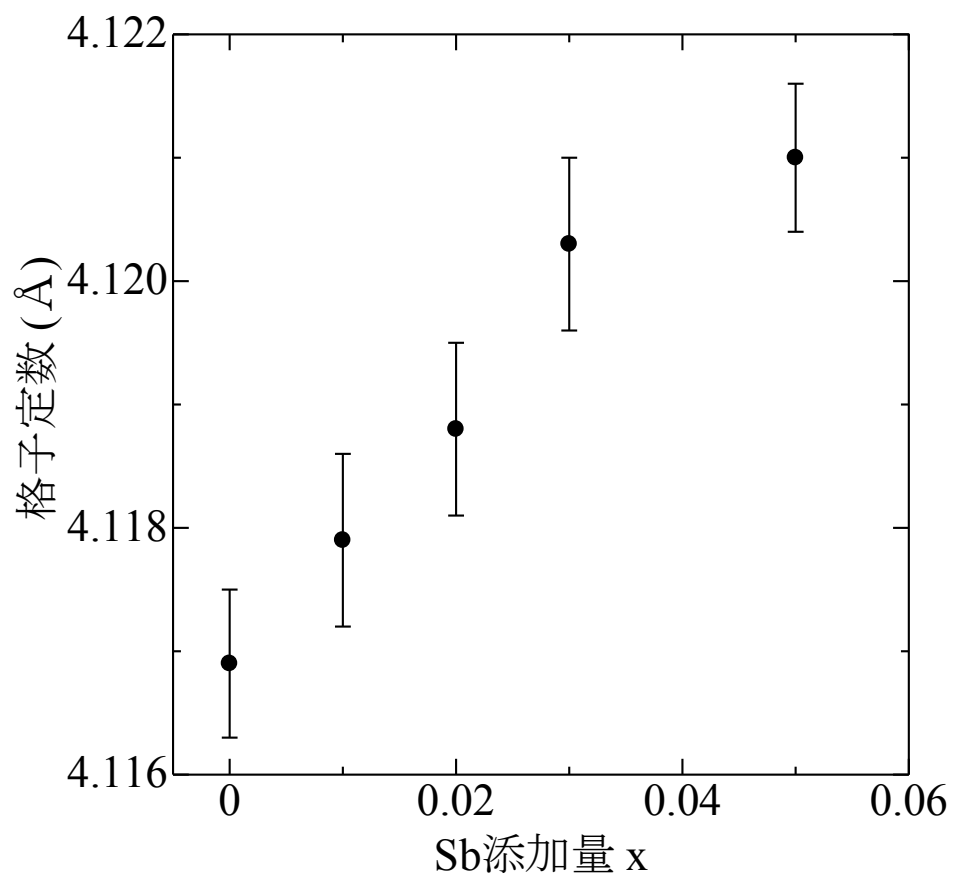


Fig. 3.4.2 粉末 X 線回折パターンより求めた $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の格子定数

Table 3.4.1 イオン半径 (6 配位) [41]

イオン	半径 (Å)
Sn^{4+}	0.83
Sb^{3+}	0.9
Sb^{5+}	0.74

次に直流 4 端子法により測定した、100 K から室温までの範囲での $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の電気抵抗を Fig. 3.4.3 に示す。また、室温での電気抵抗については、Sb 添加量との関係を Fig. 3.4.4 に示す。Sb を添加していない BaSnO_3 の電気抵抗は今回用いた装置の測定限界を超えていたが、Sb を添加した方は測定できる程度にまで電気伝導性が向上した。また、電気抵抗は Sb 添加量の増加に伴って顕著に低下したが、 $x=0.03$ と 0.05 の差は小さかった。この傾向は、X 線回折パターンから求めた格子定数の変化と同じ傾向である。

作製した $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の PYSA 測定結果を Fig. 3.4.5 に示す。また、 $\text{Yield}^{1/3}$ を Fig. 3.4.6 に示す。直線部分の回帰直線とバックグラウンド直線との交点より E_{PET} を求め、Table 3.4.2 にまとめた。なお、Sb を添加していない BaSnO_3 については 7.0 eV までの範囲で良い直線性を示したので、5.5 eV から 7.0 eV の範囲で回帰直線を求めたが、Sb を添加した BaSnO_3 については立ち上がり部分の 4.8 eV から 5.5 eV の範囲でのみ回帰直線を求めた。 E_{PET} はイオン化ポテンシャルに相当し、真空準位と価電子帯上端のエネルギー差である。 E_{PET} は Sb を添加していない BaSnO_3 で最も大きく、Sb の添加によって小さくなった。この結果は、 BaSnO_3 の価電子帯上端に、Sb の添加によって新しいバンドが形成されたことを示唆する。よって、この新しいバンドが電気伝導性の発現に寄与していると考えられる。また、Sb の添加量を増やしても E_{PET} はほとんど変化せず、Yield が増大している。これは、価電子帯上端に形成された新しいバンドの電子数が、Sb の添加量とともに増加したことを意味しており、電気抵抗の変化と調和的な結果が得られた。Yield を微分して見積もられた DOS を Fig. 3.4.7 に示した。Sb を添加していない BaSnO_3 と比較すると、Sb を添加した BaSnO_3 の DOS には 5.0~6.5 eV 付近にふくらみが見られる。ここで、Sb を添加した BaSnO_3 の DOS について、Sb を添加していない BaSnO_3 の DOS (D_n) との差 $D(E) - D_n(E)$ を求め、Fig. 3.4.8 に示す。図に示したとおり、ピークの高さが添加量の増加とともに増大している。これは DOS のふくらみが、Sb の添加量とともに大きくなっていることを意味している。つまり、価電子帯上端に新しいバンドが形成され、その電子数が増加したことを意味している。Fig. 3.4.8 に示した $D(E) - D_n(E)$ は、Sb 添加によって新たに表れた DOS である。この Sb 添加によって新たに表れた DOS の積分値と Sb 添加量の関係を Fig. 3.4.9 に示す。そして、Fig. 3.4.4 に示した室温での抵抗率の逆数 $1/\rho$ 、すなわち導電率 σ と Sb 添加量の関係を Fig. 3.4.10 に示す。このように PYSA 測定によって得た DOS の変化は電気伝導性の変化とよく対応している。

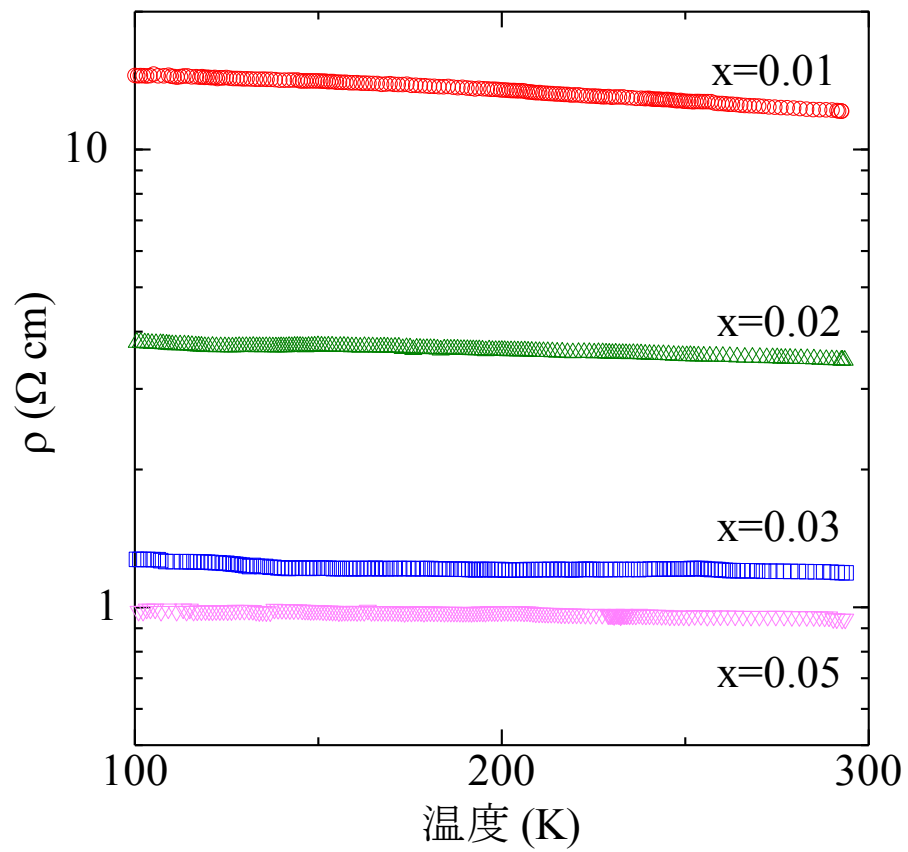


Fig. 3.4.3 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の電気抵抗測定の結果

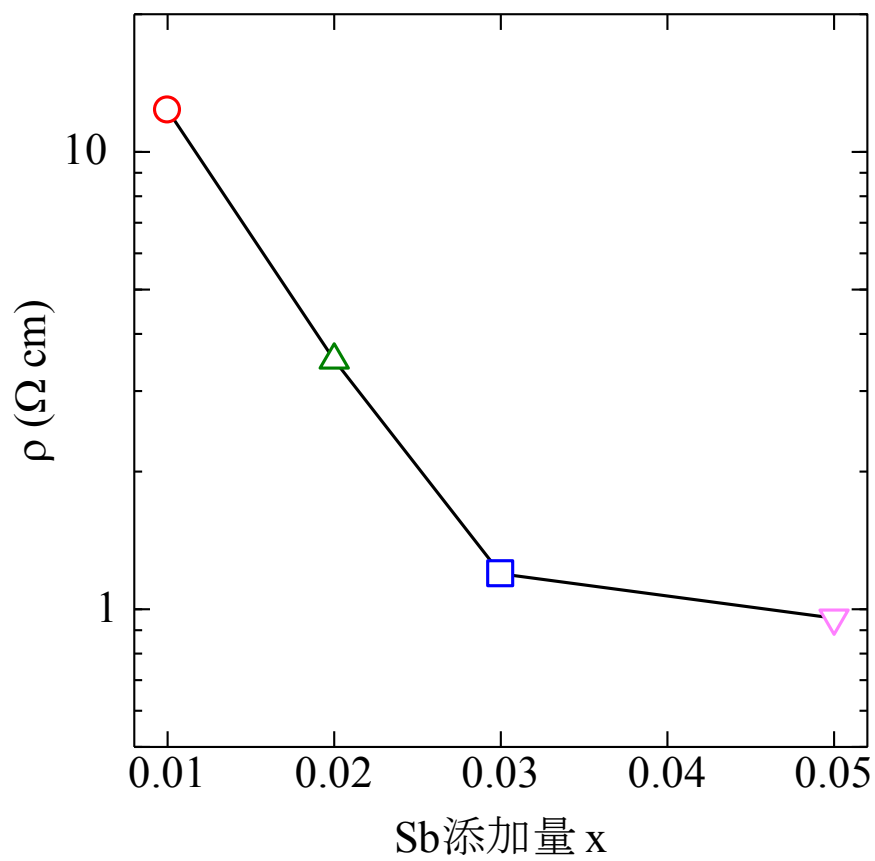


Fig. 3.4.4 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の電気抵抗測定の結果（室温）

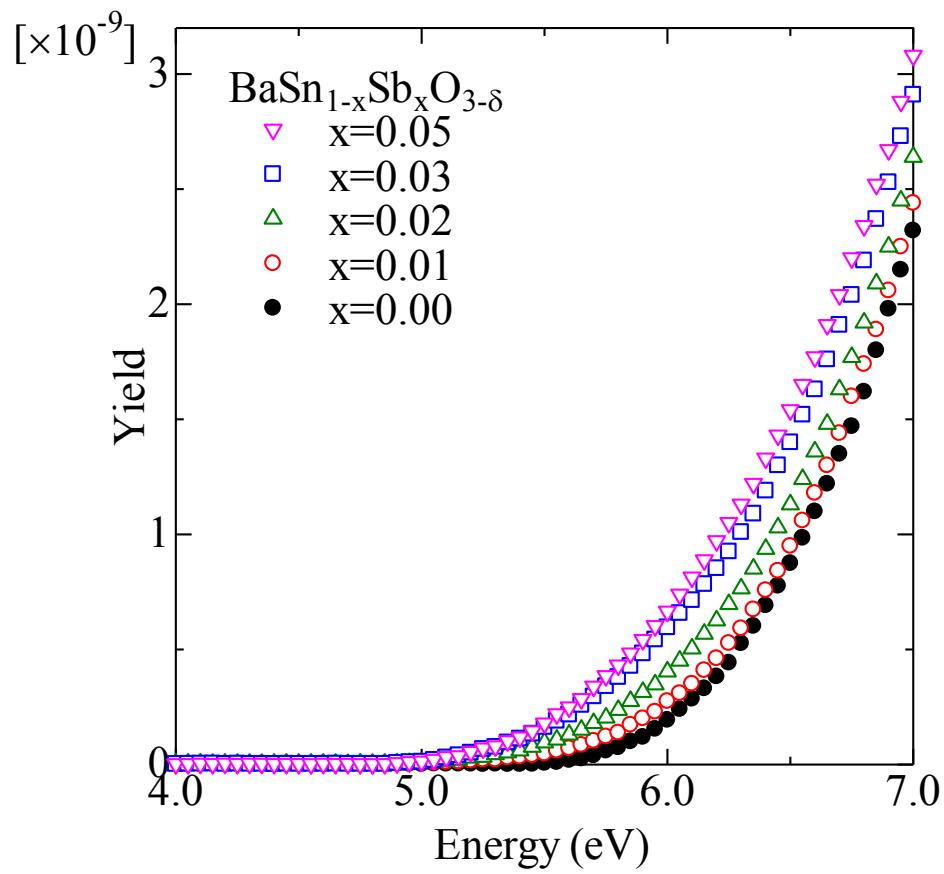


Fig. 3.4.5 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の PYSA 測定結果 (Yield)

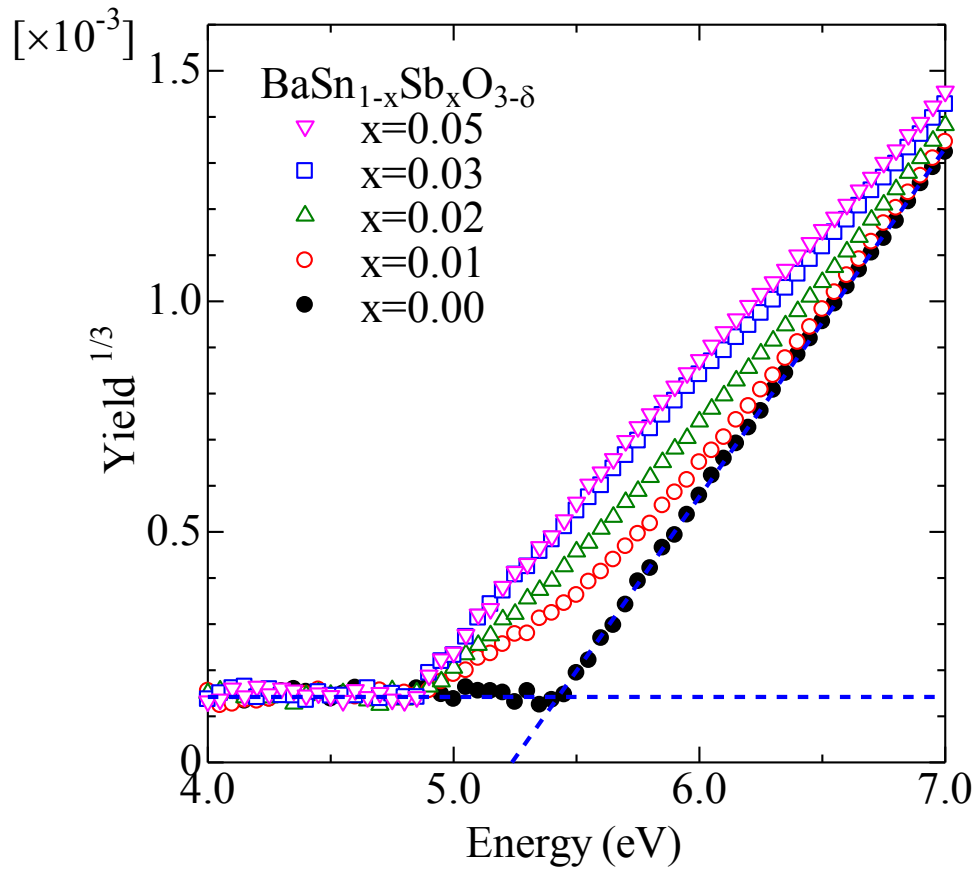


Fig. 3.4.6 BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ}の Yield^{1/3}

Table 3.4.2 Sb 添加量と E_{PET}

Sb 添加量	E_{PET} (eV)
0.00	5.44
0.01	4.86
0.02	4.85
0.03	4.83
0.05	4.84

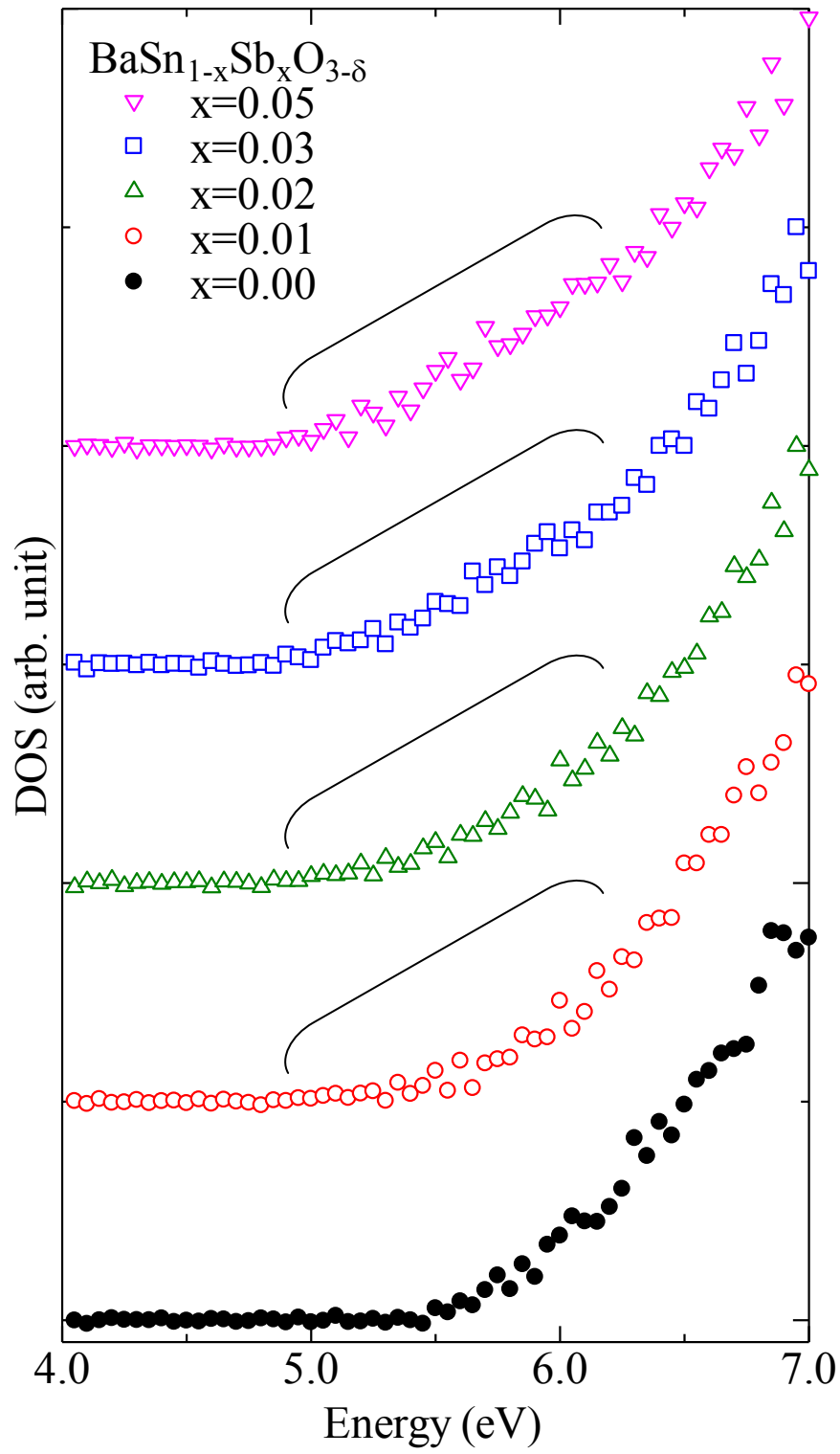


Fig. 3.4.7 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の DOS

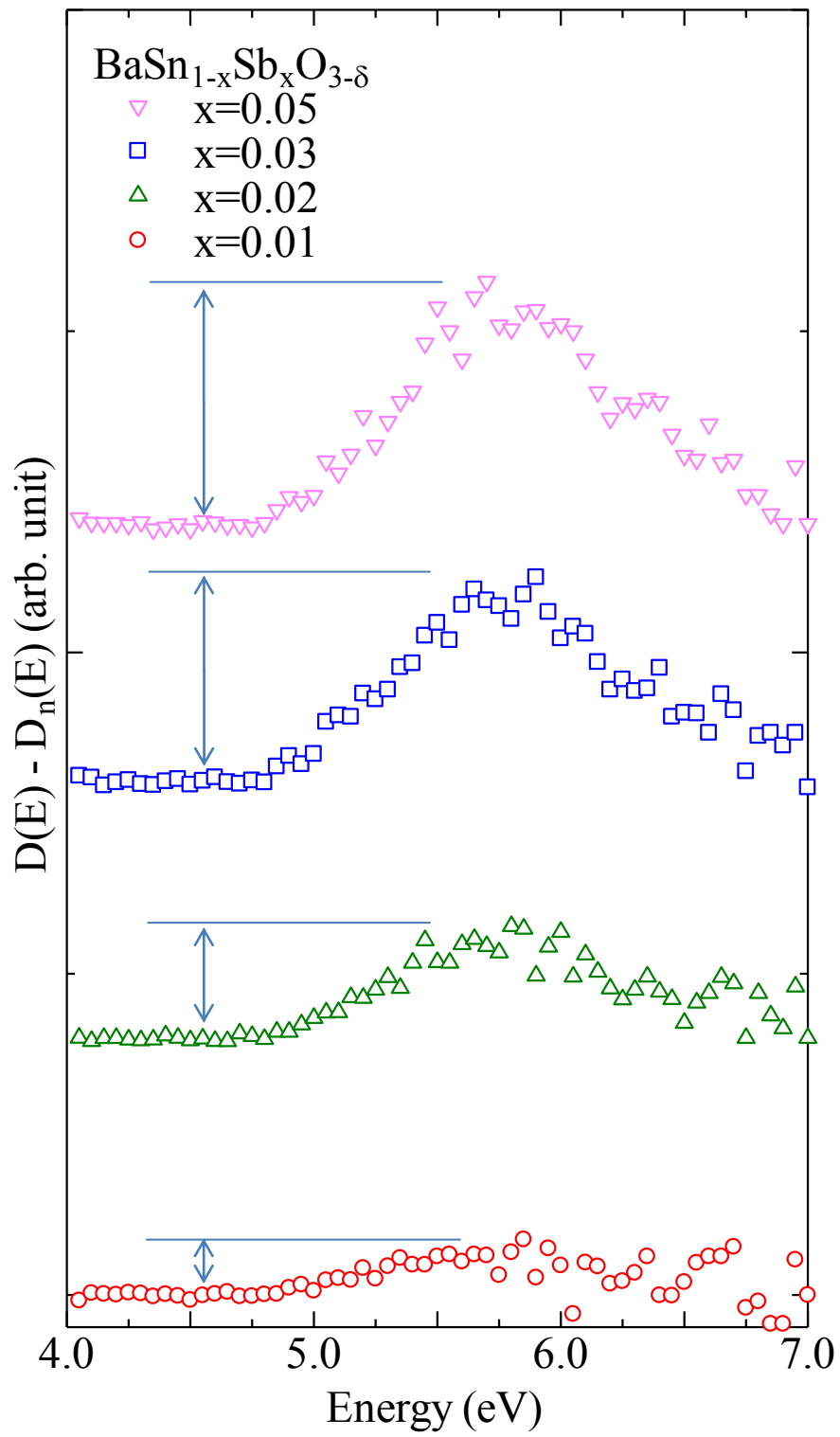


Fig. 3.4.8 Sb を添加していない BaSnO_3 の DOS ($D_n(E)$) との差

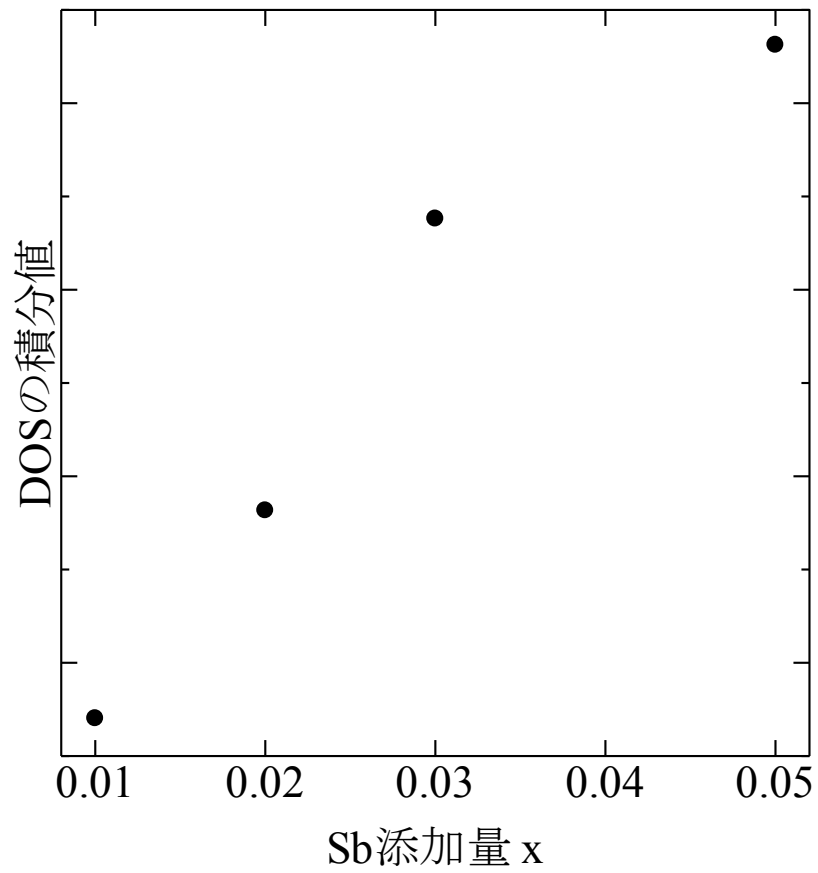


Fig. 3.4.9 Sb 添加によって新たに表れた DOS の積分値と Sb 添加量の関係

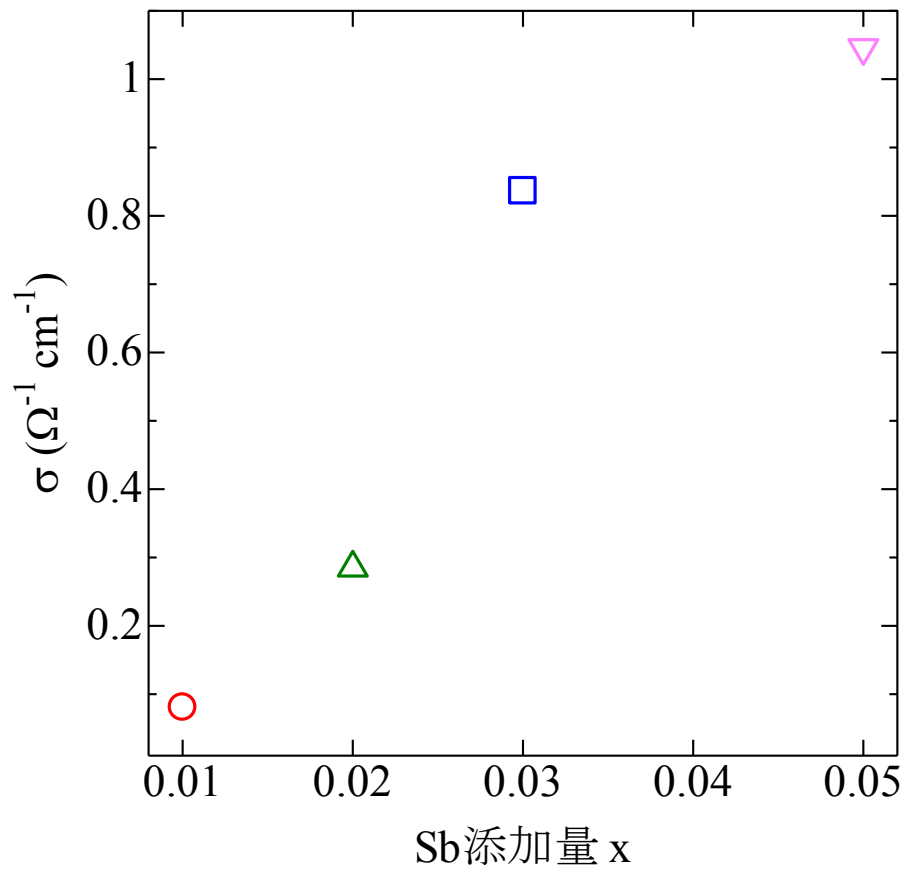


Fig. 3.4.10 BaSn_{1-x}Sb_xO_{3- δ} の導電率 σ と Sb 添加量の関係

次に Sb 添加による BaSnO₃ の価電子帯上端付近の電子状態の変化を第一原理計算によって検討した。計算には PAW (projector augmented wave) 法に基づく VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [42-44]コードを用いた。このとき、交換相関ポテンシャルには、GGA (generalized gradient approximation) を用いた[45]。また、Fig.3.4.11 に示すスーパーセルを用いた。Sb 添加 BaSnO₃ の計算においては、Sb³⁺と仮定してモデルを構築した。Table 3.4.3 にまとめた、配置を変えた7つのモデルで計算を行い、全エネルギーが最小となる安定な構造を調べた。その結果を Table 3.4.4 にまとめたが、Model 1 が最も安定な構造であることがわかった。そこで、Model 1 を用いて、BaSnO₃ に Sb を添加することによる電子状態の変化を調べた。Sb 添加 BaSnO₃ の DOS と BaSnO₃ の DOS との比較を Fig.3.4.12 に示した。ここで横軸は、BaSnO₃ の価電子帯上端を 0 eV とし、Sb 添加 BaSnO₃ は Ba 5p (-10.4 eV) が揃うように合わせた。DOS の形状は、価電子帯上端近傍を除いてほぼ同じであるが、Sb 添加によって BaSnO₃ の価電子帯上端に新しいバンドが形成されることが理論計算によっても示された。

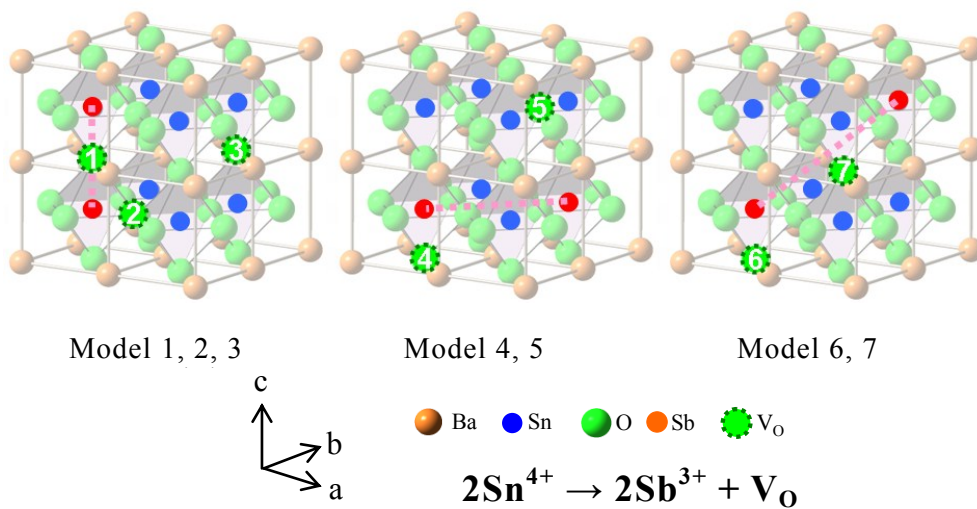


Fig. 3.4.11 計算に用いたモデル

Table 3.4.3 Sb と酸素空孔の位置

models	Sb1	Sb2	V _O
1	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/4, 1/4, 3/4)	(1/4, 1/2, 1/4)
2	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/4, 1/4, 3/4)	(1/2, 1/4, 1/4)
3	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/4, 1/4, 3/4)	(3/4, 3/4, 1/2)
4	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 1/4)	(1/4, 1/4, 0)
5	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 1/4)	(3/4, 1/2, 3/4)
6	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 3/4)	(1/4, 1/4, 0)
7	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 3/4)	(3/4, 1/4, 1/2)

Table 3.4.4 全エネルギーの計算結果

model	$\Delta E(\text{eV})$
1	0
2	0.50
3	1.18
4	0.65
5	1.04
6	0.58
7	0.91

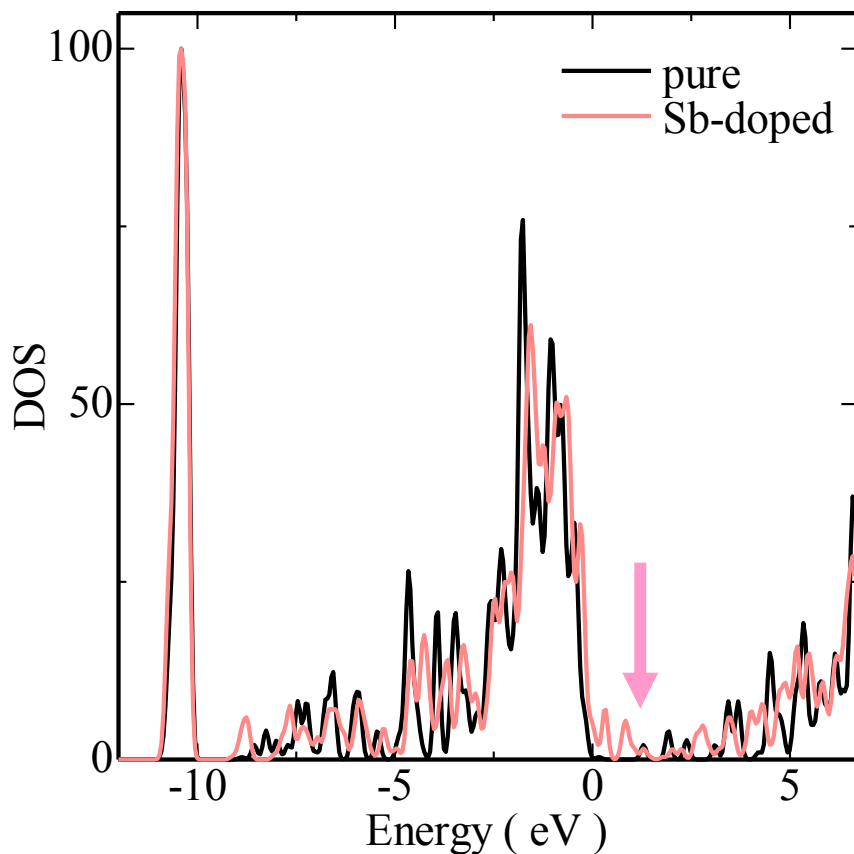


Fig. 3.4.12 状態密度の計算値
矢印は占有準位の最上端

このように、PSYAによる測定と第一原理計算を組み合わせることで、透明導電性酸化物の電気伝導性についての理解を深めることができる。なお、 BaSnO_3 およびSb添加 BaSnO_3 の E_{PET} は、従来型の光学系を用いた6.2 eVまでのPYSA測定でも見積もることができる範囲である。つまり、電気伝導性との関係については、従来型の光学系を用いた6.2 eVまでのPYSA測定でも議論できるとも言えるが、DOSを見積もって電子状態についての理解を深めるには、窒素置換型光学系を用いた7.0 eVまでの測定が望ましい。

3.5 希薄磁性半導体 (Mn, Fe 共添加 In₂O₃) の電子状態解析

非磁性の半導体材料に磁性を有する元素を微量添加することにより強磁性を発現する希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor : DMS) は、スピントロニクス分野での応用が期待されており盛んに研究されている[46-56]。DMS は強磁性を発現する臨界温度を上昇させることが希薄磁性体の1つの課題とされている中、TiO₂:Co [47]、TiO₂:Cu[48]、ZnTe:Cr[49]、ZnO:Mn[50]、SnO₂:Co[51]等の物質で室温強磁性が報告されている。In₂O₃系もその一つで、多結晶焼結体の In₂O₃:Mn,Fe[52]での室温強磁性が報告されている他、Co 添加[53]や Mo 添加[54]の In₂O₃でも確認されている。磁性元素が添加されることによる In₂O₃の電子構造の変化を理解することは非常に重要である。In₂O₃:Mn, Fe については、Mn, Fe の局所環境が X 線吸収端微細構造(X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES)及び第一原理計算により解析され、Mn, Fe はそれぞれ In サイトに置換固溶していることが確認されている[55]。ここでは、特に Mn や Fe を添加することによる価電子帯上端近傍の電子状態の変化に着目した [56]。

3.5.1 実験方法

試料は、多結晶焼結体を固相反応法により作製した。In と添加元素の和の比は、In:(Mn+Fe)=0.94:0.06 とし、Table 3.5.1 に示すように Mn のみ、Fe のみ、Mn と Fe の3種の添加元素比の試料を作製した。

市販の高純度 In₂O₃、Mn₂O₃、 α -Fe₂O₃を上記の比になるように秤量し、メノウ乳鉢で粉砕・混合した後、大気中にて 1273K で4時間保持して仮焼成した。その後、再度メノウ乳鉢で粉砕・混合した後、ペレット化して大気中にて 1423K で8時間保持して本焼成した。

作製した試料の結晶構造を粉末 X 線回折測定により評価した。Cu K α を用い、 θ -2 θ 法により測定した。また、作製した試料の室温での磁化特性を SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) により測定した。 ± 3 kOe の範囲で測定し、 ± 1 kOe の範囲は 100 Oe ステップ、それ以外は 500 Oe ステップで行った。

作製した試料の電子状態の解析のため、窒素置換型光学系を用いた PYSA による測定を行った。このとき装置は量産型 (理研計器 AC-3) を使用した。

Table 3.5.1 作製した試料

試料	組成
In ₂ O ₃ :Mn	(In _{0.94} Mn _{0.06}) ₂ O ₃
In ₂ O ₃ :Fe	(In _{0.94} Fe _{0.06}) ₂ O ₃
In ₂ O ₃ :(Mn, Fe)	(In _{0.94} Mn _{0.03} Fe _{0.03}) ₂ O ₃

3.5.2 結果と考察

作製した試料の X 線回折パターンを Fig. 3.5.1 に示す。図のように、立方晶 bixbyite 型構造の In₂O₃ の PDF(06-0416)とよく一致した。また、他の物質に由来するピークは見られなかった。以上から、立方晶 bixbyite 型構造単相で他の相のない試料であることが確認された。最小二乗法により見積もった格子定数 a を Fig. 3.5.1 の横に記す。In₂O₃:Mn、In₂O₃:Fe、In₂O₃:(Mn, Fe)の格子定数は In₂O₃ よりも小さくなっている。磁性元素の添加によって格子定数が小さくなることは、イオン半径 (Table 3.5.2) の比較から、In³⁺のサイトが Mn³⁺と Fe³⁺で置換されていることを示唆しており、過去の報告[55, 57]とも一致する。

SQUID により測定した室温での磁化特性を Fig. 3.5.2 に示す。図に示すように、In₂O₃:(Mn, Fe)のみが強磁性を示しており、室温で強磁性を示すには Mn と Fe の両方が添加されている必要があるという過去の報告[55]と一致する。

作製した試料の価電子帯上端近傍の PYSA 測定結果を Fig. 3.5.3 に示す。2.2 節で述べたように Yield を微分して見積もった DOS を Fig. 3.5.4 に示す。立ち上がりのエネルギー値は In₂O₃ が最も大きく、磁性元素添加により低エネルギー側にシフトした。また、添加した元素によって値が異なっていることがわかる。Fig. 3.5.5 のように Yield^{1/3} とすると良い直線性が得られたので、これを用いて光電子放出のしきい値 (E_{PET}) を求めたところ、 $E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3)$ となった。 E_{PET} はイオン化ポテンシャルに相当し、真空準位と価電子帯上端のエネルギー差である。つまり、これらの結果は、In₂O₃ の価電子帯上端より上に磁性元素添加による新たな占有準位が形成されたことを示している。

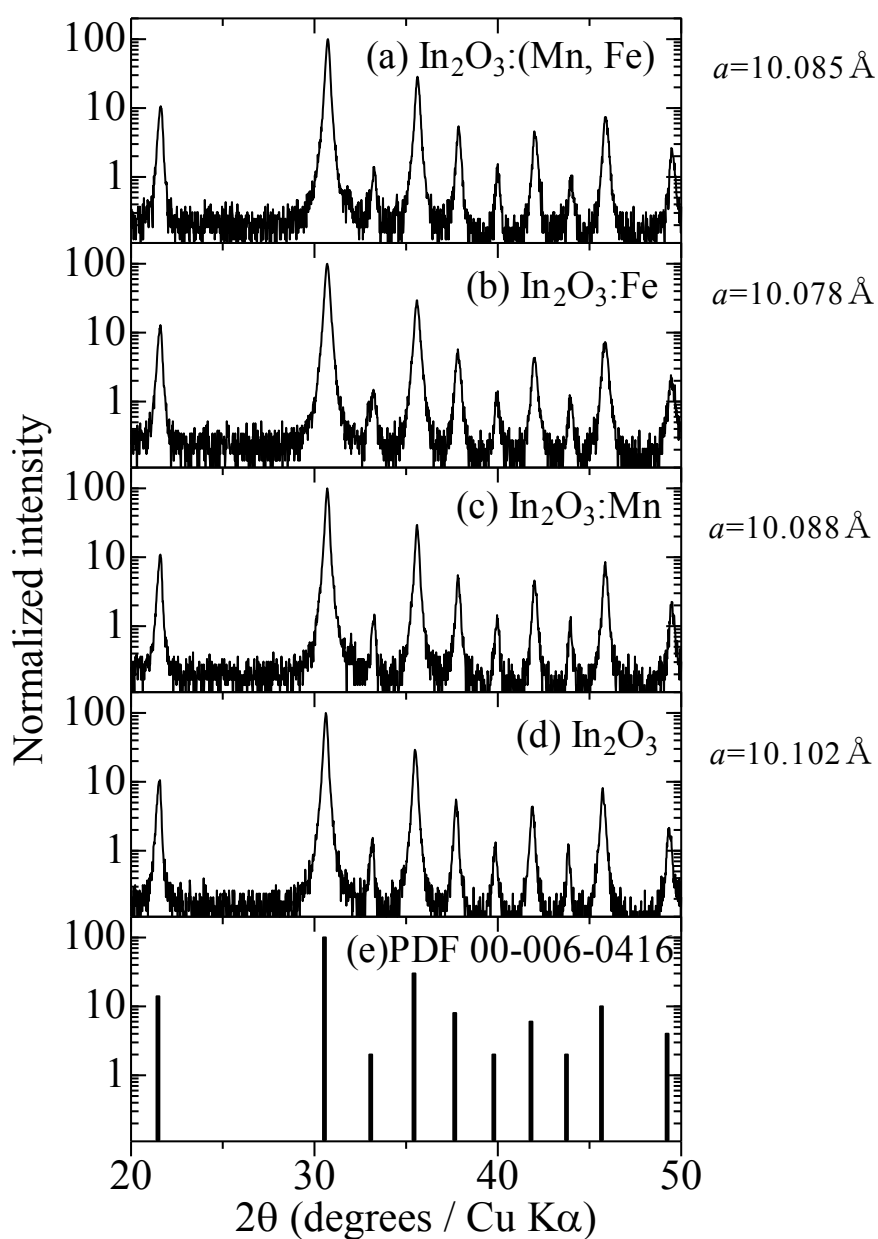


Fig. 3.5.1 (a) $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})$, (b) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$, (c) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$, (d) In_2O_3 の粉末 X 線回折の測定結果 (e)は立方晶 bixbyite 型 In_2O_3 の(PDF 00-006-0416)

Table 3.5.2 各イオンの半径 (6 配位) [41]

イオン	半径 (\AA)
In^{3+}	0.94
Mn^{2+}	0.97
Mn^{3+}	0.785
Fe^{2+}	0.92
Fe^{3+}	0.785

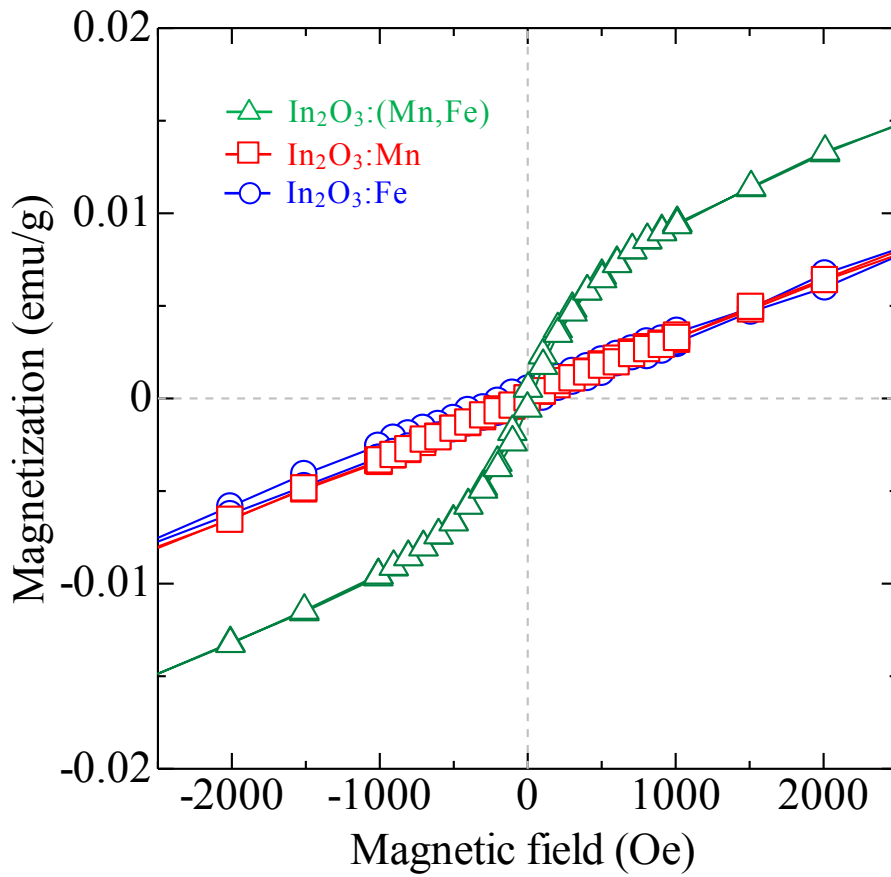


Fig. 3.5.2 室温における磁化特性の測定結果

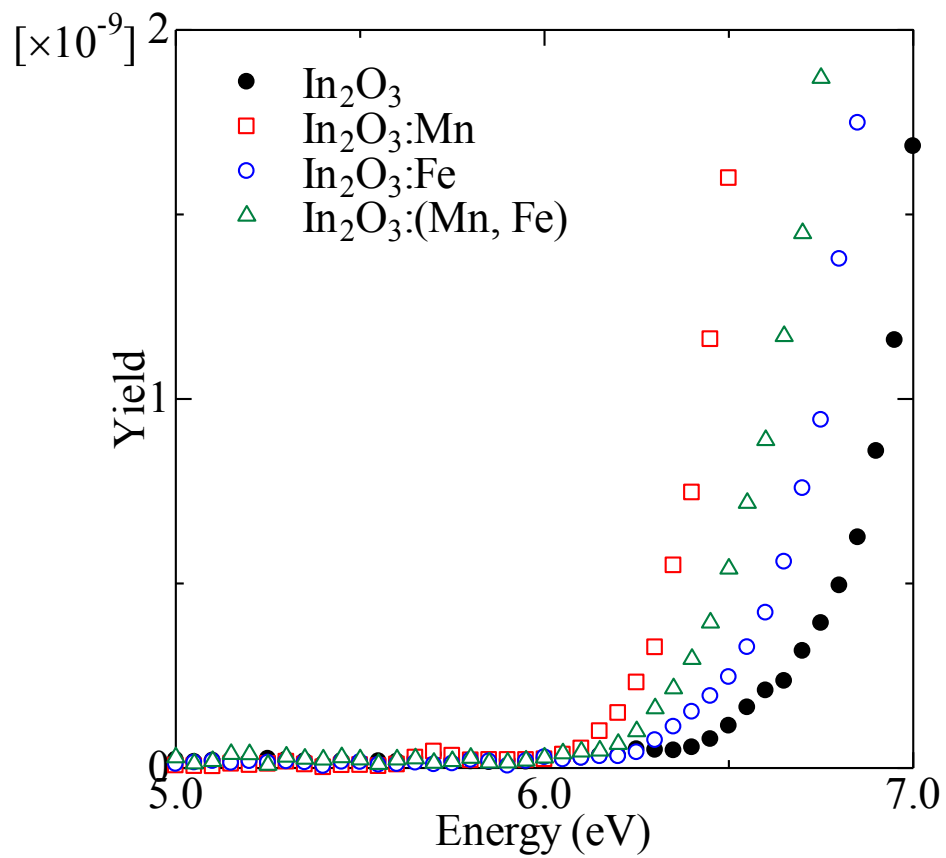


Fig. 3.5.3 PYSA の測定結果 (Yield)

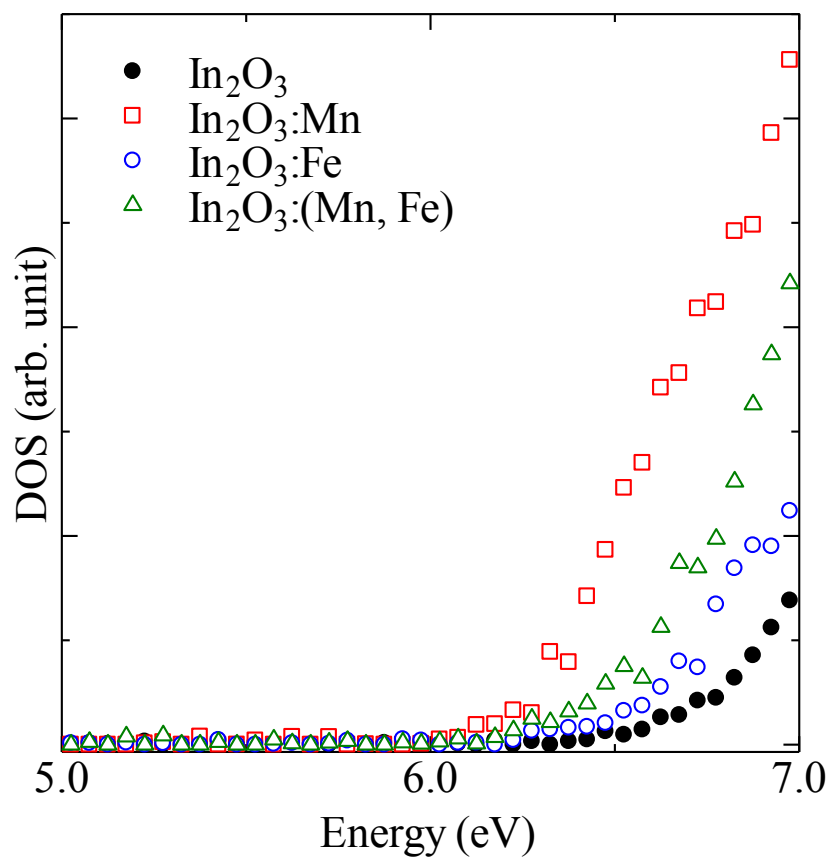


Fig. 3.5.4 測定結果から見積もった DOS

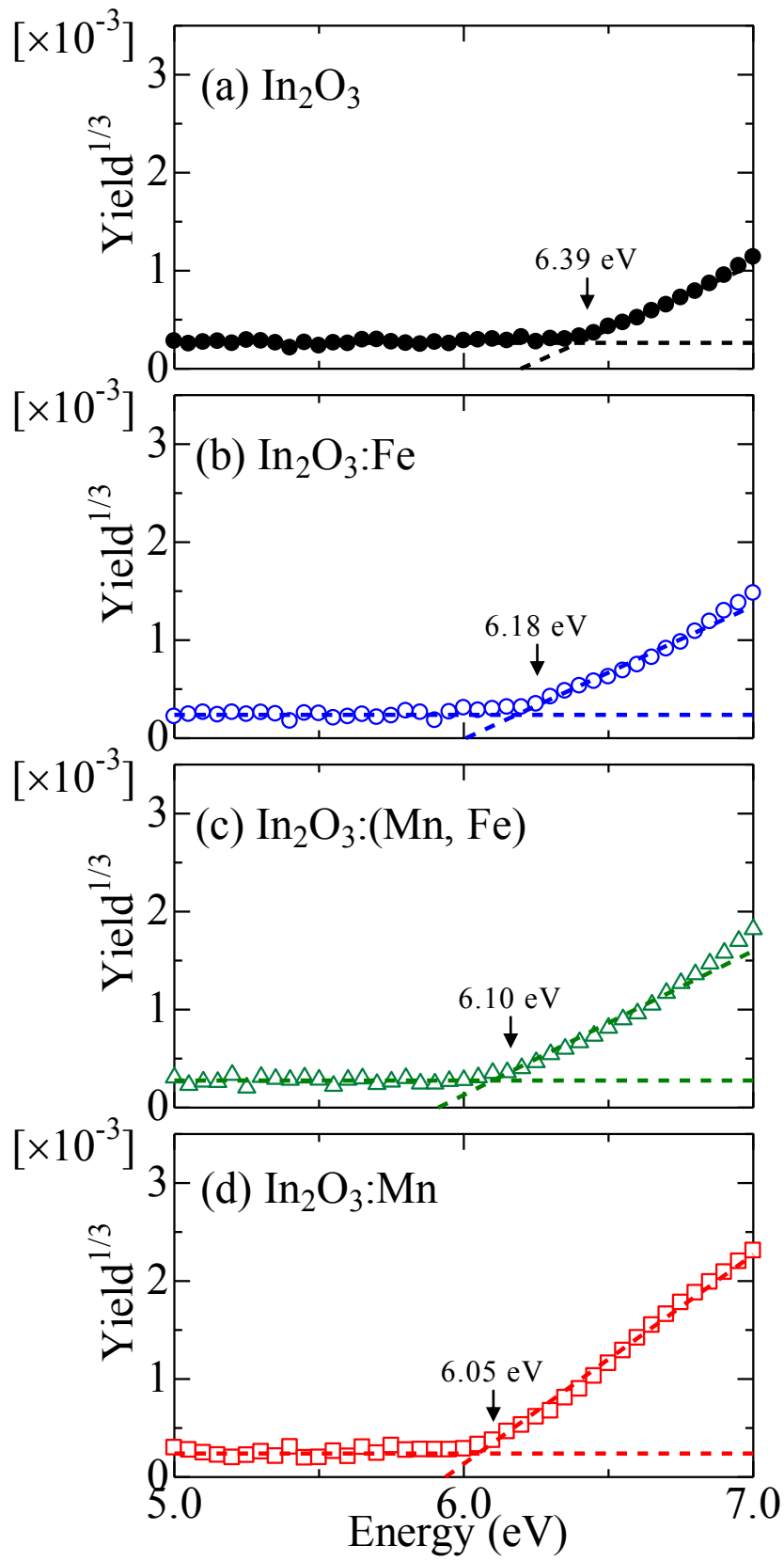
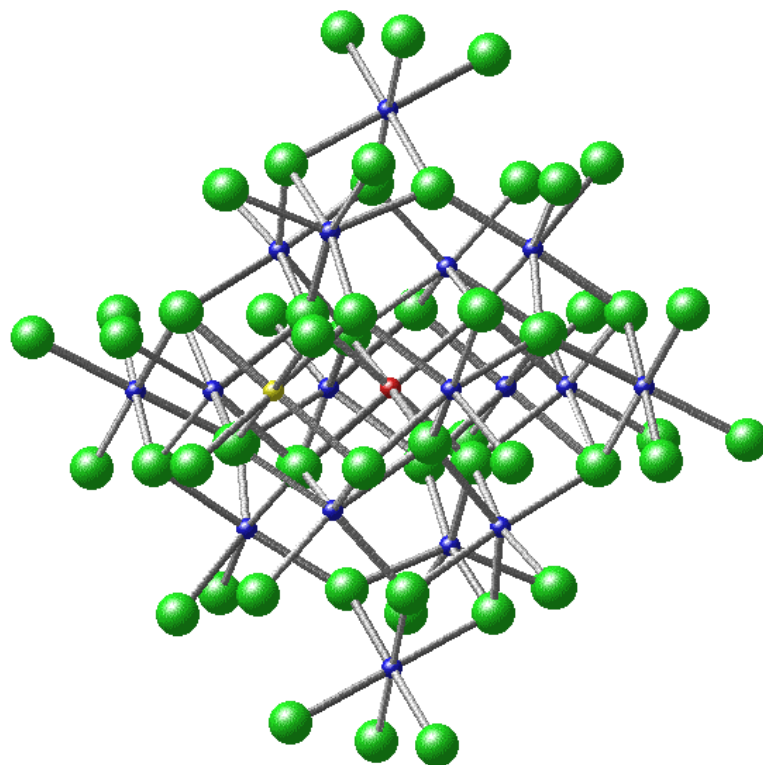


Fig. 3.5.5 PYSA の測定結果 (Yield^{1/3})

Mn, Fe の添加による電子状態の変化について、より深く理解するために分子軌道計算を行った。計算には DV-X α 法[19]に基づく SCAT コード[20]を使用した。bixbyite 型 In_2O_3 から切り取ったクラスターモデルを作り、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ および $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ の計算においては中心の In^{3+} をそれぞれ Mn^{3+} 、 Fe^{3+} に置き換えた。 $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})$ の計算においては、中心の In^{3+} を Mn^{3+} 、第二近接の In^{3+} を Fe^{3+} に置き換えた (Fig. 3.5.6)。数値基底関数は、In : 1s-5p、Mn, Fe : 1s-4p、O : 1s-2p とした。

計算によって得られた分子軌道にガウス形関数を用いて幅を与えて DOS とした結果を Fig. 3.5.7 に示す。また、分子軌道の Mulliken の軌道成分解析の結果をもとに、Mn 3d、Fe 3d、O 2p の軌道成分を強度として、ガウス形関数を用いて幅を与えて PDOS とした結果を Fig. 3.5.8 に示す。ここで横軸は、 In_2O_3 の価電子帯上端を 0 eV とし、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})$ は準内殻の In 4d (-12.2 eV) が揃うようにエネルギーを合わせた。磁性元素添加により、新たな準位が形成されていることがわかる。そしてそのエネルギー値 (E_{VBT}) は E_{PET} と逆の順序で、 $E_{\text{VBT}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}) > E_{\text{VBT}}(\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})) > E_{\text{VBT}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe})$ となった。 E_{VBT} が増加することは E_{PET} が低下することを意味するので、分子軌道計算は、実験で得た E_{PET} の変化をよく再現している。さらに、新たに形成された準位の成分も、Fig. 3.5.8 に示すように顕著に異なっている。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ の場合、ほぼ Mn 3d のみで形成されて孤立した準位になっているのに対し、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ の場合では Fe 3d と O 2p が混成しており、価電子帯が高エネルギー側へわずかに広がったようになっている。 $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})$ では、Fe 3d の寄与により $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ には無かった Mn 3d と O 2p の混合が見られている。室温で強磁性を示すのは $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})$ のみであるので、Mn が O を介して周囲と相互作用することが強磁性発現において重要であると考えられる。

以上のように、Mn や Fe を添加することによる価電子帯上端近傍の電子状態の変化に着目した解析を行ったが、ここで述べた実験結果は 7.0 eV まで拡張した装置によってはじめて期待できるものである。PYSA で価電子帯上端の電子状態を測定し、その結果を理論計算で解析することにより、元素添加や関連する電子状態についての重要な情報が得られる。このような組み合わせによる解析は、希薄磁性半導体における室温強磁性の発現に関するメカニズム解明に貢献できると期待する。



● : In^{3+} ● : 置換される In^{3+} (中心) ● : 置換される In^{3+} (第2近接)
 ● : O^{2-}

Fig. 3.5.6 計算に用いた In_2O_3 のモデル

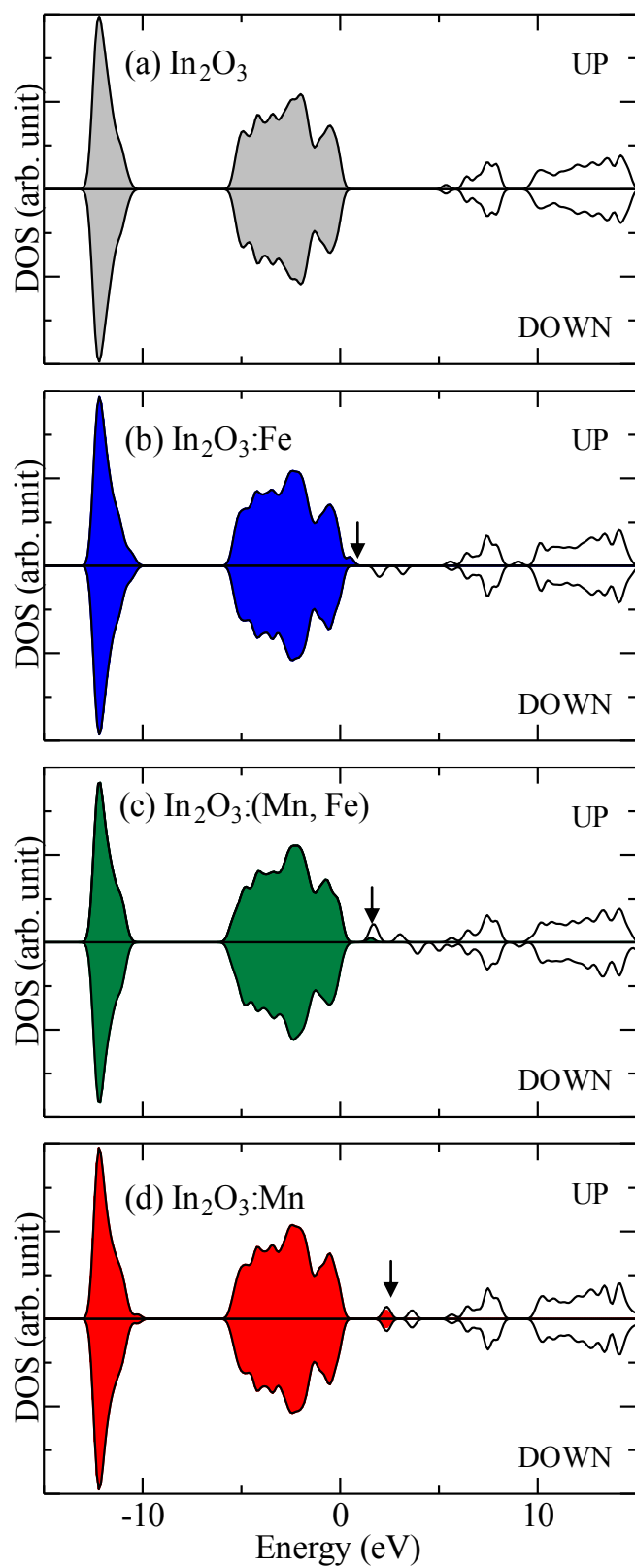


Fig. 3.5.7 計算結果から見積もった DOS

着色部分は占有、空白部分は非占有を意味し、矢印は占有の最上端を意味する

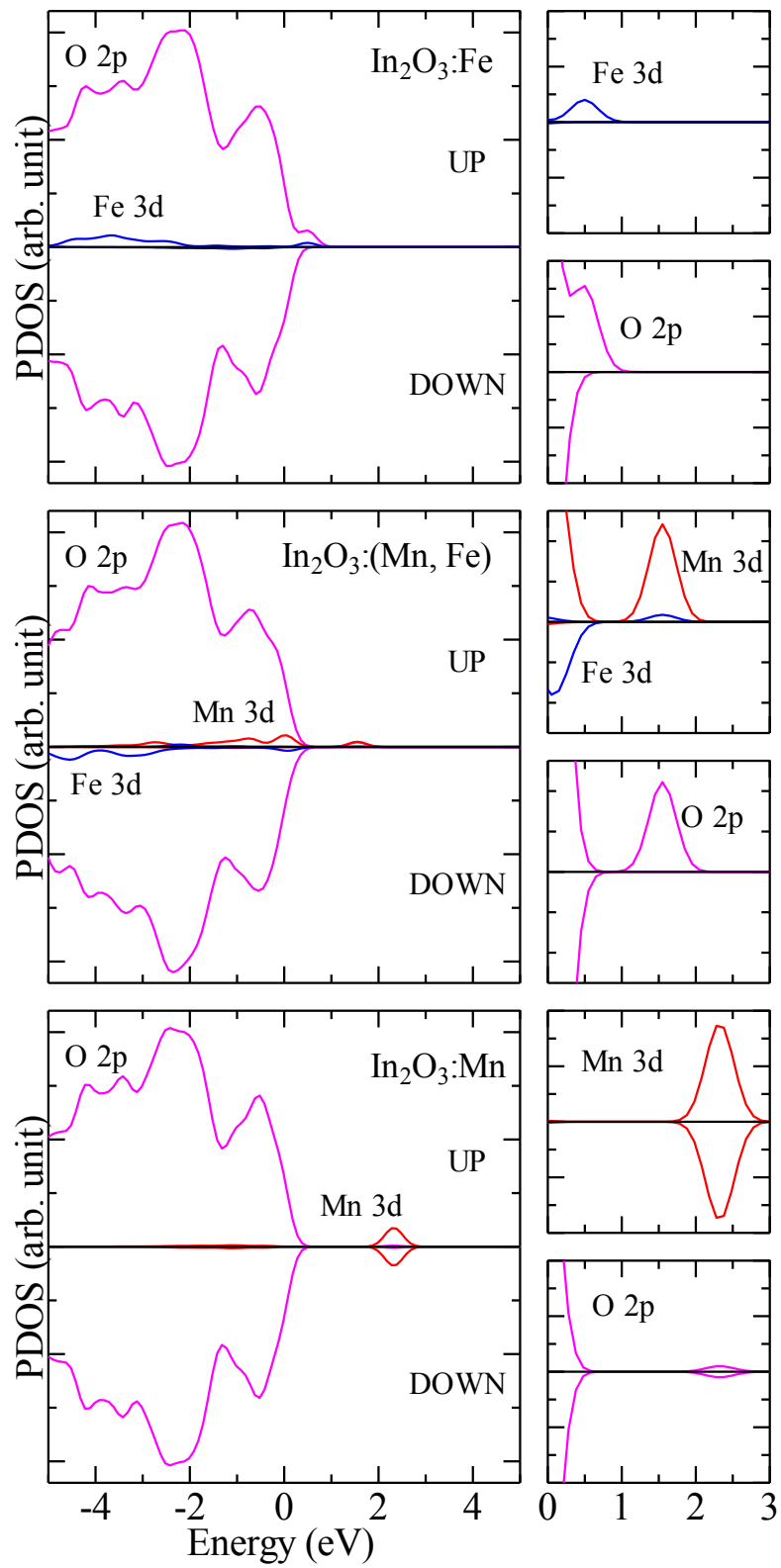


Fig. 3.5.8 計算結果から見積もった PDOS

第3章の参考文献

- [1] C. Hosokawa, H. Higashi, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3238
- [2] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 807
- [3] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2679
- [4] J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2881
- [5] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2147
- [6] K. Yamashita, J. Futenma, T. Mori, T. Mizutani, *Synth. Met.* 111–112 (2000) 87
- [7] Y. Nakajima, M. Hoshino, D. Yamashita, M. Uda, *Adv. Quantum Chem.* 42 (2003) 399
- [8] K. Tada, M. Wada, M. Onoda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) L70
- [9] T. Nishikawa, S. Kobayashi, T. Nakanowatari, T. Mitani, T. Shimoda, Y. Kubozono, G. Yamamoto, H. Ishii, M. Niwano, Y. Iwasa, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104509
- [10] I. McCulloch, C. Bailey, M. Giles, M. Heeney, I. Love, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1381
- [11] T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A* 152 (2002) 207
- [12] J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6878
- [13] H. Kreuzler, *Annln Phys.* 6 (1901) 412
- [14] L. P. Granath, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1045
- [15] K. Watanabe, E. C. Y. Inn, M. Zelikoff, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1026
- [16] Shardanand, *Phys. Rev.* 186 (1969) 5
- [17] D. Yamashita, Y. Nakajima, A. Ishizaki, M. Uda, *J. Surf. Anal.* 14 (2008) 433
- [18] I. G. Hill, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2116
- [19] D. E. Ellis, H. Adachi, F. W. Averill, *Surf. Sci.* 58 (1976) 497
- [20] H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* 45 (1978) 875
- [21] K. Yase, N. Yasuoka, T. Kobayashi, N. Uyeda, *Acta Cryst. C* 44 (1988) 514
- [22] M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 221
- [23] D. Tanaka, T. Takeda, T. Chiba, S. Watanabe, J. Kido, *Chem. Lett.* 36 (2007) 262

- [24] M. Ichikawa, K. Wakabayashi, S. Hayashi, N. Yokoyama, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Org. Electron.* 11 (2010) 1966
- [25] M. Ichikawa, T. Yamamoto, H. Jeon, K. Kase, S. Hayashi, M. Nagaoka, N. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6765
- [26] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913
- [27] M. Monkade, Z. Fuliang, P. Martinot-Lagarde, G. Durand, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 856
- [28] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183
- [29] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* 377–378 (2000) 798
- [30] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Piqué, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 259
- [31] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1875
- [32] G. L. Harding, B. Window, E.C. Horrigan, *Sol. Energy Mater.* 22 (1991) 69
- [33] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L781
- [34] H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 539
- [35] D. H. Zhang, D. E. Brodie, *Thin Solid Films* 213 (1992) 109
- [36] H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim, S. B. Qadri, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3809
- [37] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 212106
- [38] W. Zhang, J. Tang, J. Ye, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 1859
- [39] H. F. Wang, Q. Z. Liu, F. Chen, G. Y. Gao, W. Wu, X. H. Chen, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 106105
- [40] D. Yamashita, S. Takefuji, M. Tsubomoto, T. Yamamoto, *Mater. Sci. Eng. B* 173 (2010) 33
- [41] R. D. Shanon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751
- [42] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169
- [43] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15
- [44] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758
- [45] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- [46] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019

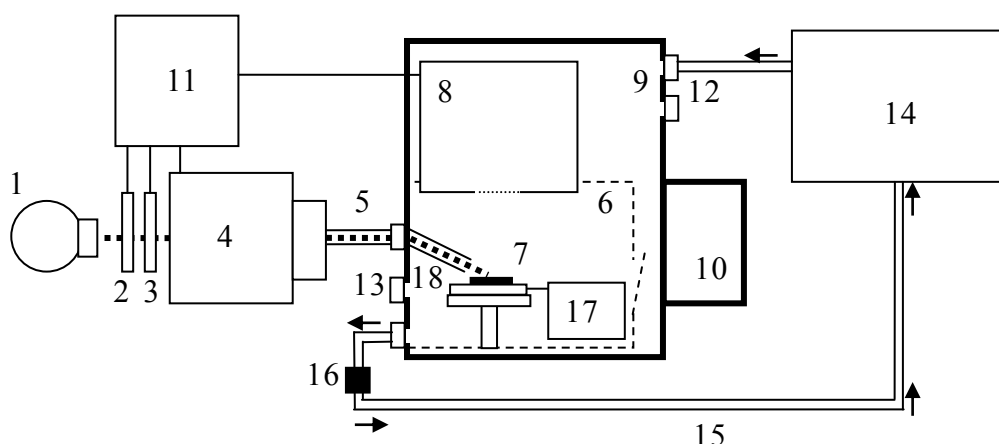
- [47] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, H. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshikara, H. Koinuma, *Science* 291 (2001) 854
- [48] D. Hou, R. Zhao, H. Meng, L. Jia, X. Ye, H. Zhou, X. Li, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3223
- [49] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6796
- [50] P. Sharma, A. Mita, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mater.* 2 (2003) 673
- [51] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofand, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N. D. Browning, S. D. Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 77205
- [52] G. Peleckis, X. L. Wang, S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 132507
- [53] N. H. Hong, J. Sakai, N. T. Huong, V. Brizé, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 228
- [54] C. Y. Park, S. G. Yoon, Y. H. Jo, S. C. Shin, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 122502
- [55] T. Yamamoto, Y. Kawashima, Y. Kusakabe, S. Matsuda, Y. Mizuoka, Y. Nakade, T. Okajima, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 104211
- [56] D. Yamashita, T. Yoshioka, S. Nishida, T. Yamamoto, *Physica B* 407 (2012) 4485
- [57] T. Okazaki, T. Yoshioka, Y. Kusakabe, T. Yamamoto, A. Kitada, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1749

第4章 試料環境（温度・湿度）の制御

酸化や還元、触媒反応をはじめ、固体における化学反応はその表面から起こるので、表面分析によって得られる情報は重要である。光電子分光やオージェ電子分光等の表面分析手法は、超高真空への導入に耐えられる試料に限られるという制約があるにも関わらず、固体表面の観察に広く用いられている。しかしながら、実際の反応が起こったり、触媒が機能したりする環境下で、時々刻々と変化する表面のその場分析に用いることはできない。また、現在の固体エレクトロニクスにおいて重要なパラメータである仕事関数は、表面処理によって制御されることがある。このような場合の表面処理の効果や処理後の安定性の評価においても、その場分析が望まれる。このような点から、オープンカウンター[1-4]を用いる PYSA による“その場分析”の意義は極めて大きく、大気にさらされた Al 表面の初期酸化過程における仕事関数の変化の観察[5]等にも役立てられている。この特長をさらに発展させるべく、温度と湿度を制御する中での表面の電子状態の変化のその場観察として、二酸化チタン表面の水の脱離過程における変化の観察[6]、ならびに UV オゾン処理後の ITO 表面の仕事関数の変化の観察[7]を試みた。その内容について述べる。

4.1 実験装置

試料温度と環境湿度を制御できる PYSA 装置の概略図を Fig.4.1.1 に示す。PYSA 測定における動作は従来と同様であり、重水素ランプ (1) から放出された紫外線は、減光フィルタ (2) とアイリス (3) を通過した後、分光器 (4) で単色化され、光ファイバー (5) を経由して試料室 (6) の中に設置された試料 (7) に照射される。紫外線のエネルギーを 3.4 eV から 6.2 eV の範囲で徐々に大きくしながら、その都度、光電子をオープンカウンターで計測する。ただし、試料室と計数装置 (8) はグローブボックスのメインチャンバー (9) の中に設置される。ここで、電子計数装置とは、オープンカウンターとその計数回路である。オープンカウンターによる計数値の処理は 2.1 節で述べた方法と同様である。試料の交換はパスボックス (10) を経由して行うことができ、メインチャンバーの湿度には影響を与えないように設計されている。



- 1: 重水素ランプ 2: 減光フィルタ 3: アイリス 4: 分光器
 5: 光ファイバー 6: 試料室 7: 試料
 8: 計数装置 (オープンカウンターと計数回路)
 9: メインチャンバー (グローブボックス) 10: パスボックス (前室)
 11: コントローラ 12: ガス IN 13: ガス OUT 14: 循環脱水分装置
 15: 配管 16: 露点計 17: 温度コントローラ 18: ヒーター

Fig. 4.1.1 温度湿度制御の可能な PYSA 装置の模式図

本装置は、メインチャンバー内を除湿することで、乾燥雰囲気下での表面観察を行うことを可能にする。メインチャンバー内の除湿は以下の操作にしたがって行われる。

- ① ガス IN (12) およびガス OUT (13) のバルブを開け、ガス IN から乾燥 Air (ボンベガス) を導入してメインチャンバー内を 15 分間置換する。ボンベ Air は流量 2 L/min で流す。
- ② IN および OUT のバルブを閉める。
- ③ 循環脱水分装置 (14: DGE-45, UNICO) による除湿運転を行う。メインチャンバー内のガスは配管(15)を通過して循環脱水分装置に送られ、除湿される。メインチャンバー内の湿度を露点計 (16: TK-100, テクネ計測) で監視する。

乾燥 Air で 15 分間置換することにより、メインチャンバー内の露点は -20°C となった。その後の循環脱水装置による除湿運転時の露点の変化を Fig. 4.1.2 に示す。メインチャンバー内に計数装置と試料室を設置していない場合、約 40 分の除湿運転で露点が -40°C まで下がった。メインチャンバー内に計数装置と試料室を設置した状態では、約 35 分の除湿運転で露点が -30°C まで下がり、約 190 分で -40°C まで下がることが確認された。なお、露点が -40°C のときにパスボックス経由での試料交換を行うと、その直後は約 -35°C になったが、30 分程度で -40°C 付近に戻り、その後は露点 $-40\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ であった。

また、温度コントローラ (17) に接続された小型のヒーター (18) により、試料を一定温度に保持することができ、様々な温度 (室温 $\sim 95^{\circ}\text{C}$) で表面の観察を行えるように設計した。

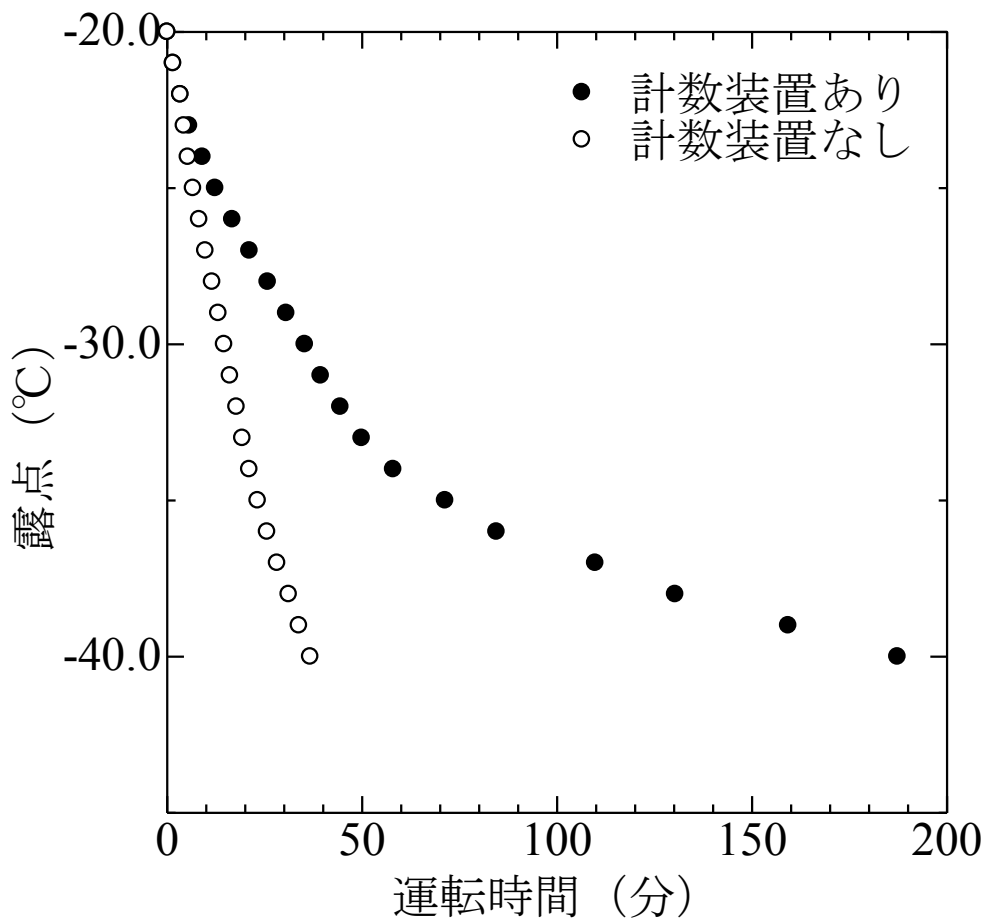


Fig. 4.1.2 除湿運転時間と露点の関係

4.2 二酸化チタン表面の水の脱離過程の観察

二酸化チタン(TiO_2)は優れた分解力[8]、化学的安定性や資源としての豊富さなどから光触媒として非常に注目されている。光触媒能と従来の PYSA で測定された表面の電子状態の関係についての報告例がある[9-12]。また、 TiO_2 の表面の高い濡れ性も注目を集めている[13-19]。これらはいずれも、表面に吸着した水分子と TiO_2 表面との相互作用に起因するものである。そこで、乾燥雰囲気にさらされた TiO_2 表面の変化をその場観察することにした。

4.2.1 実験方法

試料は市販の TiO_2 粉末(anatase, 高純度化学, 99%)を用いた。なお、PYSA 測定の前に、粉末 X 線回折の測定を行い、anatase 構造の回折ピークのみが検出されることを確認した。

PYSA 測定は、メインチャンバー内の露点が -40°C のときに試料を導入し、乾燥雰囲気にさらされた TiO_2 に対して行った。なお、試料の導入に伴う露点の変化は前述のとおりであるが、測定中は $-40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ であった。

4.2.2 結果と考察

乾燥雰囲気にさらされた直後の PYSA 測定結果と 360 分後の測定結果を Fig. 4.2.1 に示す。Yield^{1/3} とすると良い直線性が得られたので、これを用いて光電子放出のしきい値 (E_{PET}) と直線部分の傾き (Slope) を求めた。測定を乾燥雰囲気にさらされた直後から 360 分後まで繰り返して行ったので、 E_{PET} と Slope の時間変化を整理して Fig. 4.2.2 に示す。それぞれのプロットは 3 回測定した平均値であり、エラーバーはその際の最大と最小を意味している。 E_{PET} は徐々に低下し、Slope は徐々に増加していることがわかる。これらの変化は約 200 分後まで続き、その後は飽和しているように見える。なお、乾燥雰囲気に 360 分さらした後、通常の室内 (25°C , 50%RH) に約 8 時間放置してから測定したところ、初期の状態に戻っていた。また、Fig. 4.2.2 には、乾燥雰囲気にさらさずに、つまり通常の室内 (25°C , 50%RH) で時間変化を確認した結果も示している。これにより、測定のための UV 照射の影響は無視できるものとみなすことができ、 E_{PET} と Slope の変化は乾燥雰囲気にさらされたことに起因するものであると判断された。

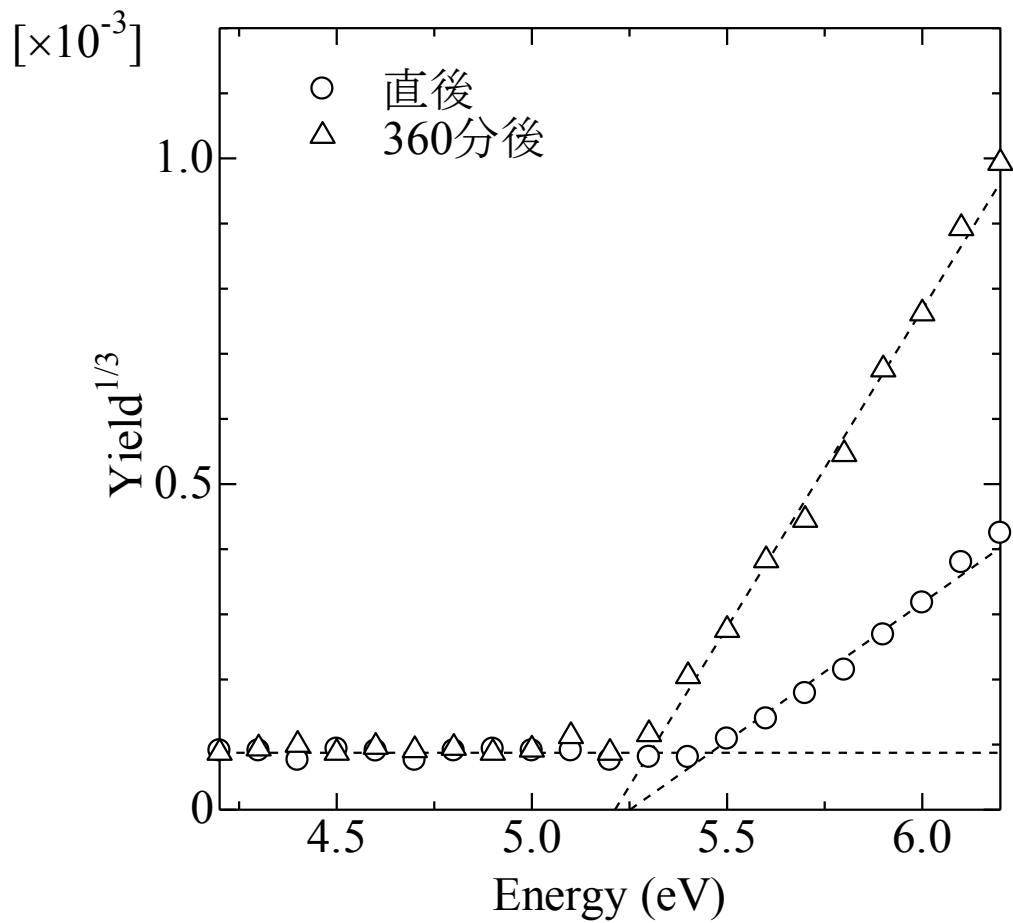


Fig. 4.2.1 乾燥雰囲気さらされた直後と360分後のPYSA測定結果

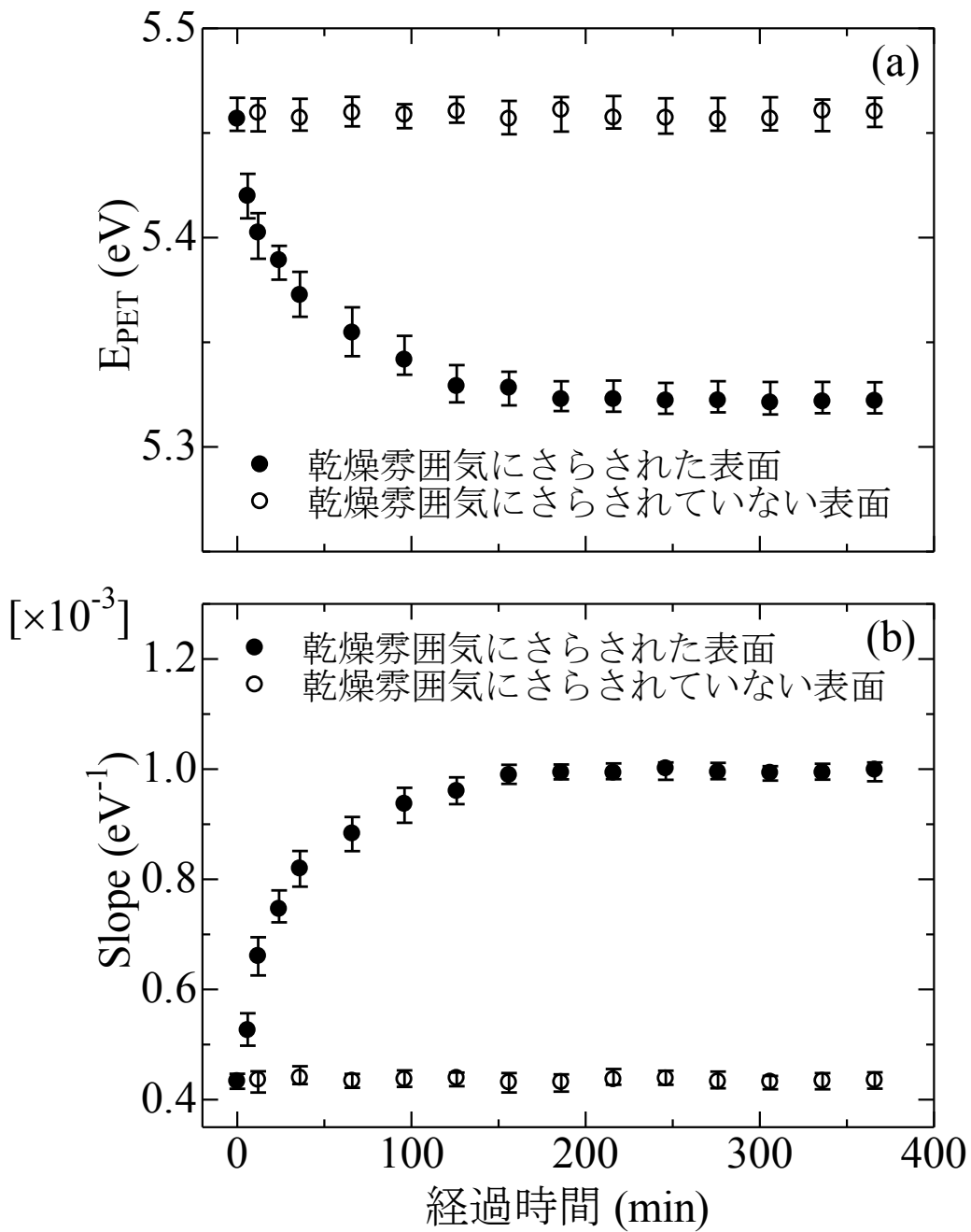


Fig. 4.2.2 乾燥雰囲気さらされた TiO_2 の E_{PET} (a) と Slope (b) の時間変化

試料表面には水が吸着していると考えられるが、TiO₂から放出された光電子は水の層を通過した後で検出される。この様子は2.2節で述べたとおりである。乾燥雰囲気さらされることで、吸着水の層が徐々に薄くなるならば、計数される光電子数は徐々に増加する。比較のため、加熱によって吸着水を脱離させたときの変化を観察した。TiO₂表面に物理吸着した水は69~127 °Cに加熱することによって脱離することが、TPD (temperature programmed desorption) によって確認されている[20]。そこで、PYSAの測定中、雰囲気の湿度を制御するのではなく、試料を80°Cに保持してスペクトルの変化を計測した。Fig. 4.2.3に、そのときの E_{PET} とSlopeの変化を示す。それぞれのプロットは3回測定した平均値であり、エラーバーはその際の最大と最小を示している。ここで、Fig. 4.2.3には、装置の外で80°Cに保持しておいて、測定するときだけ装置内（オープンカウンターの直下）に設置して測定した結果も示した。これにより、加熱によるオープンカウンターの感度の変化の影響は無視できる。Fig. 4.2.3の E_{PET} とSlopeの変化は、加熱によってTiO₂表面の吸着水が徐々に脱離する過程でのものである。以上から、Fig. 4.2.2に見られた変化を、乾燥による吸着水の脱離過程における変化と推測する。

2.2節でも述べたが、表面が皮膜で覆われている場合、計数される光電子数を N とすると $\ln(N)$ と皮膜の膜厚 T のプロットは直線になる[2, 21]。ここでは、式(2.2.13)を書き換え、

$$\ln(N) = -\alpha T + C \quad (4.2.1)$$

のような形で表すことにする。 T は吸着水の層の厚さ、 C は定数で $T=0$ のときの $\ln(N)$ である。直線の傾き α は、光電子の持つ運動エネルギーや層を構成する物質によって異なる。 α が未知である場合、膜厚の絶対値は議論できないので、相対的な議論を試みる。吸着水の層の厚さは、乾燥雰囲気に導入した時間 $t=0$ のときが最大で、そのときに測定される N は最小値になる。一方、測定される N が飽和($t \geq 200$ 分)したとき、吸着水の層の厚さは最小となっている。ここで、 $T(t)$ をある時間 t のときの吸着水の厚さとし、最大値 T_{max} から最小値 T_{min} への時間変化を減衰率で表す。つまり、

$$D_T = \frac{(T(t) - T_{min})}{(T_{max} - T_{min})} \quad (4.2.2)$$

と定義することにする。この D_T と、Yieldの傾き S (Fig. 4.2.2のSploe)により、式(4.2.1)を

$$\ln(S^3) = -mD_T + C' \quad (4.2.3)$$

と書き換える。なお、 C' は定数で $T=T_{\min}$ のときの $\ln(S^3)$ である。次に、膜厚の時間変化に、1次速度式または2次速度式を適用してみる。

$$-\frac{dT}{dt} = k_1 T \quad (4.2.4)$$

$$-\frac{dT}{dt} = k_2 T^2 \quad (4.2.5)$$

k_1 と k_2 は速度定数である。式(4.2.3)の関係を利用して $\ln(S^3)$ と D_T のプロットの直線性が最も良くなるように k_1 および k_2 を決め、そのときの結果を比較した。Fig. 4.2.4 に1次式のときのプロット、Fig. 4.2.5 に2次式のときのプロットを示す。図中には、直線性として相関係数 (r^2) と傾き (m) の値も示した。直線性は2次式の方がより良い値を示したことから、膜厚の減衰は式(4.2.5)のように進むことが示唆された。

一般に、吸着物の脱離は1次の脱離である。2次の脱離は吸着原子同士が再結合して脱離する場合によく観察されるものである。本試験では粉末試料表面の変化を観察したので、このような2次の脱離に近い挙動を示した可能性が考えられる。また、Slope と E_{PET} の変化は膜厚の変化でほとんど説明された。もちろん、水の吸着に起因する表面電子状態の変化が E_{PET} に反映されることも考えられるが、判定は難しいだろう。

本試験では、市販の TiO_2 粉末を測定したが、実際の光触媒材料を測定することにより興味深い知見が得られるだろう。また、有機半導体デバイスの中には湿気に弱いものもあり、プロセスに水が入っていると長期寿命性能が短くなったり、初期性能に影響があったりすることがある。これらの材料はドライルームで扱われるので、PYSAで測定する場合も乾燥環境で行うことが望まれる。このような試料の測定にも、本アタッチメントは役立てられるだろう。

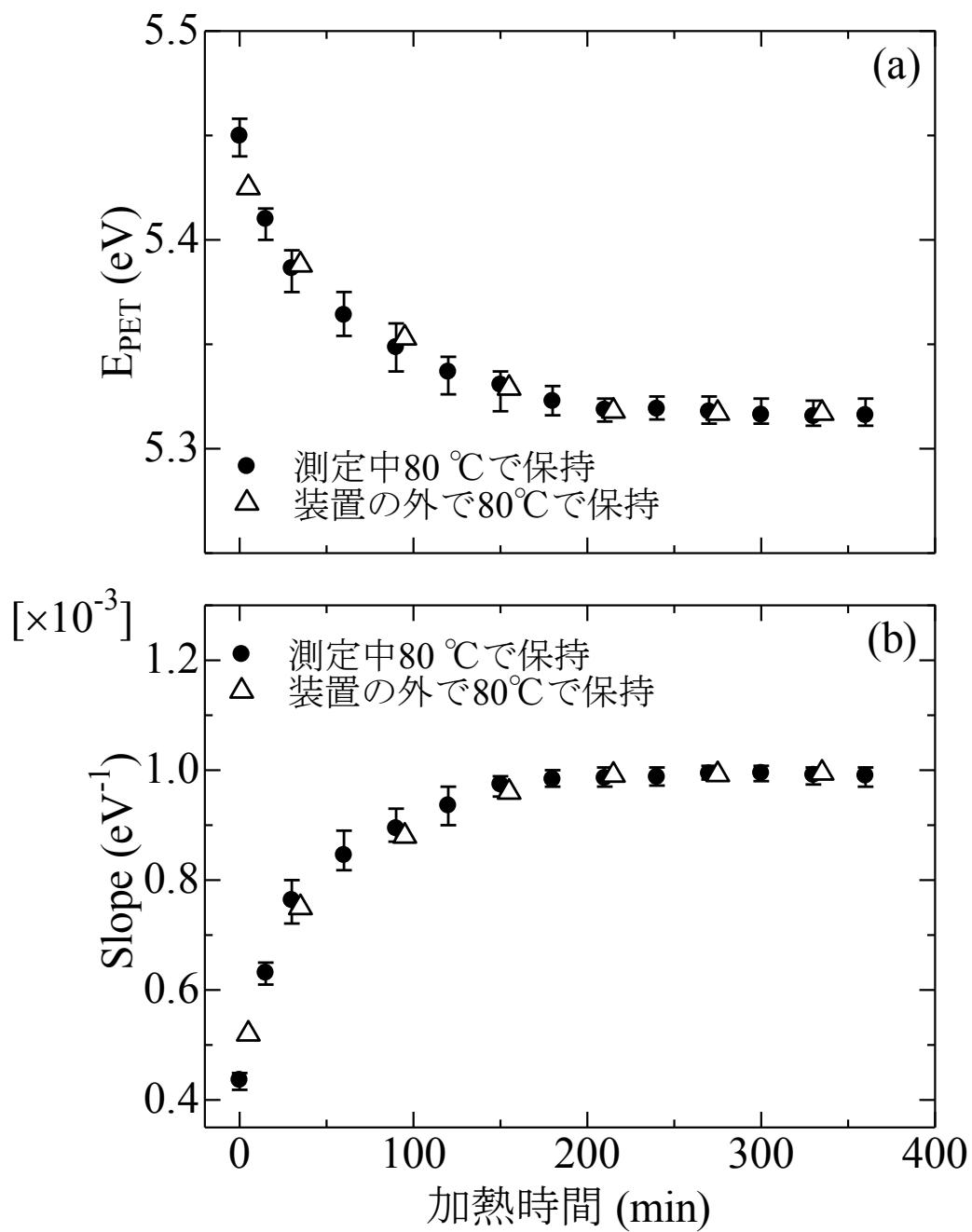


Fig. 4.2.3 80°Cで保持された TiO₂ の E_{PET} (a) と Slope (b) の時間変化

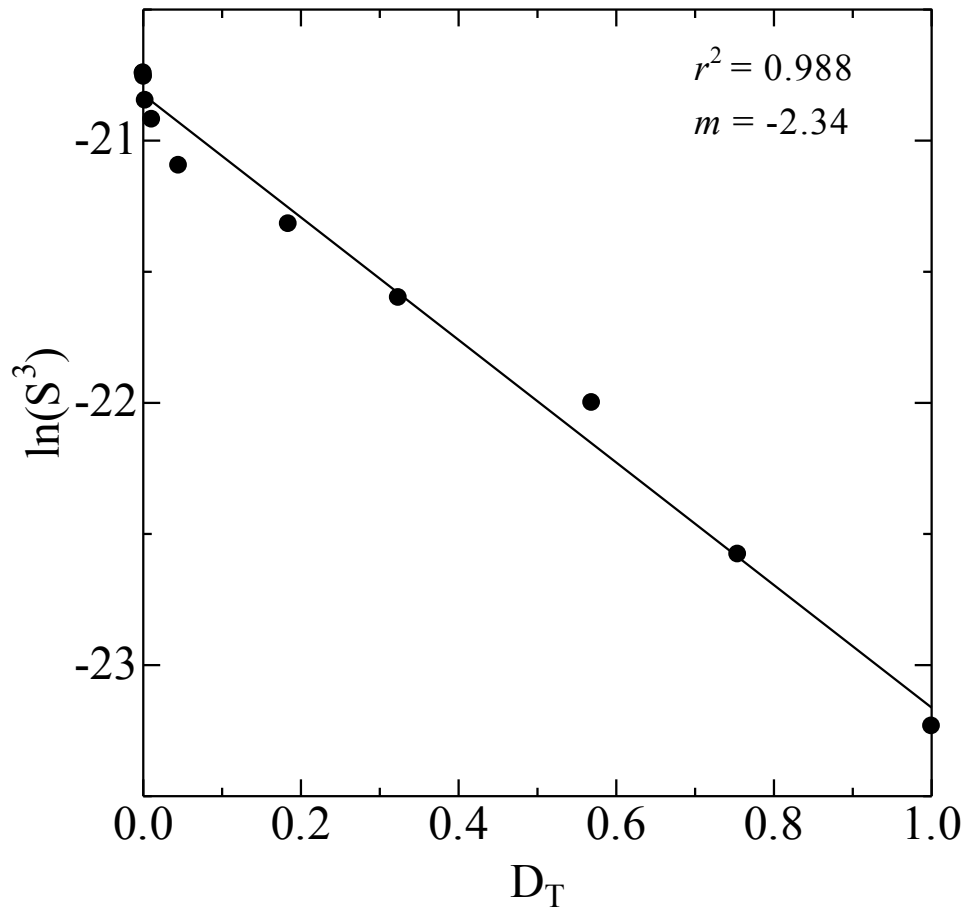


Fig. 4.2.4 膜厚の減衰を1次式で表した場合の D_T に対する $\ln(S^3)$ のプロット

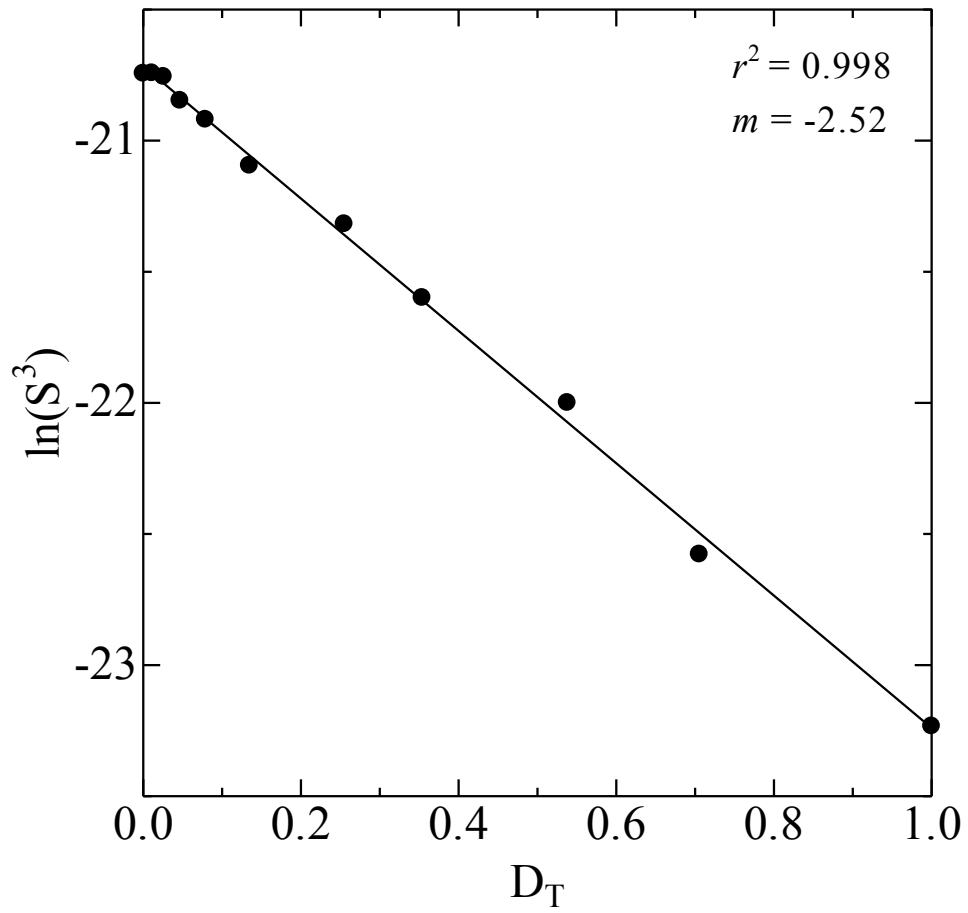


Fig. 4.2.5 膜厚の減衰を2次式で表した場合の D_T に対する $\ln(S^3)$ のプロット

Fig.4.2.3 では 80°Cで保持した場合の観察結果を示したが、それ以外に 40°Cと 60°Cに保持した場合の観察も行った。このときの Slope の変化を Fig.4.2.6 に示す。変化は約 200 分後まで続き、その後は飽和しているように見える。また、飽和する値は温度によって異なっていた。

次に、前述と同様の解析を適用した。すなわち、膜厚の時間変化に 2 次速度式(4.2.5)を適用するが、式(4.2.3)の関係を利用して $\ln(S^3)$ と D_T のプロットの直線性が最も良くなるように、各温度で k_2 を求めた。なお、膜厚は 80°Cで 200 分経過したときが最小 (T_{\min})、 $t=0$ のときが最大 (T_{\max}) であるとした。各温度の速度定数 k_2 を Table 4.2.1 にまとめ、Fig.4.2.7 に示す。図中には、直線性として相関係数 (r^2) と傾き (m) の値も示したが、2 次の速度式によって良い直線性が得られた。

次にアレニウスの式

$$\ln(k) = C - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2.6)$$

をあてはめてみる。ここで、 C は定数 ($C = \ln A$ と書くとき、 A のことを頻度因子という)、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数である。Table 4.2.1 をもとにアレニウスプロットにしたところ、Fig. 4.2.8 に示すとおり $\ln(k_2)$ と T^{-1} は良い直線性を示した。式(4.2.6)より、Fig. 4.2.8 の直線の傾きから求めた E_a は 42 kJ/mol と見積もられた。これは 1 気圧での水の蒸発熱 (41kJ/mol) とおおよそ一致する値である。なお、前述の TPD の論文[20]でも、69-127°Cでの物理吸着の水の脱離では 36 kJ/mol とあり、やはり水の蒸発熱と同等の値が確認されている。

以上のように、TiO₂ 表面からの水の脱離における温度依存性が確認され、アレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギーは 1 気圧での水の蒸発熱とおおよそ一致する値であった。

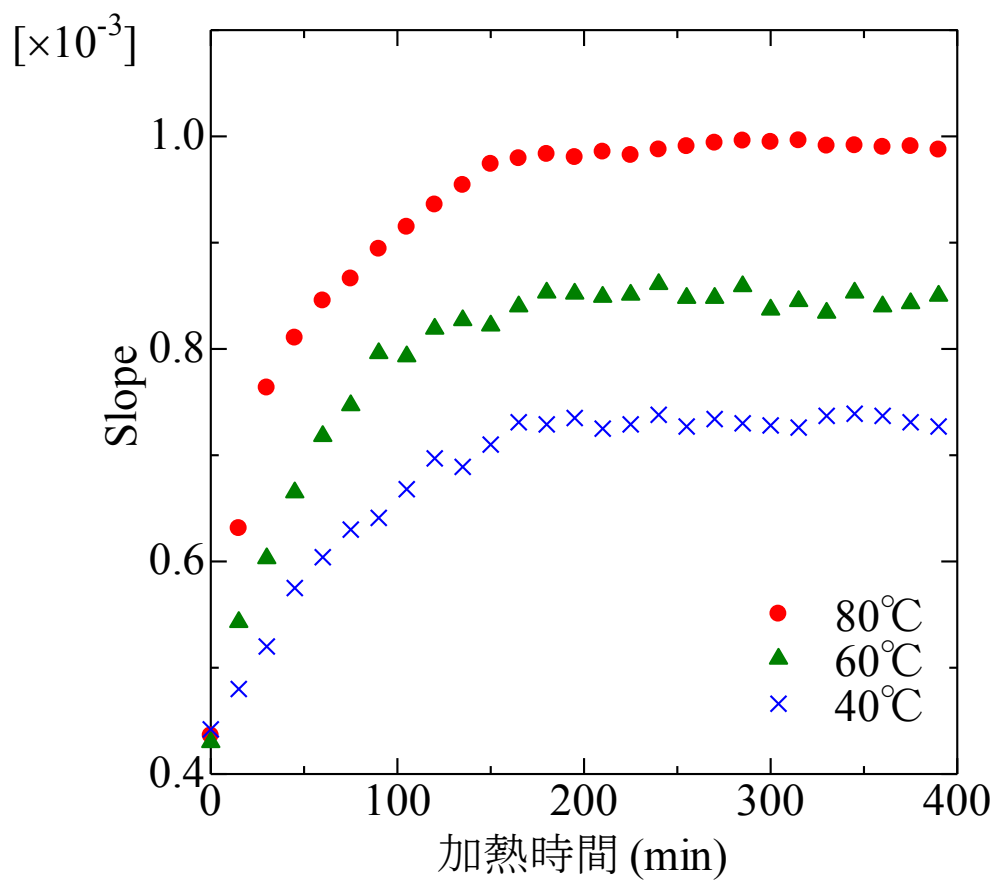


Fig.4.2.6 保持する温度が 40, 60, 80°Cのときの Slope の変化

Table 4.2.1 各温度での k_2

温度	k_2
40°C	0.009
60°C	0.022
80°C	0.055

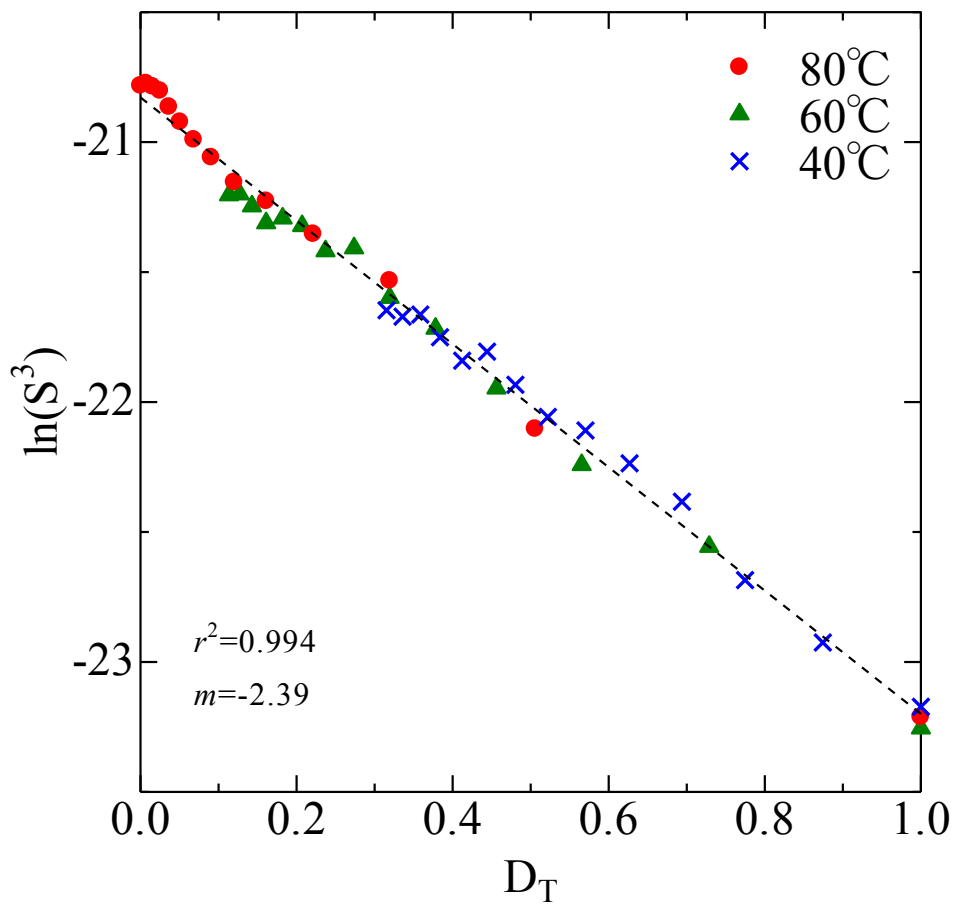


Fig.4.2.7 膜厚の減衰を2次式で表した場合の D_T に対する $\ln(S^3)$ のプロット

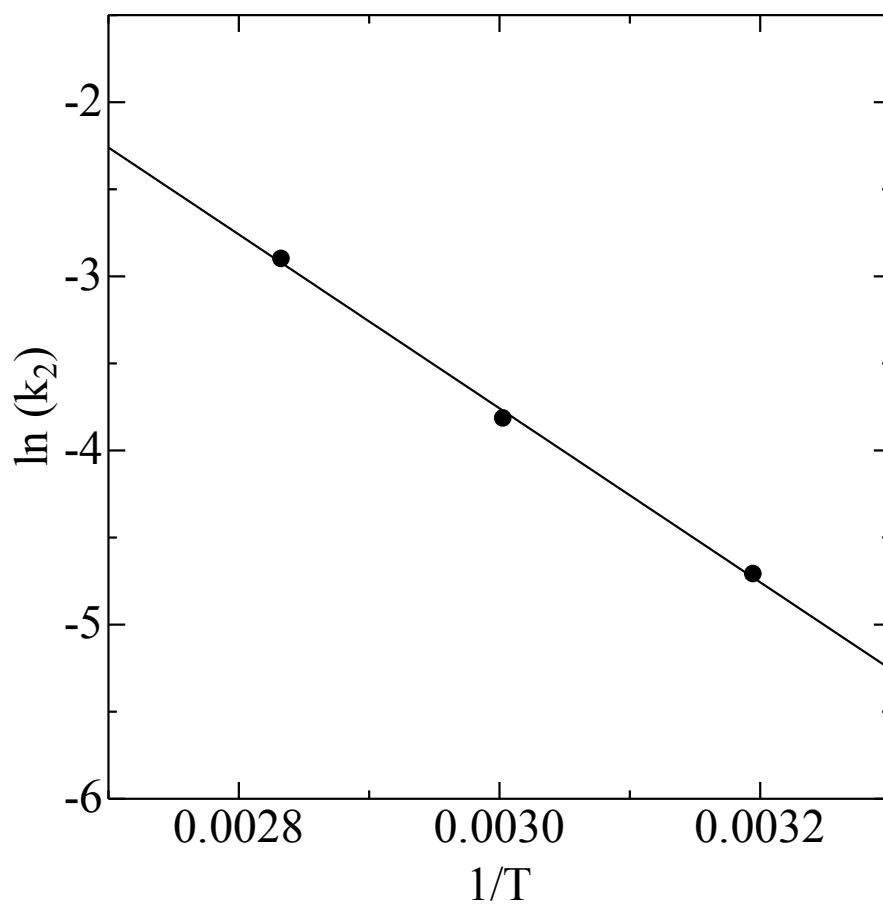


Fig.4.2.8 TiO_2 の膜厚の変化のアレニウスプロット

4.3 UV オゾン処理後の ITO 表面の仕事関数の変化

3 章でも述べたとおり、透明導電性酸化物の中でも ITO は、特に広く用いられており、有機発光ダイオード(Organic light emitting diode : OLED) [22]、液晶 [23]、太陽電池[24]など、様々な電子デバイスに利用されている。OLED においては、ITO は陽極、あるいはホール注入電極として用いられている。ITO の仕事関数が、有機層への電荷注入に大きく影響するので、デバイスの性能向上において仕事関数が重要な役割を果たす。そのために、ITO の表面処理が、一つの有効な手段となる。したがって、ITO の表面処理の効果や表面の安定性を評価するために、その場測定が必要となる。

PYSA は、表面処理の効果の評価するため、ITO の仕事関数測定にしばしば用いられてきた[25-37]。UV オゾン処理後の仕事関数の変化についての報告例は既にいくつかあり[25-27]、UV オゾン処理後に大気にさらされると、ITO の仕事関数は時間とともに低下することが知られている。ここでは、仕事関数の計測を湿度と温度を制御して行い、これらの影響を調べることを目的とした。また、仕事関数の時間変化について、化学反応速度論的な解釈を取り入れて考察した。

4.3.1 実験方法

試料には市販の ITO コーティングガラス (IN-100, フルウチ化学) を用いた。100×100 mm の板を 20×20 mm にカットして測定した。

UV オゾン処理の前に、実験室環境 (25°C, 50%RH) での測定を行った。UV オゾン処理は表面処理装置 (PL16-110, SENLIGHTS) を用いて行った。30 分間の処理の後、すみやかに試料台にのせて測定を開始した。

4.3.2 結果と考察

UV オゾン処理前後の測定結果を Fig.4.3.1 に示す。UV オゾン処理前の仕事関数は 4.69 eV であったが、処理直後には 5.22 eV となった。この値は過去の報告例[25-27]と良く一致する。UV オゾン処理による仕事関数の増大は、UV オゾン環境への曝露によって酸素が吸着し、それにより表面の O/In 比が増加したことによるものと考えられる [25, 38]。また、UV オゾン処理によって炭素を含む汚染物が除去されることも報告されており [38]、Fig.4.3.1 に示した直線の傾きが UV オゾン処理後に増大したことに対応している。前述のとおり、表面に吸着層が存在していると、検出される光電子数はその層の厚さに依存す

る[2, 6, 21]ので、UV オゾン処理によって汚染物が除去されれば、検出される光電子数は増えると言える。

UV オゾン処理によって吸着した酸素が時間とともに脱離すると、表面の O/In 比が低下して仕事関数は時間とともに低下することになる。UV オゾン処理後に室温 (25°C) で保持した場合の、大気中での仕事関数の変化を Fig. 4.3.2 に示す。それぞれのプロットは3回測定した平均値であり、エラーバーはその際の最大と最小を意味している。仕事関数は時間とともに低下し、150 分後には初期値に戻っていることがわかる。グローブボックスを用いて、乾燥雰囲気下で観察した結果も示しているが、UV オゾン処理後の仕事関数の変化において、湿度の影響はほとんどないことが確認された。

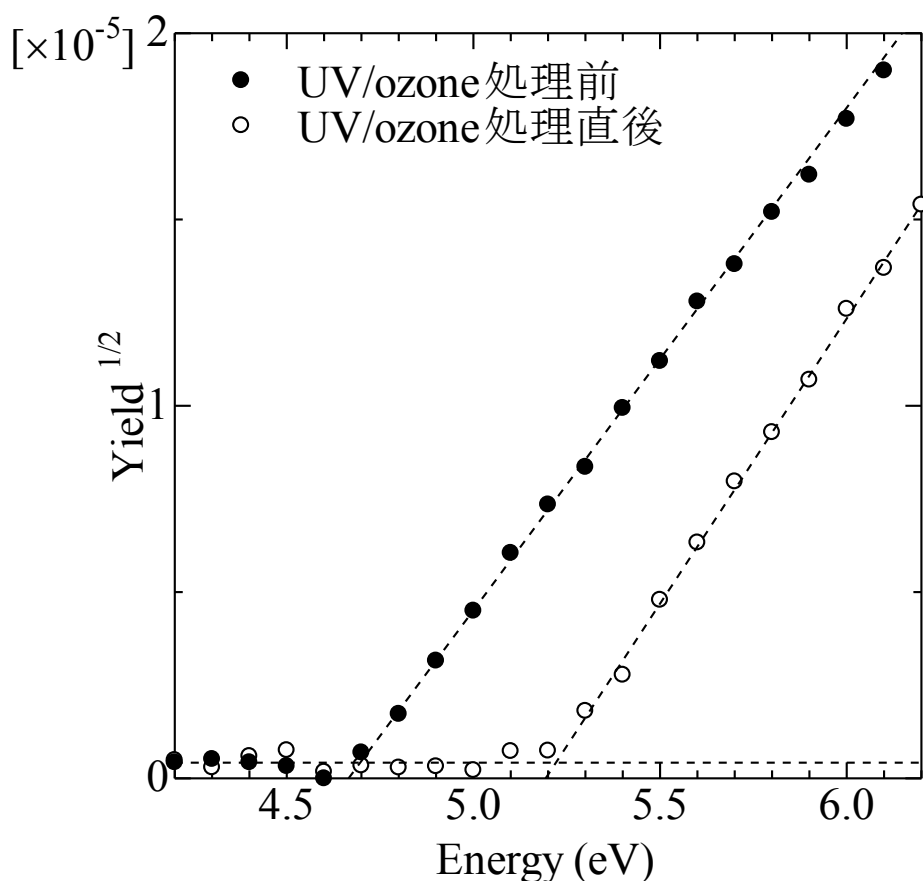


Fig. 4.3.1 UV オゾン処理前後の ITO の測定結果

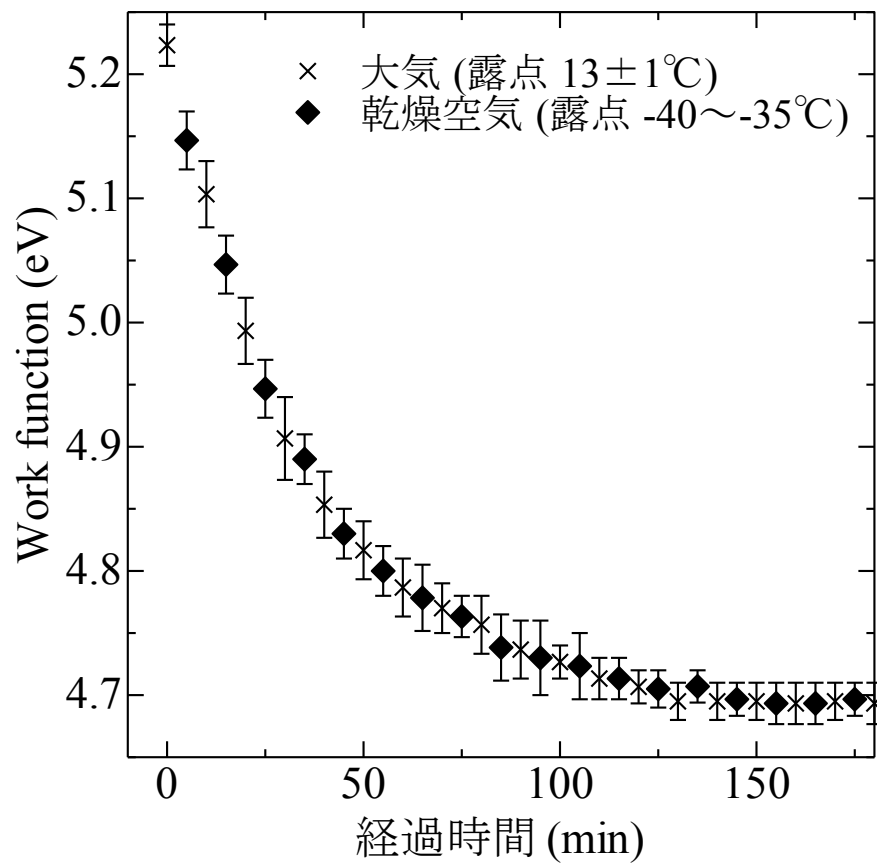


Fig. 4.3.2 室温 (25°C) で保持した場合の ITO の仕事関数の変化

次に、UV オゾン処理後に様々な温度で保持した ITO の仕事関数の時間変化を Fig.4.3.3 に示したが、高温の場合ほど、早く仕事関数が減少していることがわかる。仕事関数に対して、次式を用いてフィッティングを試みた。

$$\Phi(t) = (\Phi_{\max} - \Phi_{\min}) \exp(-k_r t) + \Phi_{\min} \quad (4.3.1)$$

ここで、 $\Phi(t)$ 、 Φ_{\min} 、 Φ_{\max} はそれぞれ、時刻 t のときの仕事関数、仕事関数の最小値 (UV オゾン処理前の値)、仕事関数の最大値 (UV オゾン処理直後の値) であり、 k_r は反応速度定数である。図に示した実線のとおり、仕事関数の変化は式(4.3.1)によるフィッティングでよく再現されていることがわかる。式(4.3.1)は

$$(\Phi(t) - \Phi_{\min}) / (\Phi_{\max} - \Phi_{\min}) = \exp(-k_r t) \quad (4.3.2)$$

のように書き直すことができ、仕事関数の減衰が 1 次の反応速度式で表されることが確認された。一般に、吸着物の脱離は 1 次の脱離であるので、ここでの仕事関数の変化も酸素の脱離によるものと結論づけることができ、それが 1 次反応速度式でよく再現できた。

また、ITO の仕事関数の変化のアレニウスプロットを Fig. 4.3.4 に示したが、図に示すとおり良い直線性を示していることから、ここで観察した反応の速度定数はアレニウスの式に従うことも確認された。最小二乗法によって求めた直線の傾きから得た活性化エネルギーは 22 kJ/mol であり、本実験で観察された ITO の仕事関数の時間変化は、弱いエネルギーで吸着していた酸素の脱離過程における変化であることが示された。

以上のように、UV オゾン処理後の ITO 表面の仕事関数の時間変化を、湿度と温度を制御してその場観察した。仕事関数は時間とともに低下するが、湿度の影響はほとんどないことが確認された。一方、温度の影響については、高温になるほど早く仕事関数が低下することが確認された。ITO の仕事関数の指数関数的な減衰は、1 次の反応速度式で説明できた。反応速度定数や活性化エネルギーを用いることで、大気中で時々刻々と変化する表面の様子を、より定量的に扱うことができるだろう。このような PYSA を用いたその場観察が、様々な実用材料表面における表面処理の効果、あるいは表面の安定性の評価に適用されることを期待する。

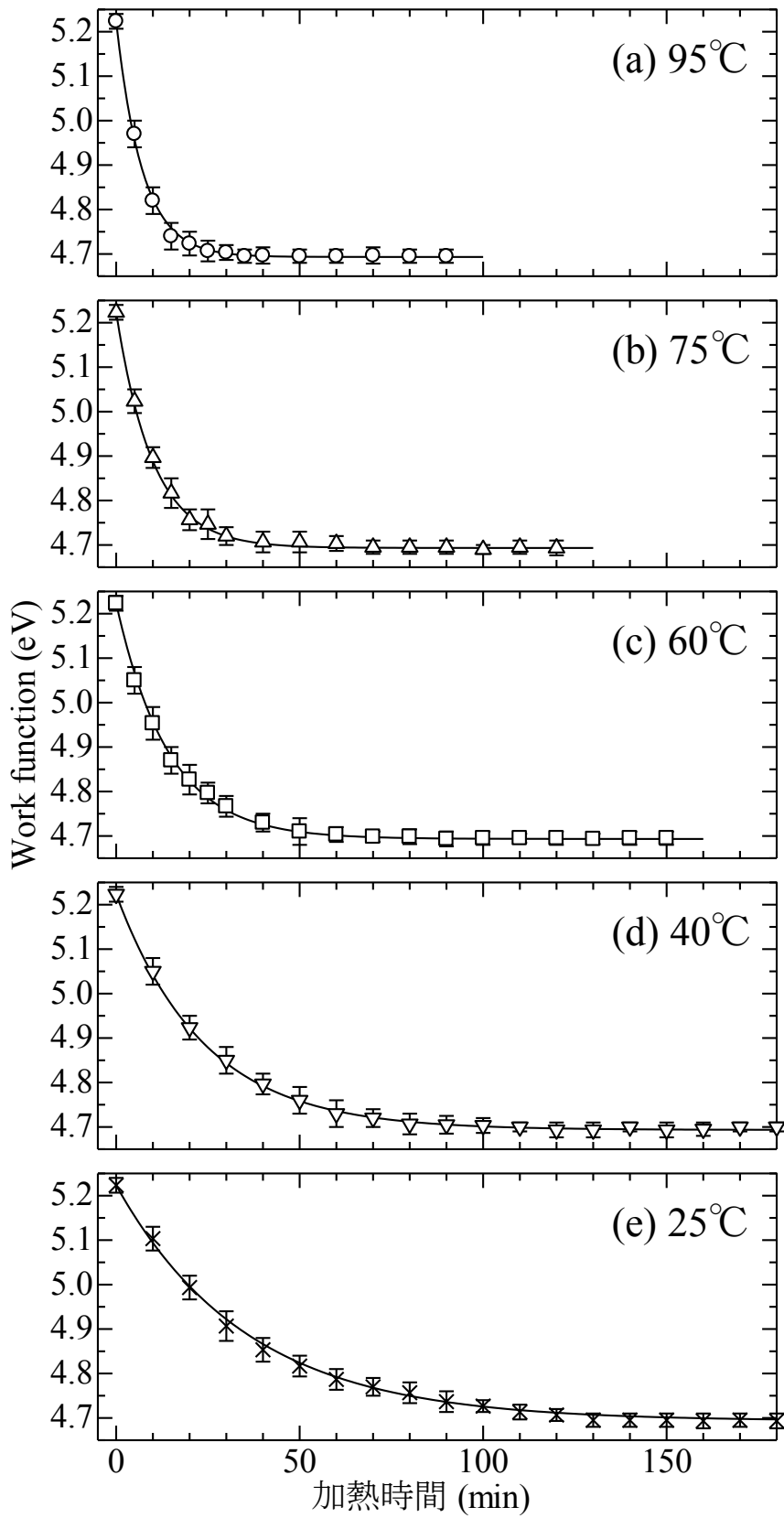


Fig. 4.3.3 様々な温度で保持した場合のITOの仕事関数の時間変化

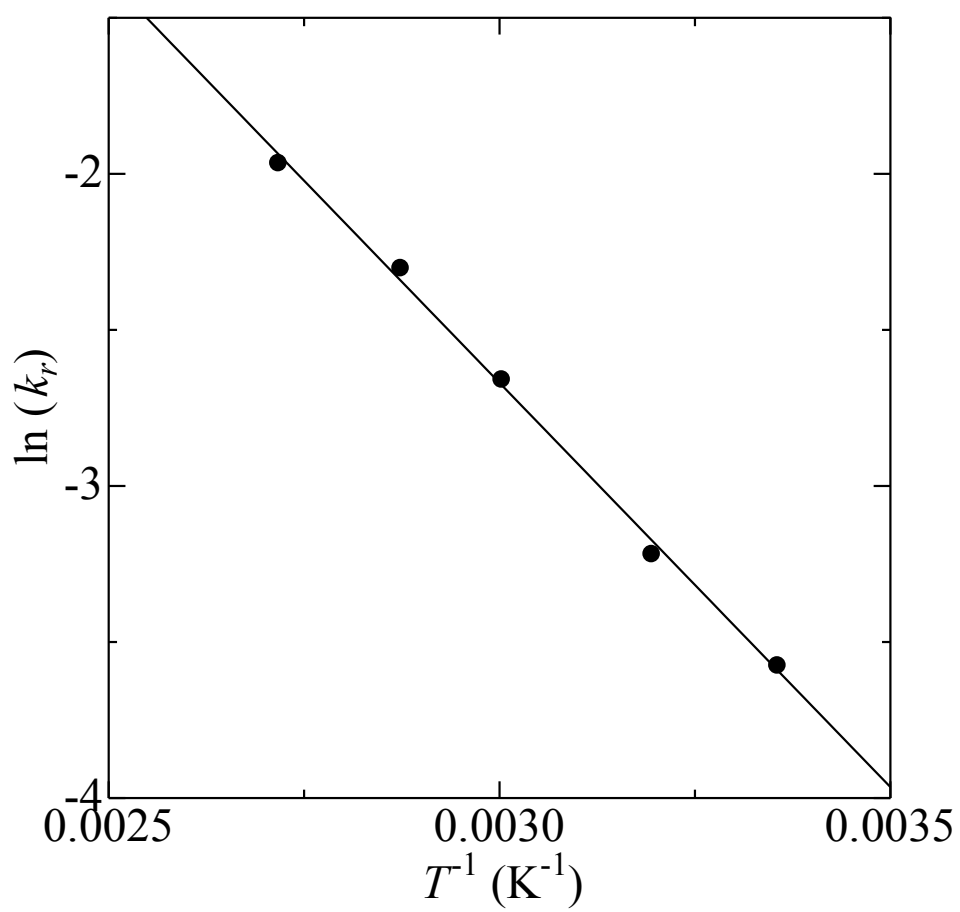


Fig. 4.3.4 ITO の仕事関数の変化のアレニウスプロット

第 4 章の参考文献

- [1] H. Kirihata, M. Uda, *Rev. Sci. Instr.* 52 (1981) 68
- [2] M. Uda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 284
- [3] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba, M. Uda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 373 (1996) 148
- [4] T. Noguchi, S. Nagashima, M. Uda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 342 (1994) 521
- [5] M. Uda, Y. Nakagawa, T. Yamamoto, M. Kawasaki, A. Nakamura, T. Saito, K. Hirose, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88-91 (1998) 767
- [6] D. Yamashita, A. Ishizaki, T. Yamamoto, *Anal. Sci.* 30 (2014) 575
- [7] D. Yamashita, A. Ishizaki, T. Yamamoto, *Mater. Trans.* 56 (2015) in press
- [8] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37
- [9] M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 442 (2003) 227
- [10] P. K. Song, Y. Irie, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 496 (2006) 4603
- [11] A. Miyamura, K. Kaneda, Y. Sato, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4603
- [12] S. Fukumoto, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, *Catal. Lett.* 127 (2009) 39
- [13] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431
- [14] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135
- [15] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir* 14 (1998) 5918
- [16] T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10696
- [17] I. M. Brookes, C. A. Muryn, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 266103
- [18] J. M. White, J. Szanyi, M. Henderson, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9029
- [19] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15422
- [20] M. Egashira, S. Kawasumi, S. Kagawa, T. Seiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 3144
- [21] H. Monjushiro, I. Watanabe, *Anal. Sci.* 11 (1995) 797

- [22] C. W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913
- [23] M. Monkade, Z. Fuliang, P. Martinot-Lagarde, G. Durand, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 856
- [24] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183
- [25] L. Fenenko, C. Adachi, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4812
- [26] Y. Cheng, J. Ho, C. Wang, W. Lee, C. Lu, B. Yau, J. Nain, S. Chang, C. Chang, K. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7606
- [27] T. Chiba, K. Nakayama, Y. Pu, T. Nishina, M. Yokoyama, J. Kido, *Chem. Phys. Lett.* 502 (2011) 118
- [28] A. Nakasa, M. Adachi, E. Suzuki, H. Usami, H. Fujimatsu, T. Ohashi, S. Yamada, Y. Taniguchi, *Thin Solid Films* 484 (2005) 272
- [29] S. Kim, H. Seo, Y. Kim, K. Kim, Y. Tak, H. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 1041
- [30] M. Adachi, A. Nakasa, H. Usami, E. Suzuki, A. Hirata, Y. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 584
- [31] W. Chou, S. Lin, H. Cheng, F. Tang, Y. Lin, C. You, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 222103
- [32] T. Mori, M. Imanishi, T. Nishikawa, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 071601
- [33] W.C. Tien, A.K. Chu, J.A. Lu, M.Y. Chang, M.J. Chuang, W.J. Zheng, C.M. Chao, W.Y. Huang, *Org. Electron.* 13 (2012) 2264.
- [34] S. Yu, J. Chang, P. Wang, C. Wu, Y. Tao, *Langmuir* 30 (2014) 7369
- [35] Y. Ueda, J. Abe, H. Murata, Y. Gotoh, O. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 03DG03
- [36] M. Castellani, S. Winkler, B. Bröker, M. Baumgarten, K. Müllen, N. Koch, *Appl. Phys. A* 114 (2014) 291
- [37] C.W.Ow-Yang, J. Jia, T. Aytun, M. Zamboni, A. Turak, K. Saritas, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 559 (2014) 58
- [38] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 295

第 5 章 結言

本論文では、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について述べた。ここで、その研究成果を総括し、結論を述べる。

まず、1) 測定範囲の高エネルギー域への拡張についてまとめる。

既存の PYSA 装置の測定範囲の上限が 6.2 eV であったのは、6.2 eV 以上のエネルギーを持つ光は、大気中の酸素により著しく吸収されてしまうからであった。そこで、光路中の酸素をできる限り少なくするため、窒素置換型光学系を開発し、測定範囲の高エネルギー域への拡張を試みた。光学系内部が大気のとときは 6.2 eV 以上で急激に紫外線強度が減衰するのに対し、窒素置換によって高エネルギー側でも紫外線を照射可能であることを確認した。窒素置換型光学系の出射窓から光検出器（光電子増倍管）までの距離を変えた測定を行い、紫外線強度の変化の妥当性を確認し、PYSA 装置の光源として用いる上での測定範囲の上限を 7.0 eV とした。

窒素置換型光学系を用いた PYSA 測定の評価として、Au 板の光電子放出のしきい値 (E_{PET}) を見積もった。Au 板の E_{PET} は従来型光学系でも十分に測定可能であるので、両光学系での結果を比較することで窒素置換型光学系を用いた測定で得られる結果が従来型と同等であることを示した。次に窒素置換型光学系を用いて、従来の PYSA 装置では測定できなかった 3 種類の実験を行った。

1 つ目の例として、Hexaphenylcyclotrisiloxane の E_{PET} の見積もり、フタロシアニン（Phthalocyanine : Pc）の電子状態解析を行った。この実験により、Hexaphenylcyclotrisiloxane の E_{PET} は 6.49 eV と見積もられ、従来型の測定範囲の上限よりも大きな E_{PET} の物質も測定可能となった。フタロシアニンの電子状態解析では、中心が H₂、Fe、Ni、Cu のフタロシアニン (H₂Pc, FePc, NiPc, CuPc) を対象とした。CuPc の測定結果により、7.0 eV までの領域で状態密度の測定を大気中で行えることを示した。H₂Pc, FePc, NiPc も測定して比較したところ、状態密度の形状はそれぞれ顕著に異なっていた。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を示した。この分子軌道計算の結果により、価電子帯を構成する成分の違いを説明した。なお、窒素置換型光学系を用いた PYSA 装置が商品化されると、イオン化ポテンシャルが大きく、従来型の PYSA 装置では測定不可能であった有機材料の測定に適用されていった。その例について

もいくつかの文献を引用して示した。

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 BaSnO₃ の電子状態解析を行った。Sb 添加 BaSnO₃ については、電気的特性を理解する上で重要な指標となる電子構造や欠陥形成のメカニズムの詳細はあまり知られていないため、PYSA 測定と第一原理計算による電子状態解析を行い、電気伝導性との関係を調べた。PYSA 測定により、Sb 添加によって BaSnO₃ の E_{PET} が低下することが確認された。つまり、Sb 添加によって BaSnO₃ の価電子帯上端に新しいバンドが形成されることが確認された。そして、Sb 添加量が増えるとそのバンドの電子の数が増加することを意味する変化も確認された。この結果は直流 4 端子法によって測定した電気伝導性の変化と正の相関を示した。これらは、PYSA 測定の結果により電気伝導性の変化が説明できたことを意味する。さらに、平面波基底第一原理計算の結果からも、Sb 添加によって BaSnO₃ 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 In₂O₃ の電子状態解析を行った。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 In₂O₃ 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て電子状態解析を試みた。PYSA 測定により、磁性元素を添加することによって In₂O₃ の E_{PET} が変化することを確認した。すなわち、In₂O₃ の価電子帯上端に新たな占有準位が形成されることが確認された。そして、その値は $E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}) < E_{\text{PET}}(\text{In}_2\text{O}_3)$ となった。一方、分子軌道計算の結果より、形成された準位のエネルギー値 (E_{VBT}) は添加した元素によって異なり、 $E_{\text{VBT}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}) > E_{\text{VBT}}(\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Mn}, \text{Fe})) > E_{\text{VBT}}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe})$ となることが示された。 E_{VBT} が増加することは E_{PET} が低下することを意味するので、分子軌道計算によって、実験で得た E_{PET} の変化をよく説明できたと言える。

次に、2) 試料環境 (温度・湿度) の制御についてまとめる。

測定中の試料の温度の制御と、周辺雰囲気湿度を制御できる装置を用いて、二酸化チタン (TiO₂) 表面の水の脱離過程における変化の観察、UV オゾン処理後の Sn 添加酸化インジウム (ITO) 表面の仕事関数の変化の観察を行った。

TiO₂ は光触媒として注目されているが、その一方で表面の濡れ性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 TiO₂ 表面との相互作用に起因するものである。そこで、TiO₂ (アナターゼ) 粉末を乾燥雰囲気にさらして、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_{PET} と Yield の傾きが変化した。試料表面には水が吸着していると考えられるが、 TiO_2 から放出された光電子は水の層を通過した後で検出されるため、乾燥雰囲気さらされることで吸着水が徐々に減少し、それに伴って計数される光電子数が徐々に増加したと考えられる。この結果を理解するために、加熱によって吸着水を脱離させたが、よく似た傾向を示すことが確認された。また、吸着水の膜厚の変化について、最も吸着量が多いときの膜厚から、Yield 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変化を議論した。そして、乾燥雰囲気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。

ITO は透明電極材料として最も広く用いられているが、仕事関数の値がデバイスの性能に大きな影響を及ぼす。そのため、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た。UV オゾン処理前に 4.69 eV であった ITO の仕事関数は、処理直後には 5.22 eV となった。その後、大気中に放置しておく、時間とともに低下して、室温では 150 分後には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。一方、室温から 95°C までの範囲で、様々な温度で保持して観察したところ、高温ほど短時間で仕事関数が元の値に戻ることが確認された。仕事関数は指数関数的に減衰しており、1 次反応速度式でよく再現されることが確認された。また、アレニウスプロットから活性化エネルギーを求めたところ、22 kJ/mol と見積もられた。

以上のように、窒素置換光学系の構築により、PYS A 装置の利点を維持したまま、測定範囲の上限を 7.0 eV まで拡張し、また、試料環境（温度・湿度）を制御可能な装置を開発した。そして、これらの改良によってはじめて可能となった高エネルギー域での測定結果、ならびに、温度と湿度を制御する中での表面の電子状態の変化のその場観察を行った。

本研究の成果をもとに、PYS A は今後も様々な分野に応用され、我々に多くの有効な情報を提供すると期待する。例えば、材料の薄膜化や微粒子化によって特異な機能を発現する例も多く、表面の電子状態観察が担う役割は大きくなるだろう。さらに、エレクトロニクス以外の分野の材料の測定、例えば医薬品や化粧品、バイオテクノロジー等での可能性も探っていきたい。その際、PYS A を用いることで液体試料でも“そのまま”測定できる点に注目したい。また、用途拡大には、今後も PYS A 装置の改良は不可欠であろう。オープンカウンタ

一自身の改良も含め、さらなる発展に挑戦したい。そして、オープンカウンターの PYSA 以外への応用にも注目したい。

研究業績

学術論文（○印は本論文の中核を担う主業績になるもの）

- [1]D. Yamashita, Y. Nakajima, A. Ishizaki, M. Uda, J. Surf. Anal. 14 (2008) 433
“Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials”（第3章）
- [2]D. Yamashita, S. Takefuji, M. Tsubomoto, T. Yamamoto, Mater. Sci. Eng. B 173 (2010) 33
“Electronic structure analysis of Sb-doped BaSnO₃”（第3章）
- [3]D. Yamashita, T. Yoshioka, S. Nishida, T. Yamamoto, Physica B 407 (2012) 4485
“Electronic structure analysis of Mn- and Fe-codoped In₂O₃ by photoemission yield measurements”（第3章）
- [4]D. Yamashita, A. Ishizaki, T. Yamamoto, Anal. Sci. 30 (2014) 575
“*In situ* measurements of the desorption of water from a TiO₂ surface under dry air by collecting the photoemission yield with an open counter”（第4章）
- [5]D. Yamashita, A. Ishizaki, T. Yamamoto, Mater. Trans. 56 (2015) in press
“*In situ* measurements of work function of indium tin oxide after UV/ozone treatment”（第4章）
- [6] M. Uda, D. Yamashita, D. Terashi, T. Yamamoto, H. Osawa, K. Kanai, H. Nakamatsu, R. Perera, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114-116 (2001) 819
“XANES spectra of sesqui-oxides of Al, Cr and Fe”
- [7] M. Uda, D. Yamashita, Y. Nakajima, H. Nakamatsu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 189 (2002) 39
“Simulation of PIXE-induced XRF spectra for characterizing iron-containing compounds in aerosol using Fe L α X-rays”
- [8] 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, D. Yamashita, Y. Nakajima, T. Utaka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 189 (2002) 382
““Amarna Blue” painted on ancient egyptian pottery”
- [9] M. Uda, T. Yamamoto, Y. Ogyu, D. Yamashita, R. Perera, T. Mukoyama, X-Ray Spectrom. 32 (2003) 89

“Evolution of KL satellite of F in CaF₂”

[10] Y. Nakajima, M. Hoshino, D. Yamashita, M. Uda, *Adv. Quantum Chem.* 42 (2003) 399

“Near edge structures of tetraphenylporphyrins measured by PESA and calculated with DV-X α ”

[11] D. Yamashita, Y. Nakajima, H. Nakamatsu, M. Uda, *Adv. Quantum Chem.* 42 (2003) 419

“Self-absorption correction for Mn, Fe and Cu L X-ray spectra based on MO calculations”

[12] Y. Uchida, T. Jimbo, D. Yamashita, M. Uda, *Adv. Quantum Chem.* 42 (2003) 453

“Density of states of Cu with stacking faults”

[13] M. Uda, A. Ishizaki, R. Satoh, K. Okada, Y. Nakajima, D. Yamashita, K. Ohashi, Y. Sakuraba, A. Shimono, D. Kojima, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 239 (2005) 77

“Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry”

[14] Y. Hashimoto, Y. Kotani, M. Yamada, D. Yamashita, Y. Nakajima, M. Hamagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 362

“Structure of diamond-Like carbon film deposited on aluminum oxide surface with microstructure”

[15] M. Uda, S. Yoshimura, A. Ishizaki, D. Yamashita, Y. Sakuraba, *Int. J. PIXE* 17 (2007) 65

“Tutankhamun's golden mask investigated with XRDF”

[16] J. Suzumura, Y. Sone, A. Ishizaki, D. Yamashita, Y. Nakajima, M. Ishida, *Wear* 271 (2011) 47

“In situ X-ray analytical study on the alteration process of iron oxide layers at the railhead surface while under railway traffic”

講演

[1] M. Uda, D. Yamashita, H. Nakamatsu, 8th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2000.8.8-12, Berkeley)

“Characterization of Fe-bearing compounds in aerosol using Fe L emission spectra”

[2] M. Uda, D. Yamashita, D. Terashi, T. Yamamoto, H. Osawa, K. Kanai, R. Perera,

8th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2000.8.8-12, Berkeley)

“Satellite-free O K emission spectra from O-bearing Compounds”

[3] M. Uda, D. Yamashita, 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)

“XANES spectra of sesqui-oxides of Al, Cr and Fe”

[4] M. Uda, D. Yamashita, D. Terashi, H. Nakamatsu, R. Perera, Pacificchem 2000 (2000.12.14-19, Hawaii)

“Satellite-free F K spectra emitted from difluorides of Ca and Sr”

[5] D. Yamashita, Y. Nakajima, H. Nakamatsu, M. Uda, 3rd International Workshop on DV-X α (2001.7.31-8.3, RIKEN)

“X-ray spectra emitted from 3d transition elements”

[6] M. Uda, A. Ishizaki, R. Satoh, K. Okada, D. Yamashita, K. Maeda, C. Wang, X. Sun, W. Pan, P. Kuo, 35th International Symposium on Archeometry (2005.5.10-15, Beijing)

“Painted bricks and cements excavated from a tomb in Western Han Dynasty”

[7] M. Uda, R. Satoh, A. Ishizaki, K. Okada, D. Yamashita, Y. Nakajima, K. Ohashi, Y. Sakuraba, A. Shimono, D. Kojima, 35th International Symposium on Archeometry (2005.5.10-15, Beijing)

“Ancient chinese bronze mirror investigated by portable X-ray diffractometer equipped with XRF”

[8] D. Yamashita, Y. Nakajima, A. Ishizaki, M. Uda, 4th International Symposium on Practical Surface Analysis (2007.11.25-28, Kanazawa)

“Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials”

[9] 山下大輔、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)

「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」

[10] D. Yamashita, S. Takefuji, M. Tsubomoto, T. Yamamoto, 3rd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (2009.6.16-18, Yokohama)

“Electronic structure analysis of Sb-doped BaSnO₃”

[11] D. Yamashita, R. Sakuhana, T. Yamamoto, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (2009.10.6-10, Nara)

“Photoemission yield measurements of TiO₂-porphyrin mixture in air”

[12] 山下大輔, 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)

「Mn,Fe 添加 In₂O₃ の電子状態解析」

[13] 山下大輔、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)

「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」

[14] 山下大輔、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)

「大気中光電子収量分光法による TiO₂ 系光触媒材料の電子状態測定」

[15] 山下大輔、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)

「大気中光電子収量法による TiO₂ 系光触媒材料の表面電子状態観察」

受賞

2007 年度日本分析化学会先端分析技術・機器開発賞

「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」

特許

特許第 4 6 1 9 2 8 2 号 (エックス線分析装置)

宇田応之 中島嘉之 山下大輔 石崎温史

特許第 4 6 6 4 2 6 5 号 (エックス線分析装置)

宇田応之 中島嘉之 山下大輔 石崎温史

特許第 5 1 5 0 3 1 6 号 (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 3 7 1 5 6 8 号 (光電子検出器)

宇田応之 中島嘉之 山下大輔

謝辞

早稲田大学理工学術院教授 山本知之博士に心より御礼申し上げます。筆者が学生時代より現在に至るまで、幾多の温かいご指導とご鞭撻を賜りました。本論文をまとめるにあたりご指摘とご助言を頂きました、早稲田大学理工学術院教授 小山泰正博士、同 山中由也博士、同 谷井孝至博士に厚く御礼申し上げます。

窒素置換型光学系の評価において、有機材料の測定にご協力頂きました、九州大学教授 安達千波矢博士（当時 千歳科学技術大学）、大同大学教授 橋本雄一博士（当時 キヤノン株式会社）に感謝致します。本研究にご啓発を下さいました PYS A 装置のユーザーの皆様に感謝致します。

機能性酸化物の測定においては、早稲田大学山本研究室の皆様にも多大なるご協力を頂きました。特に本研究の遂行時に在籍中であった、吉岡剛志博士、坪本雅人氏、竹藤智氏、咲花亮氏、西田創氏に感謝致します。

理研計器株式会社代表取締役 小林久悦社長、そして同社の皆様にも御礼申し上げます。前社長 岩澤 忠氏に本研究の機会を与えて頂いて以来、同取締役 石地 徹博士、同取締役 中野信夫博士の下で本研究を遂行し、多くのご助言を頂きました。同取締役常務執行役員 小谷野純一氏には、製品化において厳しくご指導頂きました。同営業技術部 中島嘉之博士の PYS A 装置の普及へのご尽力無くしては、本研究は語れません。そして同開発センターの皆様には、様々な場面でご助力を頂きました。本研究を温かく見守って頂いた執行役員 研究部長 大谷晴一氏、研究二課課長 飯島鉄也氏に感謝致します。石崎温史氏には多大なるご助力を頂きました。会田卓雄氏、中村義裕氏、河原康雄氏には、製品化を主導して頂いただけでなく、基礎研究から応用研究に至る過程で多くの技術的支援を頂きました。お世話になったすべての方々のお名前を挙げることはできませんが、深謝申し上げます。

最後に早稲田大学名誉教授 宇田応之博士は、学生時代の師であり、卒業後も幾多の温かいご指導を賜りました。深く御礼申し上げます。