



文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM)

ARIM

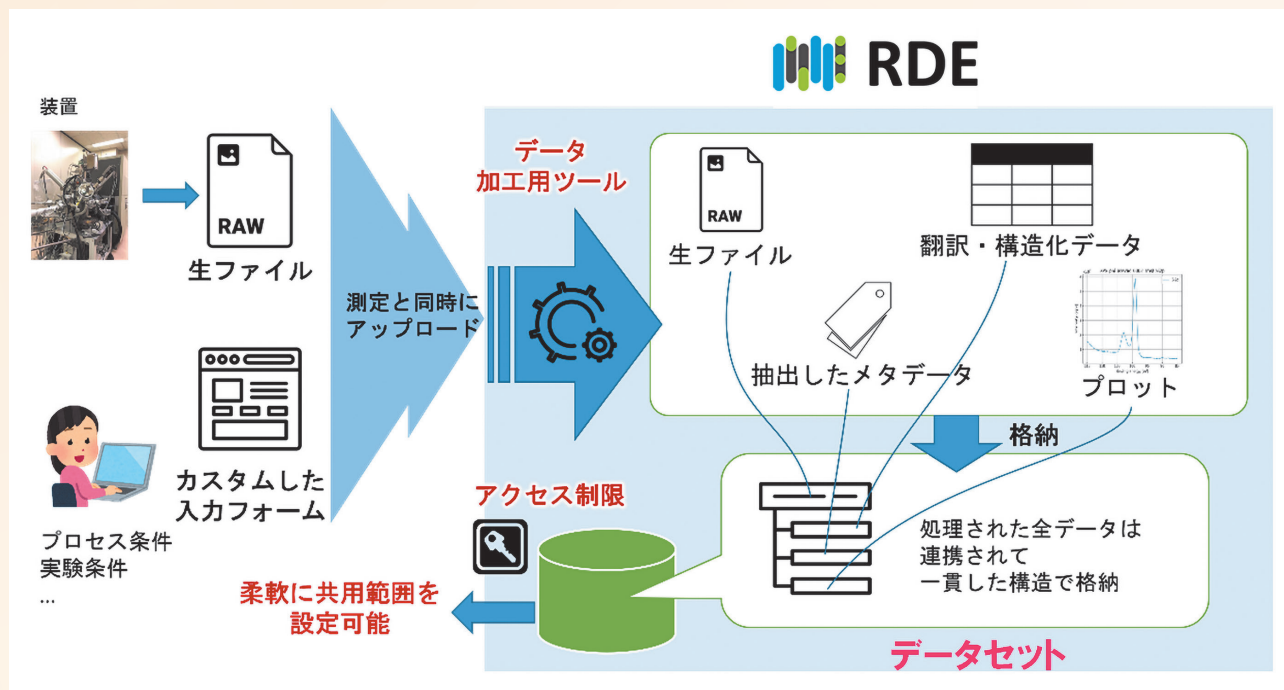
データリファレンスガイド

データ利活用のための推奨測定条件・選定メタデータ

大気中光電子収量分光装置: 理研計器編

データリファレンスガイドのご案内

材料研究における新たなアプローチとして、データ駆動型材料研究が注目されています。この手法は、大量のデータを活用し、材料の特性や挙動を解析・予測するもので、従来の実験や理論に基づく研究に加え、データの力を活用して研究の効率化や新材料の発見を目指すものです。こうしたデータ駆動型材料研究の推進に向けて、ARIM 事業では先端的な材料計測装置の共用化を進め、得られたデータを将来的に広くシェア・活用できる基盤（システム名：RDE）を構築しました。



しかし、異なるメーカーやユーザーによって取得されるデータを有効に利用するためには、データ取得方法や装置メタデータの共通化が重要です。データの記録項目が不足していたり、装置ごとの設定が異なると、データの比較や再利用が難しくなります。そこで、各メーカーの装置ごとに、推奨される測定方法や記録項目のガイダンスとなる「データリファレンスガイド」を作成いたしました。

このガイドに基づいて取得されたデータは、異なる装置で得たデータとも統合しやすく、データ駆動型材料研究の基盤として役立つことが期待されます。

なお、本リファレンスガイドはマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）に参画する機関が保有する装置に限って作成されており、限定された装置のみに適用されます。

用語の定義

• 推奨測定条件：

データ利用を行う際に、対象の材料に応じた測定が行えるように設定された推奨の測定条件（例：サンプルサイズ、前処理、計測条件のほか装置の設定条件など）

• ARIM登録ファイル：

さまざまな測定装置で出力・保存可能なデータフォーマットのうち、ARIMにおいてRDEへ登録するときの指定フォーマット（拡張子）。

• 手入力データ：

RDEでユーザーが直接入力する画面において表示される試料に関する詳細情報（例：試料の前処理方法や測定の補助情報など）。

基本情報

記入年月日 2023-02-16 JST

装置 原子分析電子顕微鏡

データ投入者(所属) MATSUNAMI, Shigeyuki (NIMS)

データ所有者(所属)

データ名

実験ID 実験IDを入力してください。

規格 Resolution check at 80 kV

固有情報

TEM像の種類(BF/DF/...) [TEMの場合] TEM像の種類を選択してください

照射半角 [TEMの場合] 照射半角を入力してください mrad

対物鏡半角(半角) [TEMの場合] 対物鏡半角(半角)を入力してください mrad

STEM像の種類(BF/ABF/ADF/HAADF/...) BF

収集半角 18 mrad

取り込み半角(内側) 0 mrad

取り込み半角(外側) 5 mrad

電子銃 Schottky emission gun

プローブ電流 5 pA

倍率枚数 1

検出方位 検出方位がわかれば記入してください

測定温度 測定温度を入力してください °C

電子ラボノートのような記録フォームで便利!

データ登録者

実験固有情報/
装置固有情報

• 試料の前処理条件
• 測定の補助情報
など

図：RDEにおける手入力データの入力画面

• 選定メタデータ：

第三者による再現性の確保やデータ解析において特に重要な計測条件および装置情報に関するメタデータ。

• 選定メタデータのjsonスキーマ：

選定メタデータをRDEで取り込むためのjson形式によるスキーマ定義で、metadata-def.jsonで規定。

```
{
  "comment": {
    "name": "コメント",
    "ja": "コメント",
    "en": "Comment"
  },
  "schema": {
    "type": "string"
  },
  "description": "コメント/Comment",
  "uri": "http://nims.go.jp",
  "variable": 1
},
{
  "dateTime": {
    "name": "測定日時",
    "ja": "測定日時",
    "en": "Measurement_Time"
  },
  "schema": {
    "type": "string",
    "format": "date-time"
  },
  "description": "測定日時/Measurement_Time",
  "uri": "http://nims.go.jp",
  "variable": 1,
  "action": "get_datetime(dateTime)"
},
{
  "operator": {
    "name": "オペレーター名",
    "ja": "オペレーター名",
    "en": "Operator_Name"
  },
  "schema": {
    "type": "string"
  },
  "description": "オペレーター名/Operator_Name",
  "uri": "http://nims.go.jp",
  "variable": 1
}
```

```
"constant": {}
"variable": [
  {
    "comment": {
      "value": "Sample"
    },
    "dateTime": {
      "value": "2019-03-04T11:25:43"
    },
    "operator": {
      "value": "semi_stu"
    },
    "instrument": {
      "value": "JSM-6510"
    },
    "acceleratingVoltage": {
      "value": 20.0,
      "unit": "kV"
    },
    "magnification": {
      "value": 4000
    },
    "signal": {
      "value": "SEI"
    },
    "stagePositionX": {
      "value": -12.836,
      "unit": "mm"
    },
    "stagePositionY": {

```

図：RDEにおける選定メタデータの定義スキーマとそれから得られる出力メタデータ

概要

| | |
|----------|---|
| 装置名 | 大気中光電子収量分光装置 (PYSA) |
| (製造)メーカー | 理研計器株式会社 |
| 製造モデル | AC-2, AC-3, AC-5, AC-2S |
| 対象物 | 半導体、金属、絶縁体、有機、高分子材料など、様々な材料に適用可能。 |
| 測定対象 | 固体、薄膜、粉体、液体 |
| サンプル調整 | 非破壊 |
| 測定環境 | 大気下 |
| 測定情報 | 仕事関数、イオン化ポテンシャル、電子状態密度、表面状態 (表面被膜の構造・厚さ、分子吸着など) |

保有機関

| 機関名 | 機器ID | ARIM 装置名 | モデル |
|---------------|--------|--------------|------|
| 北海道大学 | HK-408 | 大気中紫外光電子分光装置 | AC-3 |
| 北陸先端科学技術大学院大学 | J1-014 | 大気中光電子分光装置 | AC-2 |
| 奈良先端科学技術大学院大学 | NR-402 | 大気中光電子分光装置 | AC-3 |

装置の特長・目的

大気中光電子収量分光 (Photoelectron Yield Spectroscopy in Air, PYSA) は、最先端の表面分析技術です。大気中において材料表面に紫外線を照射したときに放出される光電子を計数し、紫外線エネルギーと光電子放出数との関係から、材料科学、半導体工学、有機エレクトロニクスなどの分野でデバイスの動作解析に不可欠な材料の電子的特性や表面状態を高精度で解析することを目的としています。

光電子の放出開始エネルギーから、エネルギーダイヤグラムの作成に必要な仕事関数や、価電子帯上端のエネルギー、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) のイオン化ポテンシャル^{*}を簡便に測定できます。また、価電子帯上端付近 (HOMO 付近) の電子状態密度も測定できます。さらに、試料間の仕事関数やイオン化ポテンシャル^{*}の違いから表面の単分子層吸着や表面構造の微妙な変化を検出できます。そして、光電子放出数から表面に形成されたナノメートルオーダーの極薄膜の厚さを見積もることができます。

■ 特長

1. 大気中・高感度測定

当装置は大気中に置かれた試料物質に紫外線を照射した時にその表面から放出される光電子を、オープンカウンターを用いて一つひとつ検出して計数します。微弱な紫外線照射で放出された少量の光電子を高感度測定するので、試料表面の紫外線による損傷が少なく再現性の良い測定が可能です。また、光電子の脱出深さは数十 nm であるため、バルク内部の情報を拾う事無く、極表面の情報のみを高感度で抽出できます。仕事関数は最表面の結晶構造やガス分子などの吸着により変化するため、極表面の1分子層レベルの状態変化も検出できます。

2. 高エネルギー分解能

当装置は高いエネルギー分解能を有しており、材料の電子エネルギーレベルや化学状態に関する詳細な情報を取得できます。仕事関数、価電子帯上端もしくは HOMO のイオン化ポテンシャル^{*}など電子構造を正確に測定することが可能です。

3. 大気中測定可能

真空環境を必要とせず、大気中での測定が可能です。そのため試料準備が簡便で、特に大気中で安定な材料や、試料表面の状態が重要な研究において強みを発揮します。また、粉末や液体など脱ガスなどの影響から真空中には持ち込み難いサンプルも前処理することなく気軽に測定できます。

4. 非破壊測定

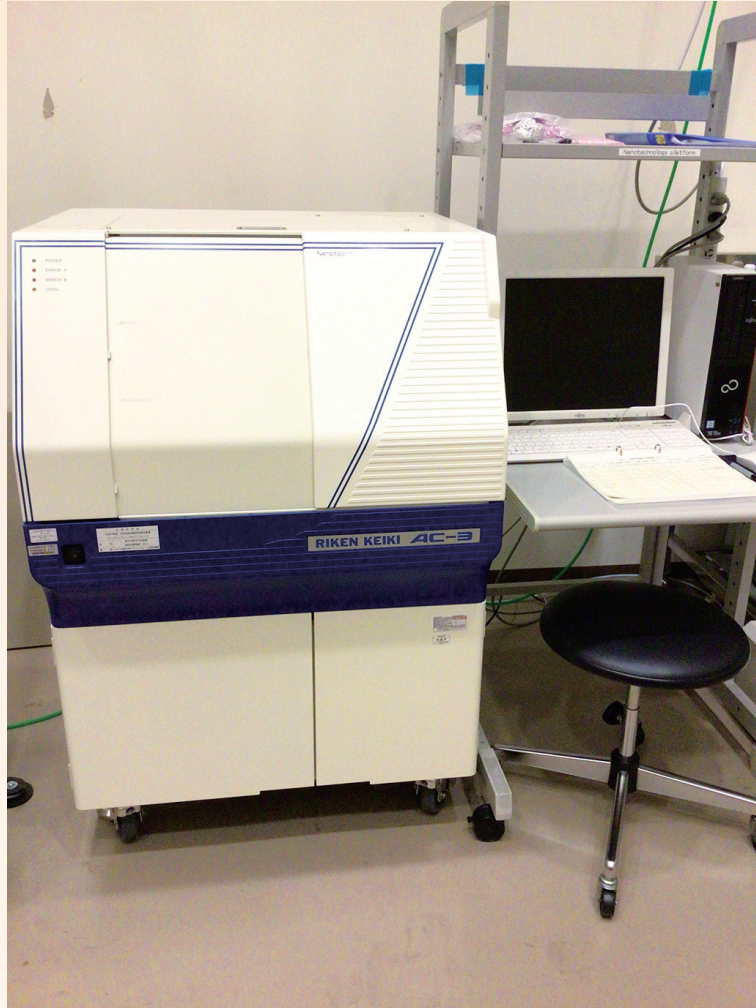
試料を破壊することなく測定を行えます。比較的大型の試料や曲面形状のものも測定可能です。貴重な試料や複雑な表面構造を持つ試料の研究に適しています。

5. 広範な応用分野

金属材料、無機半導体、有機材料など、さまざまな材料の電子的特性を評価することができ、特に有機薄膜やナノ材料の研究において幅広く活用されています。

^{*}イオン化ポテンシャルはイオン化エネルギーとも呼ばれます。

 装置外観



Model AC-3

1 装置編

計測原理

光照射エネルギーによって材料から放出される光電子数を計測することで材料の電子状態を解析します。

①光照射：

重水素ランプから放射された紫外線が、グレーティングモノクロメーターで分光されて、試料表面に照射されます。

②光電子放出：

照射された紫外線の光子を物質が吸収し、光電効果により物質表面から光電子が放出されます。

③検出：

放出された光電子は検出器としてオープンカウンターで計数されます。

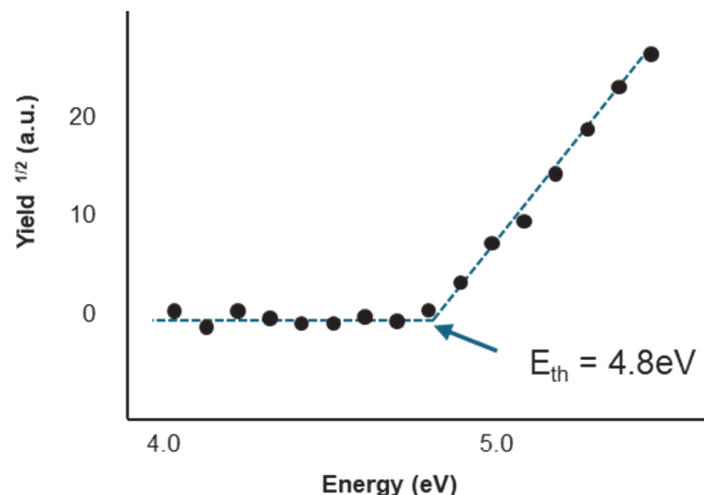
④解析：

検出された光電子の計数値を補正計算※して光電子放出数 (Yield) が算出されます。Yield と光子のエネルギーとのグラフより、材料の電子状態、特に仕事関数やイオン化ポテンシャルなどを評価します。

※補正計算：不感時間の数え落とし補正と光量補正を行います。^[3]

解析方法

解析は、紫外線のエネルギーを横軸、光電子放出数 (Yield) の平方根 (べき数 = 0.5※) を縦軸としたグラフを作成します。光電子放出の閾値エネルギー (E_{th}) はイオン化ポテンシャルです。試料が金属の場合には E_{th} は仕事関数です。



図：PYSのイオン化ポテンシャルの評価のイメージ図

※べき乗は、一般的に試料が金属の場合0.5乗、半導体の場合は0.3乗 (1/3乗) と言われています。有機物の場合、0.5乗を用いる場合が多いとされています。

※Yieldをエネルギーで微分すると電子状態密度が得られます。

推奨測定条件

(本内容は理研計器のAC-3の取扱説明書^[1]に準じます。また、サンプルにより最適条件は異なる場合があります。)

- **サンプルサイズ**：厚さ10mm以下で一辺が20mm～30mmの長方形の板。
粉体の場合は特別付属品：粉体サンプルトレイを使用。
- **光電子の計数率**：2000cps以下の領域で測定。

(有機材料の場合) ※AC-2の測定終了エネルギーは6.2eVです。

- 測定開始エネルギー：4.0eV
- 測定終了エネルギー：7.0eV
- エネルギー間隔：0.1eV

※状態密度を測定する場合は0.05eV

(無機材料の場合) ※AC-2の測定終了エネルギーは6.2eVです。

- 測定開始エネルギー：4.0eV
- 測定終了エネルギー：7.0eV
- エネルギー間隔：0.1eV

※状態密度を測定する場合は0.05eV

動作確認

(本内容は理研計器のAC-3の取扱説明書^[1]に準じます)

| | |
|--------|---|
| 標準サンプル | テストサンプル(金板: Au) |
| 実施者 | 測定者(ユーザー) |
| 実施頻度 | 測定日毎に行うことが好ましい。 |
| 確認方法 | ①光量補正係数を測定。(測定条件など詳細についてはAC-3 for Windows 取扱説明書『仕事関数、イオン化ポテンシャル測定編』を参照。) ②テストサンプルの仕事関数を測定。このとき仕事関数が4.6～6.2eVの範囲内で、傾きが20Y/eV以上あることを確認。 ③テストサンプルで10回測定。 ④仕事関数の標準偏差が0.02eV以下であることを確認 ⑤傾きの標準偏差が1.0Y/eV以下であることを確認。 |

運用条件(主な消耗品)

検知器(オープンカウンター)：約1年

紫外線ランプ：重水素ランプの寿命は約1500時間。

光電子増倍管：寿命は約5年

2 データ編

登録ファイル

ARIM 登録ファイル：.dat

出力フォーマット：

理研計器では、AC-2Sモデルから出力ファイルのフォーマットを.datに統一しました^[2]。それ以前の測定装置については、理研計器により提供される変換ソフトにて.dat形式に変換することができます。対応関係は以下の通りです^[3]。

| 機種 | 出力フォーマット |
|------------|--|
| AC-2, AC-3 | (MDB 型) 変換ソフトで.dat フォーマット (新形式 0 [*])へ変換 |
| AC-5 | .dat フォーマット (旧形式 [*]) 変換ソフトで.dat フォーマット (新形式 [*])へ変換 |
| AC-2S | .dat フォーマット (新形式 [*]) |

※注意：AC-2,AC-3では、数え落とし補正後の測定カウントが計数率に出力される (新形式 0)。AC-5以降では、数え落とし補正前の測定カウントが計数率に出力される (新形式)。

手入力データ

測定にかかる手入力項目は、以下の情報を入力する項目を設けています。

| 手入力パラメータ | 日本語語彙 | 英語語彙 | 入力条件 | 単位 |
|--------------|-------|---------------|--|----|
| aim | 計測目的 | Aim | 文字列 | |
| material | 材料の種類 | Material Type | "有機(低分子)", "高分子", "無機", "半導体", "金属", "その他"から選択 | |
| shape | 試料形状 | Sample Shape | "フィルム", "シート", "粉体", "ペレット", "繊維", "バルク", "単結晶", "液体", "その他"から選択 | |
| substrate | 基板 | Substrate | 基板材料を入力 | |
| atmosphere | 測定雰囲気 | Atmosphere | 大気中, "N2雰囲気", "その他"から選択 | |
| pretreatment | 前処理 | Pretreatment | 文字列入力 | |
| remark | 備考 | Remark | 文字列入力 | |

選定メタデータのjsonスキーマ

ARIMのメタデータ取得にかかる選定メタデータのmetadata-def.jsonは、以下のように定義されています。
 .datに含まれるメタデータは下記の通りです。ARIMではすべてのメタデータを取得します。

| 出力計測パラメータ | 日本語語彙 | 英語語彙 | 単位 |
|--------------------------------------|------------------|---|-----|
| Dead_Time | 不感時間 | Dead Time | sec |
| Counting_Time | 計数時間 | Counting Time | sec |
| Power_Number | べき乗 | Power Number | |
| Anode_Voltage | 陽極電圧 | Anode Voltage | V |
| Step | ステップ | Step | eV |
| Model | 機種名 | Model | |
| y-axis_Maximum | 縦軸最大値 | Y Axis Maximum | |
| Start_Energy | 測定開始エネルギー | Start Energy | eV |
| Finish_Energy | 測定終了エネルギー | Finish Energy | eV |
| Flag_Display | グラウンドレベル差分処理のフラグ | Flag of Display of Difference between Data and Ground Level | |
| Background_Counting_Rate | バックグラウンド計数率 | Background Counting Rate | cps |
| Measure_Date | 測定日時 | Measure Date | |
| Sample_Name | サンプル名 | Sample Name | |
| UV_Intensity | 測定光量 | UV Intensity at 5.9 eV | nW |
| Target_UV_Intensity | 設定光量 | Target of UV Intensity | nW |
| Name_Correction_Coefficient | 光量補正係数名 | Name of Quantity of Light Correction Coefficient | |
| Sensitivity_Correction_Coefficients1 | 感度補正係数1 | Sensitivity Correction Coefficients1 | |
| Sensitivity_Correction_Coefficients2 | 感度補正係数2 | Sensitivity Correction Coefficients2 | |

データ解析

- **概要：**

.dat ファイルをアップロードすると、自動で光電子放出の閾値エネルギーを推定する処理を行い、閾値エネルギーをグラフ中に表示およびtxt出力します。

- **ライブラリ：** ACdat-AutoFit

光電子放出の閾値エネルギー（仕事関数、イオン化エネルギー）を .dat ファイルから自動で推定する python ライブラリ。測定結果の 1/2 乗、1/3 乗を計算して、拡張された ReLU 関数を Fitting 関数として、最小化関数として絶対誤差を用いて推定を行っています^[4]。

- **リポジトリ：** <https://github.com/s-yagyu/ACdat-AutoFit>

- **クレジット：** Copyright (c) 2023, s-yagyu BSD 3-Clause License

参考文献

- [1] 理研計器, “大気中光電子分光装置 AC-3 取扱説明書”,
https://product.rikenkeiki.co.jp/assets/pdf/ac/ac-3/PT5-04011_AC-3.pdf
(2024.6.6 アクセス)
- [2] 理研計器, “大気中光電子分光装置 AC-2S シリーズ取扱説明書 第8章データ変換”
https://product.rikenkeiki.co.jp/assets/pdf/ac/ac-m/AC-2S_m_j.pdf
(2024.6.6 アクセス)
- [3] 柳生 進二郎, “大気中光電子収量分光装置 (理研計器 AC シリーズ) の計測ファイル用メタデータ抽出プログラム”, *Journal of Surface Analysis*, **29**, 2, 97-110, (2022) .
<https://doi.org/10.1384/jsa.29.97>
(2024.6.6 アクセス)
- [4] 柳生 進二郎, 吉武 道子, 長田 貴弘, “べき乗則で解釈されるスペクトルの閾値及びべき乗数の自動解析方法”, *Journal of Surface Analysis*, **30**, 2, 98-112, (2023)
<https://doi.org/10.1384/jsa.30.98>
(2024.7.23 アクセス)

MEMO

A series of horizontal dotted lines for writing.

MEMO

A series of horizontal dotted lines for writing.

MEMO

A series of horizontal dotted lines for writing.



ARIM データリファレンスガイド

(大気中光電子収量分光装置：理研計器編)

発行日 2025年1月(第1版)

編集・発行 国立研究開発法人物質・材料研究機構
マテリアル先端リサーチインフラセンターハブ
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
URL : https://nanonet.mext.go.jp/data_service/
E-Mail : arim_data@ml.nims.go.jp