

## 第10回 宇宙環境シンポジウム

## 光電子放出電流測定による宇宙機用絶縁材料の帯電物性の解析

野村 和史\* 矢部 謙治 三宅 弘晃 田中 康寛 (東京都市大学)  
大平 正道 奥村 哲平 高橋 真人 (宇宙航空研究開発機構)

**Analysis of the physical properties of the polymeric material for spacecraft charging by measuring the photoelectron emission current**

Kazufumi Nomura, Yabe Kenji, Hiroaki Miyake, Yasuhiro Tanaka  
(Tokyo City University),  
Masamichi Ohira, Teppei Okumura, Masato Takahashi  
(JAXA)

## 1. はじめに

人工衛星などの宇宙機は、温度変化の激しい宇宙環境において、機内の温度を一定に保つために、絶縁材料フィルムを積層した MLI(Multilayer Insulator)と呼ばれる多層の絶縁フィルムから成る熱制御材料が使用されている。しかし、宇宙空間では太陽や電磁波(紫外線、X線、 $\gamma$ 線)やプラズマが存在し、これらにより宇宙機表面に用いられる絶縁体は帯電する。そして、過度に帯電した場合は静電放電(ESD)が発生し、宇宙機用絶縁材料の劣化や機器の故障などの宇宙機事故を引き起こし、最悪のケースとして運用不能状態に陥る可能性がある<sup>(1)</sup>。

特に宇宙環境に起因する静止衛星の事故のうち、半数以上が帯電・放電に起因するという報告もされていることから、実際の宇宙機運用の環境条件に基づいた帯電解析を設計段階から実施し、帯電・放電を考慮した材料選定が必要となる。

このため衛星開発者は国産の衛星帯電解析ソフトウェア(Multi-utility Space Craft Charging Analysis Tool: MUSCAT)<sup>(2)</sup>を使用し衛星の表面電位の解析を行っている。解析には、衛星形状の他に表面材料の光電子放出や二次電子放出といった帯電に関する物性値が必要となる。しかし、宇宙機用材料の光電子放出の物性値についてほとんど得られていないのが現状である。

そこで当研究グループでは、太陽光による光電子放出に注目し、真空紫外分光を用いて絶縁材料の光電子放出電流測定と、材料の吸光度測定により絶縁材料の電子物性の評価を行っている。本論文では、前述測定よりイオン化エネルギー $\phi$ とエネルギーバンドギャップ $\phi_g$ を算出し、測定結果の妥当性を検討したので報告する。

## 2. 測定手順

## 2.1 量子効率 Q の算出

光電子放出の評価は量子効率を求める事で行っている。量子効率は単位面積の物質表面に単位時間当たりに入射する光子数  $n_p$ 、光電効果により物質表面から放出された単位時間当たりの光電子数  $n_e$  の割合から定義されており、Eq. 1 で表される。

$$Q = \frac{n_e}{n_p} \quad (1)$$

$n_p$  はフォトダイオード(P.D.)への測定光を入射させた際に P.D.から出力される電流  $I_p$  を測定し、Eq. 2 を用いることで算出する。なお、同式中の  $k$  は P.D.の量子効率 (NIST の校正値)、 $e$  は電気素量である。

$$n_p = \frac{I_p}{e} \times \frac{1}{k} \quad (2)$$

$n_e$  は Eq. 3 に示す様に、測定光を試料に照射した際に試料表面から放出される光電子を、ファラデーカップにより光電子電流  $I_F$  として計測し、 $I_F$  を  $e$  で除して求める。

$$n_e = \frac{I_F}{e} \quad (3)$$

2.2 エネルギーバンドギャップ  $\phi_g$  の算出

分光した短波長光を試料に透過させた際の投下光強度を得ることにより、エネルギーバンドギャップ  $\phi_g$  の評価も行っている。試料に単波長光を透過させた際、透過光は試料の  $\phi_g$  に応じて吸収されるため、波長毎に入射光電流  $I_0$  と透過光電流  $I$  との間に強度差が生じる。これらの比を Eq. 4 に示す様に取ることにより材料の吸光度  $A$  を算出する事が出来る。Fig.1 に Eq. 4 を用いて入社・透過測定結果から算出したポリイミド系材料の吸光度を示す。同図より、吸光度測定結果の変曲点における接線と波長軸との交点から  $\phi_g$  算出が可能である。

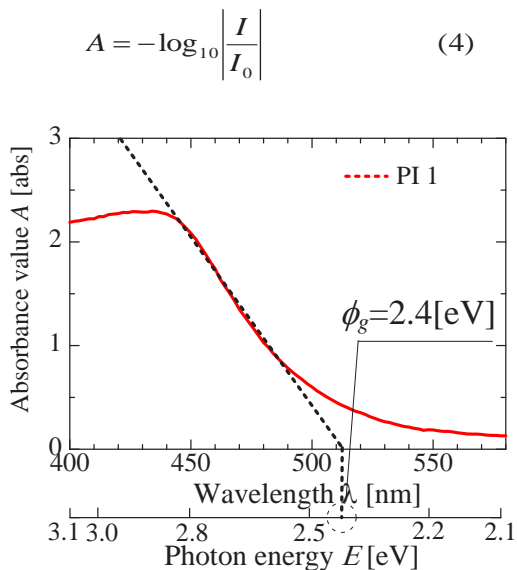


Fig. 1 Absorbance result of PI 1

### 3. 測定装置、試料及び測定条件

Fig. 2 に光電子放出電流測定装置の概略図を示す。真空チャンバー内には試料台、ファラデーカップが取り付けられている。光源は、重水素ランプ光源、キセノンランプ光源を使用しており、光源を使い分けることにより、照射光は 110 - 2100 nm の範囲の光を照射可能となっている。また、光源からの照射光は、分光器を通して 110 - 580 nm の単波長光に分光される。この分光はファラデーカップの中心に設けられた照射口を通して試料に照射され、それにより試料から放出された光電子は +50 V を印加されたファラデーカップによって収集される。その際、ファラデーカップおよび試料台からの出力電流信号はカレントアンプ (Kethley 社製, 428 Current Amplifier) を通して電圧信号に変換・増幅され、オシロスコープ (LeCroy 社製, 104MXs) で観測される。

なお、本測定装置では、機械式シャッターによって照射光を時間幅 30 ms のパルス状にすることで絶縁材料測定時に生じる帯電の影響を最小限にしている。

また、試料に照射する照射光の直径は 4 mm であり、XY ステージを用いて、Fig. 3 に示す様に、測定毎に照射位置を 10 mm の移動させ、常に見商社領域での測定を行う事で帯電による光電子放出への影響を除去している。

本研究では、試料としてポリイミド材料 2 種類 (PI 1, PI 2 50 μm) とポリフッ化ビニリデン (PVDF 4.5 μm) を用いて光電子放出と吸光度測定を行った。測定波長は、光電子放出測定の際は 120 - 300 nm, 吸光度測定の際は 140 - 580 nm である。

各波長における光電子数と光子数を測定し Eq.1, Eq.4 を使用することで量子効率及び、吸光度の算出を行っている。

なお、実験は全て、 $2 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5}$  Pa の真空環境下で実施された。

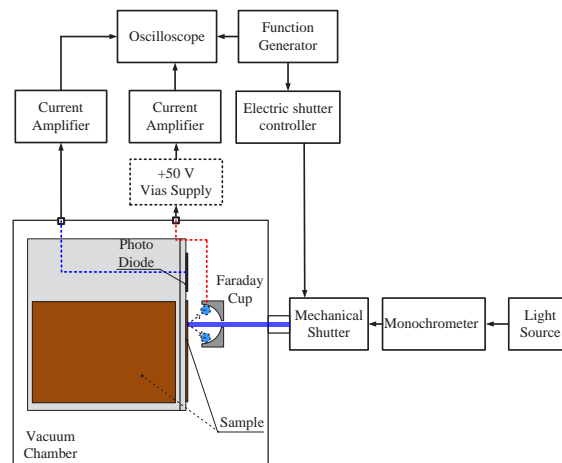


Fig. 2 Schematic diagram of measurement system of PE

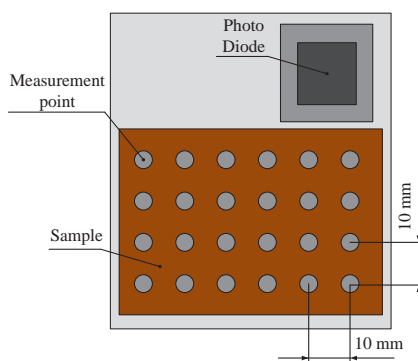


Fig. 3 .Measurement point

### 4. 測定結果

#### 4.1 量子効率の測定

Fig. 4 に高分子材料の量子効率の測定結果を示す。同図の縦軸は、量子効率 [electron/photon] であり、横軸は波長 [nm] 及び、エネルギー換算値 [eV] を示している。同図より、PVDF と PI の量子効率を比較すると PI 系の試料が大きく、光電子放出量が多いことが確認出来る。また、PVDF では 165 nm、PI では 200 nm 以上の波長では光電子電流  $I_F$  が検出されなくなった。これは試料のイオン化エネルギー  $\phi$  より、照射光のエネルギーが低くなった為であると思われる。そこで、この  $I_F$  が検出できた最長波長を計測限界波長とし、 $\phi$  の算出を行った。その結果を Table.2 に示す。比較として、密度汎関数法 (DFT 法) <sup>(3)</sup> を用いて算出した  $\phi$  の値も併せて示す。本計算では Gaussian03 を使い、計算分子構造数は使用した計算機の制約から 3 分子程度である。同表より、測定値と計算値では、 $\phi$  の値に 0.3 - 1.1 eV 差が確認された。これは解析に用いた高分子モデルの構造や環境条件が最適化したものを用いたため、実材料の状態と異なるため生じたものと考えられる。また、各材料の  $\phi$  を比較すると、PI は PVDF より小さい値となり、PI は PVDF より光電子放出が生じやすいことが確認出来る。

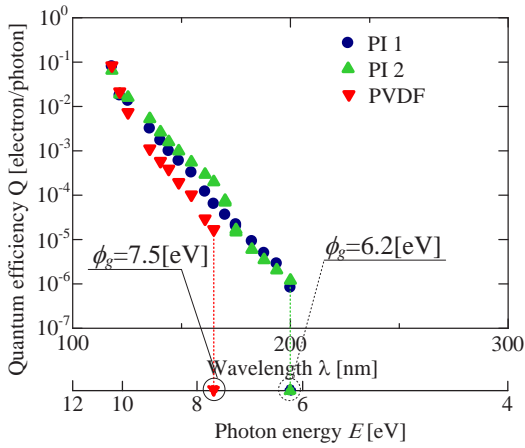


Fig. 4 Results of photoelectron emission on each sample

#### 4・2 吸光度の測定

Fig.4にPVDFとPIの吸光度の測定結果を示す。縦軸は吸光度  $A$  [abs]を、横軸は波長 $\lambda$  [nm]とエネルギー換算値  $E$  [eV]をそれぞれ示している。同図より、PVDFでは $\phi_g = 8.37$  [eV]、PIではそれぞれ $\phi_g = 2.40, 2.55$  [eV]であり、PVDFの $\phi_g$ が高い。

次に、本測定結果が適正であるか確認するため、DFT法による $\phi_g$ の計算値と比較を行った。Table 2に $\phi_g$ の測定結果および計算値を示す。同表より、PIでは測定値と計算値で最大0.53 eV、PVDFでは0.86 eVの差が確認されたが、これも前述したとおり計算条件によるものと考えられ、本測定で得られた値は有効であると判断できる。

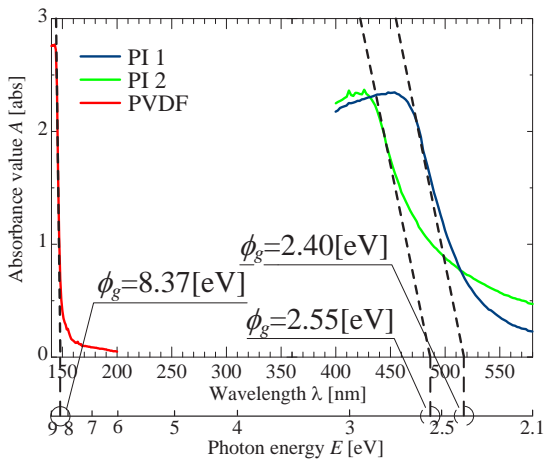


Fig. 5 Results of quantum efficiency of each sample

Table 2 Ionization energy and Energy gap of each sample

Sample	Ionization energy $\phi_i$ [eV]		Energy band gap $\phi_g$ [eV]	
	Calculated value by DFT	Measurement value	Calculated value by DFT	Measurement value
PI 1	5.9	6.2	2.32	2.40
PI 2	5.4	6.2	2.02	2.55
PVDF	8.6	7.5	9.23	8.37

#### 4・3 光電子放出と吸光度測定の関係の調査

また、Fig. 6にエネルギーバンドギャップ $\phi_g$ 、イオン化エネルギー $\phi_i$ の関係のモデル図を示す。Table 2から、PIの場合、イオン化エネルギーの方がエネルギーバンドギャップより小さい値となっている。一方、PVDFではイオン化エネルギーよりエネルギーバンドギャップの方が大きい値であることが確認できる。

これは、Fig. 6より、PI 1及び、PI 2の真空準位(VL)が電子に占有されていない最もエネルギーの低い準位(LUMO準位)より高いことを示しており、荷電子帯にエネルギーを受けた際、電荷が容易に伝導体に遷移することが可能であることを示していると考えられる。

以上の結果より、電子占有されている最もエネルギーの高い準位(HOMO準位)に存在していた電子がLUMO準位に励起し、その後、イオン化エネルギーより小さいエネルギーを受け取った場合でも真空準位へと励起すると考えられる。一方、イオン化エネルギーがエネルギーバンドギャップより小さい場合、HOMO準位から真空準位までのエネルギーを得なければいけないため、光電子放出が起こりにくいと考えられる。

以上より、イオン化エネルギーがエネルギーバンドギャップより大きい場合、光電子放出が起こりやすく、光電子放出量も増加すると考えられる。

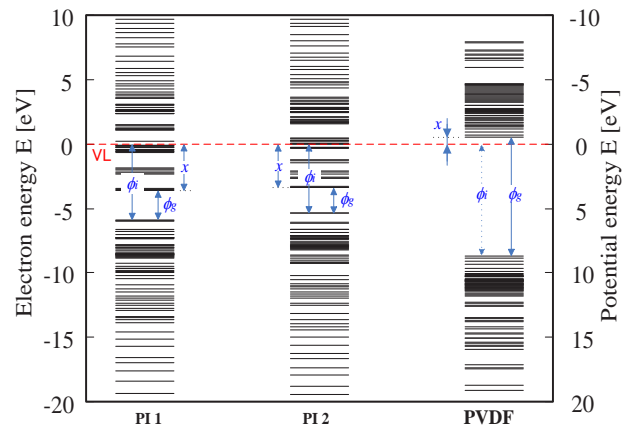


Fig. 6. Relationship of Ionization energy and Energy gap

#### 5. まとめ

量子効率の測定結果よりPIの方が、PVDF光電子放出が生じ易いことが確認できた。また、吸光度の測定からは、PVDFはPIより $\phi_g$ の値が高いことが確認できた。

今後は、さらに宇宙機に用いられている多種の材料の測定を実施し、光電子放出とイオン化エネルギーやエネルギーバンドギャップの検討を行い、光電子放出の数値計算モデルの導出<sup>(4)</sup>を検討する。

## 参考文献

- 
- (1) H. C. Koons, J. E. Mazur, R. S. Selesnick, J. B. Blake, J. F. Fennell, J. L. Roeder and P. C. Anderson: Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Technology Conference, Air Force Research Laboratory, 1998, pp. 7-11.
  - (2) T. Muranaka, et al.: "Development of Multi-Utility Spacecraft Charging Analysis Tool (MUSCAT)", IEEE Transactions on Plasma.
  - (3) Yohei Komiyama et al, "Observation of Surface Discharge Phenomena on Dielectric Films Under Low Pressure Using Pockels Effect," 10th International Space Conference on Protection of Materials and Structures From the Space Environment, Springer, Astrophysics and Space Science Proceedings Vol. 32, pp. 447-457, 2013
  - (4) C .N. Berglund and W. E.Spicer "Photoemission studies of copper and silver : theory" Physical Review 22 th, June 1964