# 機器分光分析

### 表面分析•光電子分光分析: XPS, AES, UPS, XES, XAS

#### 2017年5月8日

### 筑波大学 数理物質系 物質工学域 近藤剛弘

# スペクトロスコピーと計測

**スペクトロスコピー**:物理的観測量の強度を周波数、エネルギー、時間などの関数 として示すことで、対象物の定性・定量あるいは物性を調べる科学的手法

スペクトル:電磁波(光)をプリズムや回折格子といった分光器を通すことにより得られる、電磁波の波長(エネルギー)ごとの強度の分布を(分光)スペクトルという(逆に言うと横軸がエネルギー・波長・波数などでないものはスペクトルと呼ばない)





- 1. 光電子分光の概要と原理
- 2. XPS装置の原理と構造 X線源・分析器・検出器・仕事関数の取扱
- 3. XPSは表面分析 平均自由行程・脱出深さ
- 4. XPSスペクトルに含まれる情報 定性分析・定量分析・状態分析(オージェ電子・スピン軌道 相互作用・サテライト・分解能・化学シフト(最先端分析))・ 関連測定法(UPS・XES・XAS)・フェルミ準位近傍・深さ分析

#### 1. X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy)の概要



#### 1. X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy)の原理



入射X線のエネルギー(hv)が既知なので光電子の運動エネルギー( $E_{kin}$ )を測定することで内核の電子の結合エネルギー( $E_B$ )が求まる

導電性の試料の場合:試料の仕事関数Φ<sub>s</sub>は装置と分析管のフェルミ準位が揃うために考慮はいらないが分析管の仕事関数Φ<sub>A</sub>を考量する必要がある(後述)

#### 2. X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy)装置

ポイント(2):装置は超高真空チェンバー内の(1)X線源(2)電 子エネルギー分析器(3)電子検出器で構成されている



#### (1)X線源

市販のXPSのX線はフィラメントから出る電子を10 kV程度の高電圧 で加速し陰極であるMgやAlに当てた結果生じる特性X線を用いる。 モノクロメータを用いた単色化したX線を使用することもできるが強度 が減少する。放射光施設では制動放射したシンクロトロン放射光を 用いる。



#### (2)電子エネルギー分析器

**原理**:ある電圧をかけて電場を作り、その電場で通過可能な(特定の運動エネルギーの)電子を検出器に導く

→ 電圧を変化させることでスペクトルを得ることが可能になる 偏向型(静電型:低エネルギー電子の分析) ⇒ XPSで用いられる 阻止電場型(磁場型:高エネルギー電子の分析)





#### (2)電子エネルギー分析器

#### **大事な性能**:(1)強度(分析器の明るさ) (2)エネルギー分解能(ΔE/Eが小さいほどよい)



#### (3) 電子検出器

#### 2次電子増倍管(SEM)を用いて高感度に電子を検出する

多段電極型:BeCuなどの2次電子放出量の多い材料で作られる。初段から後段に行くほど高い電圧がかけられており、まず初段で壁に衝突した光電子によって複数の電子が放出され、段数が大きくなるとさらに多数の電子が放出され、ズミ算的にその数が増大する。1個の光電子に対して10<sup>6</sup>~10<sup>8</sup>個の2次電子が放出され、これを 電流として検出する。



検出器で収集・増幅された電子は通常プリアン プでさらに増幅された後、計数回路でパルス計 測される。計数回路内の1つのパルスは有限 の時間幅(不感時間 $\tau$ )を持つため、検出する 電子の数が多くなると各パルスの重なりが起こ り数え落とし(x%)を生じることになる。計数量 をNとすると $\Rightarrow$ -N $\tau$  = ln(1-x/100) で表される。 ex: $\tau$  = 200 nsのとき10<sup>5</sup>cpsに対しては2%の 数え落しがある (cps:count per sec)

<mark>連続電場型</mark>:導電性セラミックスでできている。10<sup>8</sup>程度の増倍率を持つ。





2. X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy)装置

\*ポイント(3):試料の仕事関数は考慮しなくてよい理由

まず光電子の運動エネルギー $E_{kin}$ は入射光のエネルギーhvと内殻電子の結合エネルギー $E_b$ と試料の仕事関数 $\phi_A$ より $E_{kin}$  =  $hv - E_b - \phi_A$ となる



3. 光電子分光は表面分析

エネルギーが低すぎるとプラズモン励起でき / ないために逆に平均自由工程が長くなる



**ポイント(4)**:10-1000 eVの光電子が出てこれる深さは数 Å 程度 ⇒この為XPSでは主に表面を計測していることになる

### 光電子分光で何がわかるか?

### A.定性分析 どの元素が入っているか

## B.定量分析 各元素がどのくらい入っているか

C.状態分析 各元素の置かれてる環境はどうなっているか

#### ELEMENT ANALYSIS

*Every* chemical element has an *unique* electronic structure, thereby the electrons are emitted with specific kinetic energies. The emission lines for almost all elements are *well tabulated*.<sup>1</sup>



<sup>1</sup> See, for instance, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (the National Institute of Standards and Technology, http://srdata.nist.gov/xps/)

- 各元素の内核電子は固有の結合エネルギーを持っている → 光電子スペクトルからどのような元素が存在するかがわかる
  - 例:炭素の1s軌道は284 eVであるのに対してNiの1s軌道は8333eVと大きい これはNiの方が核の正電荷が大きいことから直観的にわかる

オージェ電子:原子核に近い原子軌道にある電子が電子捕獲されたり、 X線や電子線で励起され光電子等として放出されたりすると、空いた軌 道に外殻から電子が遷移する。このときに放出される軌道間準位差に 相当する大きなエネルギーをX線として放出したものが特性X線であり、 自己電離して同等のエネルギーを持つ電子として放出されるものがオー ジェ電子である。





オージェ電子によるピークかXPSピークかは入射X線のエネルギーを変化させてスペクトル を見ることで分かる(オージェ電子は入射X線エネルギーに依らずに同じエネルギーを示す)

A. 金属の場合⇒

ラズモン励起)

Doniach-Sunjic shape

は電子-正孔対励起・プ

(ピーク非対称の原因

#### ■サテライト(価電子励起)

サテライトピーク:主ピークのそばに現れるピーク。光 電子の発生に付随する現象として生じるサテライトと 原子から放出された光電子が固体と相互作用するこ とによって生じるエネルギー損失サテライトがある。 (ポイント:運動エネルギーの余計なロスにより結合エ ネルギーが主ピークより少し高い位置に出てくる)



## オージェ過程について(補足)



光電子と競合する

#### XPSピークの半値幅(分解能)



### 高分解能化に向けて

$$\Delta E = \left\{ \left( \Delta E_X \right)^2 + \left( \Delta E_L \right)^2 + \left( \Delta E_A \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$
  
バンド幅, 回折格子・結晶の精度  
パスエネルギー, 光電子強度

光源	$h_{ m V}$	ΔE	<i>h</i> v/∆E
紫外レーザー	7 eV	~ 0.4 meV	17500
軟X線放射光	800 eV	~ 70 meV	11400
硬X線放射光	7940 eV	~ 100 meV	79400

現在東大&理研の辛グループが 全ての領域で世界最高分解能を達成

#### 高分解能化の流れ



2009年現在ではエネルギー分解能 150 µeV 角度分解能 0.1<sup>°</sup> 程度の高精度の測定が可能(Wikipedia)

### 補足:光電子励起光のエネルギー



From Prof. Harada

#### 定性分析例: Vasa号のXPSによる腐食解析 in Nature

Vasa号:国力を示すために大砲を積みまくったスウェーデンの軍艦。 1628年初航海であっという間に沈没。1961年に陸揚げされた。



@ストックホルム バーサ号博物館

From Prof. Harada

硫黄酸化物と硫黄による腐食が樫(カシ)で出来た船板表面で進行している様子を XANESとXPSで定量的に解析。 by M. Sandstrom, *Nature* **415**, 893 (2002).



表面近傍に硫黄酸化物と硫黄が存在していることがわかった

### B.定量分析



Semi-infinite specimen, atomically clean surface, peal k with  $E_{kin} = E_k$ 

$$N_{k}(\theta) = I_{0} \times \Omega_{0}(E_{k}) \times A_{0}(E_{k}) \times D_{0}(E_{k}) \times \rho \times \frac{d\sigma_{k}}{d\Omega} \times \Lambda_{e}(E_{k}) \cos\theta$$

#### 光電子の量はX線入射角度・光電子検出角度・X線の量・試料におけるX線のスポット(密度)・ 元素固有の断面積(感度)・脱出深さ・装置の検出効率を用いて評価することができる

### B.定量分析



Clsの光イオン化断面積を1としたときの各種原子の相対イオン化断面積.入射 X線はAl, Ka線である.

(J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc., 8 (1976) 129より)

# 元素ごと、軌道ごとの光電子放出断面積を考慮して元素の数密度に換算し元素それぞれの量の違いを評価する



### B.定量分析



このバックグラウンドはなんなのかを理解しておく必要が有る





定量分析は全ての効果を取り入れてもなかなか実際の化学組成を完璧には導き 出せない難しさがある(具体例「X線光電子分光法 日本表面科学会編 丸善」)

#### C.状態分析: XPSスペクトルに現れる化学シフト(ポイント5)

化学シフト∆ε:外殻電子の結合に伴う 内核電子の結合エネルギーシフト (原子の内殻軌道の結合エネルギーは核の正電 荷による引力作用と他のすべての電子の負電荷に よる反発作用および周囲の原子の作る静電ポテン シャルによって決まる。この原子の形成する結合 によって変化したために起こるスペクトルピークの シフト)

> 価数 静電ポテンシャル  $\Delta \varepsilon = k \Delta q + \Delta V$

電気陰性度の高い元素との反応 により外殻電子が供給されると電 気的中性を保つために内核電子 は核に近づき結合エネルギーを 高める。 炭素C 原子番号6



XPSスペクトルに現れる化学シフト(重要)



結合エネルギー

金属 Li(a) と Li<sub>2</sub>O(b) における結合の模式図およびそれ ぞれの状態に対応する内殻 (Li 1s) ピークの位置 (c)<sup>6)</sup>

電気陰性度の高い元素との反応により外殻電子が供給されると 電気的中性を保つために内核電子は核に近づき結合エネル ギーを高める。

#### XPSスペクトルに現れる化学シフトの例



### XPSスペクトルに現れる化学シフトの例



### XPSスペクトルの化学シフトによってわかる分析例

#### pHEMAコンタクトレンズとpHEMA-PVPコンタクトレンズのC1sスペクトル





pHEMA-PVPコンタクトレンズでは 287.4 eVにPVPに起因するO=C-N 成分がある ナノサイエンス株式会社HPより

#### XPSスペクトルの化学シフトによってわかる分析例



T. Kondo et al., Phys. Rev. B 86 (2012) 035436

### XPSスペクトルの化学シフトによってわかる分析例



放射光施設のXPSが持つ高いエネルギー分解能により 吸着している窒素分子の2つのNを区別して計測

Stanford Synchrotron Radiation Lab HPより

#### 表面敏感にしたXPS

#### 光電子の脱出深さの違いを利用し入射角度を変化させて計測



 $d_1 > d_2$  であるため試料を傾けると表面敏感になる

#### プラズマ処理されたコンタクトレンズのC1s表面状態解析



表面で炭素と酸素の結合が増え複数の結合を持つことがわかる

### 化学状態の深さ方向分析(表面を破壊しながら計測)

#### 試料破壊の方法 ・イオンスパッタリング ・試料研磨 ・化学エッチング







Y. Ishida et al., Phys. Rev. Lett. 91, 107202 (2003)

## XPSに関連する測定(1):AES



### XPSに関連する測定(2):UPS

紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS):紫外光照射により光電効 果で放出される電子の運動エネ ルギー分布を測定する手法

#### 特徴

(1)試料極表面(数nm程度以下)の価電子状態が分かる

(2)エネルギー線幅が狭い光で あるためフェルミ準位近傍 の電子状態を高感度且つ高 分解能で測定可能

(3)高エネルギー分解能を利用 して材料の仕事関数測定が 可能



印加電圧分横軸がシフトしています。

ルギーを超えるため見れない

MST HPより





#### フェルミ準位近傍のスペクトル例:超伝導ギャップの観測



Fig.11 電子-格子相互作用の様子

Fig.12 超伝導の電子状態

クーパー対:電子同士がフォノン(格子 振動)を仮想的に交換(或いはフォノン を介して運動量を交換)することによっ て、電子同士に引力が働くと考える。こ の引力によって生じる電子対(スピン は互いに逆向き、かつ対の全運動量 がゼロ)をクーパーついと呼ぶ

フェルミ準位近傍のスペクトル例:超伝導ギャップの観測



### XPSに関連する測定(3):XES



### XPSに関連する測定(4):XAS

# X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)

測定原理:X線を物質に照射して、内殻 電子が励起され、非占有軌道などの高 い準位に入る際のX線の吸収を測定す る。(この際の電子遷移は双極子遷移で あり、全軌道角運動量Lの基底状態と励 起状態の差ΔL=±1を満たす遷移が許 容となる。)

特徴:物質中の対象原子固有の状態密度や局所原子構造や格子パラメータや分子配向や結合長を測定可能を求めるために使われている手法。測定対象となる物質は、気体、固体、液体、溶液などと幅広い。



### XPSに関連する測定(4):XAS

K

スペクトルでは内殻電子がX線を 吸収し始めるエネルギーで吸収 量が急激に変化するため、この閾 値部分が吸収端(absorption edge)と呼ばれている。吸収端は、 励起される内殻(コアレベル)に よってエネルギーが大きく異なる ため、励起される内殻電子の主量 子数 n = 1, 2, 3に対応してK端, L端, M端などと呼ばれる。

エックス線吸収微細構造 (near-edge Xray absorption structure:NEXAFSま たはX-ray absorption near edge structure:XANES):X線吸収原子の電 子構造、局所構造の対称性などの幾何学 的情報が得られる

広域X線吸収微細構造(Extended X-ray

Absorption Fine Structure: EXAFS) 光電子が隣接 する原子により散乱され、光電子とその散乱波との干 渉により、内殻電子の励起確率、すなわちX線吸収係 数が変化する。この解析から隣接する原子位置などの 情報が得られる。



### XPSに関連する測定(4):XASの具体例

窒素ドープグラファイト表面のCO2の吸着構造測定



H.Kiuchi, S. Shibuya et al., Nano. Res. Lett. 11 (2016) 127.

### X線照射に伴う電子遷移などのまとめ





#### 光電子分光の発展形:角度分解光電子分光 (ARPES)



#### 角度分解光電子分光 (ARPES)によるバンドマッピング



Photo electron

結晶中で光によって励起された電子は、真空に 飛び出す前に結晶の表面を通過しますが、そ の際「運動量の表面に平行な成分は結晶内外 で保存される」という性質がある。この為光電 子は、結晶中での運動量についての情報を 持ったまま真空中に出て来る。また、光の運動 量は電子に比べて小さいので、基本的には光 電子の運動量を元々電子が持っていた運動量 と対応付けて良いと考えられる。表面に平行な 運動量成分は、放出角度を測定することで決 定できる。よって、detectorの角度を連続的に 変えて光電子測定を行えば、電子のエネル ギーと運動量(波数)の関係(バンド分散)を実 験的に決定することができる



T. Takahashi et al., J Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **92** 65 (1998).

#### 補足:電子状態密度(DOS)とは何か?

#### まず、固体の電子状態を考えるにあたり: 分子軌道の形成と同じようにバンド構造の形成を考える



#### 補足:電子状態密度(DOS)とは何か?

波の波数kに対するエネルギーの変化は軌道の形によって異なる

p軌道

s軌道



DOSは空間的に分布を持つため、ある特定の場所でのDOSを局所状態密度(LDOS)と呼ぶ

演習問題

(1) XPSとはどのような計測手法であるか原理を説明せよ。

(2) XPS装置の構成を説明せよ。

(3) XPSが基本的に物質の表面分析であることの理由を説明せよ。

(4)2つの異なる金属試料のXPSスペクトルを比べる際に、それぞれの金属試料の仕事関数の違いはどのように考えたらよいかを述べよ。

(5) XPSで重要な概念である化学シフトを説明せよ。

# Macroscopic Vs Microscopic



Electronic spectroscopy is a Macroscopic technique, To understand the overall property.