

資源・素材学会 会報誌 別刷

[新年号] 2019

MMIJ QUARTERLY, Vol.4 (2019), No.1



〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 TEL: 03- 3402-0541 FAX: 03- 3403-1776 E-mail: info@mmij.or.jp URL: http://www.mmij.or.jp/



資源・素材関連の課題に取り組む研究者の多くが行う分析・解析では近年,かつての化学分析等に代わって機器分析の利用が増えています。また,歴史もあり広く普及して一般的となった手法においても、コンピュータによる制御やデータ処理,各種装置を構成するデバイスの性能向上,発展も著しく,かつては不可能とされていた分析・解析対象への適用が可能となっている例も少なくありません。そこで本連載では,資源・素材関連研究においてなじみの深い各種分析機器や実験装置の原理や特徴,参考となる適用例などを紹介する記事を年2回程度提供する予定です。 東北大学多元物質科学研究所・篠田弘造と東北大学金属材料研究所の今宿晋がお届けします。



X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) は,X線を照射したときに試料から放出される電子(光電 子と呼ぶ)のエネルギーを分光する手法で,固体表面の元 素の定性分析や原子濃度の定量分析を行うことができま す。最近では,X線源の単色化技術や電子分光器の装置技 術が進展したことによって,高エネルギー分解能と高検出 効率の両立が可能になってきました。電子機能をつかさど る価電子帯(フェルミエネルギーやバンドギャップ)をダ イレクトに観察し,内殻準位スペクトルのデータと合わせ て正しく解析することで,応用上重要な物質・材料の原子 価といった化学結合状態に関する情報を引き出すことも容 易になりつつあります。

XPS 分析法の原理

2.1 光電効果と分析装置

XPS 分析手法のルーツをさかのぼってみると, 鉱物学 者であった Becquerel らによる光起電力効果の発見(1839 年), Hertz による光電効果の実験(1887年), Einstein に よる光電効果の理論(1905年), と原理発見としての歴史 は1世紀以上も前になります。一方で, X 線を物質に入射 したときの光電子の検出効率は極めて悪く, 分析技術と しての実用化が推し進められたのは 20 世紀中頃であり, Siegbahn らによるエネルギー分解能の高度化や高検出効率化などの装置技術が非常に重要でした [1]。図1に測定原理の模式図,図2に私達の専攻で使用している XPS 装置の写真(JEOL, JPS-9010TRX)を示します。現代では、比較的単純な数式を元に光電効果を理解することができ、XPS 装置により多様な分野で物質・材料の電子状態を探る研究が行われています。エネルギー分解能に優れた単色化線源と静電半球型電子分光器が使用可能になり、試料に含まれる元素判別だけでなく原子の化学結合状態に関する情報を得ることも容易になってきました。化学結合状態分析を可能にする電子分光法であることから、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)と呼ばれることもあります。

2.2 電子の平均自由行程とプローブ深さ

固体内部において照射X線によりエネルギーを受け 取った電子は、固体中を移動して、表面を超えて真空中に 飛び出し、電子分光器を通して検出されます。電子が固体 中を運動する際には固体内部の電子たちと非弾性散乱や弾 性散乱などの相互作用を起こします。図3に金、銀、銅の 標準試料を用いて計測したワイドレンジスペクトルを示し ます。様々な電子軌道からの励起に対応するメインピー ク(一次電子)と高結合エネルギー側に尾を引いたような バックグラウンド(二次電子)が観察されています。横軸 の結合エネルギーとは、電子が正電荷をもつ原子核と結合 するエネルギーという意味です。原子同士の化学結合エネ ルギーとは区別して、束縛エネルギーと呼ぶ場合もありま



す。バックグラウンドの発生要因は、一次電子が非弾性散 乱でエネルギーを失ったものとして主に理解されていま す。電子を検出する XPS では、蛍光 X 線分析法 (XRF)、 走査型電子顕微鏡に搭載されたエネルギー分散型 X 線分 光法(SEM-EDX), 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)のような X 線を検出する手法に比べて、プロー ブ領域が表面近傍に限られる点に注意が必要です。エネ ルギー帯にも依存しますが、大まかには X 線検出(XRF、 SEM-EDX, EPMA) だと数 µm く らいで、電子線検出 (XPS) だと数 nm くらいと、 プローブ深さの違いを覚えて おくと便利です。Ar スパッタ法や角度分解法などを組み 合わせると深さ方向分析も可能になります。XPS 分析装 置は超高真空を必要としますが,得られる物質情報は試料 表面近傍に特化され,実験データを良く観察し,表面処理 や分析手順などを正しく理解することで,固体表面/界面 の電子状態という重要な知見を得るとともに、表面 / 界面 プロセス制御法のノウハウを構築できるようになります。

2.3 エネルギーの基準

XPS では光電子スペクトルデータのエネルギーの基準 について正しく理解することが非常に重要です。図1の 原理図をよくみると,試料の電子の結合エネルギー(E_B) と分光器の仕事関数(ϕ_A)の和をX線のエネルギー(hv) から差し引いた値が,観測される光電子の運動エネルギー (E_K)となっています。直感的には理解しにくいのですが, 固体表面の仕事関数(ϕ_S)ではなく,分光器の仕事関数であ ることに注意してください。図4右には,金,銀,銅の標 準試料を用いて計測した価電子帯の光電子スペクトルを示 しています。金,銀,銅の仕事関数値は固体結晶面の面方 位依存性を考慮して,それぞれ,5.3-5.5 eV,4.5-4.7 eV, 4.5-5.0 eV,の範囲内にあることが知られています。これ



図 2 XPS 分析装置 (JEOL, JPS-9010TRX)



図3 金 (Au), 銀 (Ag), 銅 (Cu) 試料のワイドレンジスペクトル

らの試料の価電子帯スペクトルデータでは,価電子帯上端, すなわち、フェルミ準位(厳密な定義としては絶対零度の 化学ポテンシャル)は物質に依存せず、単一の光電子の運 動エネルギー値として観測されます。このことは、光電子 スペクトルデータのエネルギー基準が固体表面の仕事関数 値に依存するのではなく,測定試料と分光器同士の電気的 な導通が取れて等しくなった化学ポテンシャル(≒フェル ミ準位)となっていることを意味します。金属試料ではフェ ルミ準位上に有限の状態密度が明確に観察されるので,エ ネルギーの基準値を価電子帯スペクトルデータから判断す ることができます。一方,半導体や絶縁体ではバンドギャッ プが開くため、エネルギー基準値が不明瞭になり、 試料の 内部電位も考慮する必要があります [2]。電極電場や 電子 銃などの工夫で内部電位を制御しつつ定量的に理解する ことで、誘電分極 / 遮蔽などの情報を抽出することも可能 です [3,4]。エネルギー基準を正しく理解しておかないと、 化学結合の状態解析で間違った分析情報が得られてしまう こともあるため、これらの事情は分析者 / 依頼者ともにき ちんと認識しておく必要があります。



図4 金(Au), 銀(Ag), 銅(Cu) 試料の内殻準位および価電子帯スペクトル



3.1 内殻準位スペクトル

内殻準位スペクトルデータは Lorentz 関数に Gauss 関 数がたたみ込まれた Voigt 関数を基本的に用いて, 非線形 最小自乗法などの回帰分析によって, ピーク強度値, 電子 の運動 / 結合エネルギー値, 半値幅 (Gauss 幅 /Lorentz 幅) 値などに数量化されます。Gauss 幅は装置のエネルギー 分解能や測定物質の化学結合状態の乱れなどに起因し, Lorentz 幅は光電効果によって内殻電子が抜けた状態から 緩和するまでの滞在時間(内殻正孔の寿命と呼ぶ)に関係 しています。軌道角運動量をもつp軌道電子, d軌道電子, f軌道電子(s軌道電子以外)では,軌道磁気モーメントと スピンの相互作用により、ピーク分裂が観察されます。こ のピーク分裂幅や比率は、化合物の詳細にはほとんど依存 せず, 元素毎に概ね決まっており, 原子核近傍に局在する 内殻電子の特徴として理解できます。また、 金属試料では フェルミ準位上に有限の状態密度が存在するため, 内殻電 子の励起がフェルミ準位上の電子の無限小励起を引き起こ し、そのエネルギー損失過程が内殻準位スペクトル関数に たたみ込まれて観察されます[5]。図4左に示す内殻準位 スペクトルのデータでは、ピーク分裂についてはスピン軌 道相互作用によるものです。さらによくみていただくと、 高結合エネルギー側に裾を引いた形状になっていることが わかります。これが、フェルミ準位上の電子の無限小励起、 すなわち、金属の特徴としての振る舞いです。図には回帰 分析に用いたバックグラウンド関数(エネルギー損失過程 を記述する誘電応答関数)や残差スペクトルなども表示し ています。市販の XPS 分析装置では、回帰分析の解析プ ログラムやデータベース(元素毎の結合エネルギーの照合 表や、ピーク強度から原子濃度に直すための相対感度係数 表など)が付属されており、化学状態分析や原子濃度の定 量分析を容易に行えるようになっています。検出限界は0.1 原子%程度です。

3.2 価電子帯スペクトル

価電子帯スペクトルデータを計測することで,物質材料 の化学結合状態やバンド構造をよりダイレクトに解析する ことができます。図4右に示した価電子帯スペクトルを みると,フェルミ準位上の電子は最外殻のs軌道電子が支 配していて,少し深い準位にd軌道電子の状態があること がわかります。d軌道電子の立ち上がり位置に注目すると, Au, Cuでは2 eV 付近で,Ag では4 eV 付近となっていま す。これらのことから,Au や Cu は青色の光を吸収します



が、Ag は青色の光を吸収できず反射する、という現象を説 明することができます。可視光の波長は数 100 nm のオー ダーで、その程度の厚みの膜では見た目でも色がわかりま すので、色彩判別だけではあまりインパクトはないかもし れません。しかしながら、目視では判別しづらい 100 nm 以下の薄膜でも、電子状態としてはっきりと区別できるこ とに利点があり、光学的な機能制御が必要な材料系(発光 ダイオードや太陽電池など)の界面設計に効力を発揮しま す。また、私たちは、価電子帯スペクトルではドブロイ波 が固体中を広がった状態を直接観測でき、内殻準位スペク トルでは原子殻近傍に局在した電子状態を観測できる、と いう 2 つの手がかりを元に、金属原子膜が結合を作り始め たときの共有結合性と金属結合性を分析する試みも行って います [6]。



具体的な応用例を示すために,市販のマンガン酸化物(粉 末試薬:Sigma-Aldrich)を用いて,原子価(価数)の情報を 解析する方法について紹介したいと思います。マンガン, コバルト,ニッケルなどの遷移金属酸化物は電池材料や触 媒材料として幅広く使用されており,価数の判別はそれら の機能制御に有用です。試料表面における遷移金属酸化物 の価数を調べるのは様々な理由で難しく、通常シンクロト ロン光を用いた吸収スペクトルが利用されています。XPS 分析でも簡便に判別できるようになれば,材料開発研究の サポートとなるでしょう。そこで、MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 粉末試薬(~99%)を用いて計測した内殻準位および価電子 帯スペクトルデータのある変化量に注目し, Mnの形式価 数との対応関係から検量線を作成してみることにしまし た。図 5 には, Mn 3s, Mn 2p, C 1s, O 1s 内殻準位スペク トル,および,価電子帯(O 2p と Mn 3d が混成した電子 軌道)スペクトルについて、バックグラウンドを差し引い た後に、ピーク高さで規格化して表示しています。MnO $(Mn^{2+}) \rightarrow Mn_2O_3(Mn^{3+}) \rightarrow MnO_2(Mn^{4+}) と Mn の形式価$ 数が増大するとともに、 試料由来のスペクトル強度(表面 に吸着した炭化水素などに由来する C 1s 内殻準位スペク トル以外)が高結合エネルギー側にシフトしている様子が 見て取れます。価数が増加すると、内殻 / 外殻の電子は原 子核の正電荷により強く束縛されるようになりますので、 結合エネルギーが増大する要因として説明されます。Mn 由来の状態はエネルギーシフトが大きく、O由来の状態は エネルギーシフトが小さいこともわかりました。これは, MnとOの化学結合の電子状態として、イオン結合性だけ でなく共有結合性も含まれることに起因すると推察されま す。また,詳細は割愛しますが, Mn 3s 内殻準位スペクト

Profile 🔵

●豊田智史 Satoshi TOYODA 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻所属。 2002 年東京大学工学部応用化学科卒業。同大 学院同専攻の博士課程終了後,2008 年同専攻 の特任研究員,2012 年高エネルギー加速器研 究機構物質構造科学研究所放射光第一研究系の 特任助教を経て,2013 年より現職。



● 菌林 豊 Yutaka SONOBAYASHI 国立大学法人京都大学大学院工学研究科材料工 学専攻所属。 2002 年京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究 科物質工学専攻修了後,企業勤務を経て 2004

ルのピーク分裂は Mn 3d 不対電子のスピン状態との相互 作用(交換分裂と呼ぶ)として理解されています。ここでは, 原子価の分析に焦点を絞るため, 試料に由来するスペクト ル強度の重心位置を Mnの形式価数に対してプロットして みました。すると、右下図のように、内殻 / 外殻電子の結 合エネルギーシフトについて直線関係となり,検量線を引 くことができました。図では Mn³⁺を基準とした相対結合 エネルギー表示としています。このような検量線を様々な 物質系に応じて作成していくと、プロセス条件を変えて調 整した複合材料試料の価数についても簡便な定量ができる ようになるかと思われます。なお,エネルギーシフト量が 電子軌道によって異なっているのは,原子核からの引力(原 子価の寄与)だけでなく他の電子軌道からの反発力も XPS データに含まれているからであると考えられます。これら をより厳密に理解するためには、量子力学を元にした理論 計算と連携して研究を進めることが必要になります。

5. まとめ

以上, XPS 分析の原理と応用例を紹介させていただきま した。ひと昔までは,測定感度に不利な価電子帯スペクト ルの解析などは半導体薄膜材料分野とシンクロトロン光利 用ならではの"お家芸"だったのですが,高エネルギー分 解能かつ S/N 比の良い高品質なスペクトルデータの取得 がラボ機により実現可能になっています。現在の装置研究 の最先端では,電子分光器に差動排気システムを搭載して, 近大気圧下で ESCA 分析を可能にすること [7] や,励起 X 線源を軟 X 線から硬 X 線へ変えることで,非破壊かつバ ルク敏感測定を可能にすること [8],などといった開発競 争が世界各国で活発に行われています。XPS 分析技術の 進展が,様々な物質・材料における化学状態の正しい理解 につながり,資源・素材研究へ幅広く普及するとともに, 新規材料の探索・開発のスピードアップへと活用されてい くことを期待しています。

年より現職。

参考文献

- [1] K. Siegbahn: FROM X-RAY TO ELECTRON SPEC-TROSCOPY AND NEW TRENDS, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 51, 11 (1990).
- [2] A. Cros: Charging effects in X-ray photoelectron spectroscopy, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 59, 1 (1992).
- [3] S. Toyoda *et al.*,: Thickness-dependent change in the valence band offset of the SiO₂/Si interface studied using synchrotron-radiation photoemission spectroscopy, J. Appl. Phys. **120**, 085306 (2016).
- [4] S. Toyoda *et al.*,: Contactless analysis of electron dipoles at high-k/SiO₂ interfaces by surface-charge-switched electron spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 108, 211604 (2016).
- [5] S. Doniach and M. Sunjic: Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 285 (1970).
- [6] S. Toyoda *et al.*,: Ligancy-Driven Controlling of Covalency and Metallicity in a Ruthenium Two-Dimensional System, Chem. Mater. 28, 5784 (2016).
- [7] G. Kerherve *et al.*,: Laboratory-based high pressure X-ray photoelectron spectroscopy: A novel and flexible reaction cell approach, Rev. Sci. Instrum 88, 033102 (2017).
- [8] A. Regoutz *et al.*,: A novel laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy system, Rev. Sci. Instrum 89, 073105 (2018).

本企画のコーディネーター:篠田弘造(正会員東北大学)/今宿 晋(正会員東北大学)

本コーナーの内容に関するご意見、こんな分析機器・実験装置を紹介して欲しいという要望があれば、下記までご連絡ください。また、是非当社の製品を紹介したいというメーカーの方、こんな装置をこういう風に活用している、というユーザーの方も是非情報をお寄せ下さい。 【連絡先】E-mail: shinoda@tagen.tohoku.ac.jp(篠田)

E-mail: susumu.imashuku@imr.tohoku.ac.jp (今宿)