

硬 X 線光電子分光法における相対感度係数取得方法の検討 Study on Relative Sensitivity Factors of Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

安野 聡^a, 池野 成裕^b
Satoshi Yasuno^a, Norihiro Ikeno^b

^a(公財)高輝度光科学研究センター, ^bあいちシンクロトロン光センター
^aJASRI, ^bAichi Synchrotron Radiation Center

硬 X 線光電子分光法における実測による相対感度係取得方法の検討を行った。基準元素軌道を O1s とし、各金属酸化物を測定する事によって各元素軌道の相対感度係数を求めた。試料帯電により測定が困難な試料については、カーボンブラックを混ぜることで帯電を抑えた測定が可能で有る事がわかった。今回得られた相対感度係数は結合エネルギーの増加に伴って値が大きくなる傾向が認められ、計算値(光イオン化断面積と TPP-2M 式による非弾性平均自由行程から算出)による感度係数の傾向と一致した。

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、相対感度係数

背景と研究目的：

硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron spectroscopy, HAXPES)は 3 keV 以上の硬 X 線を励起光として用いることから、広く一般に普及している軟 X 線(~1.5 keV)を用いる光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)に比べて、検出される光電子の運動エネルギーが大きく、測定深度が大きくなる。このため試料深部の電子状態を非破壊で調べることが可能となり、半導体デバイスの界面や堆積物に覆われた二次電池電極などの状態分析に有効である。また、HAXPES は、XPS では励起できない深い内殻準位の分析が可能でピークの重なりを回避しやすく(選択肢が多い)、スピン軌道相互作用によるピーク分裂のない深い 1s 準位(解析が比較的容易になる)の測定が行える等の特徴がある。このような特徴から HAXPES は、学術利用のみならず様々な産業分野への応用も進んでおり、我々も勢力的に HAXPES の適用材料の広範化に努めてきた[1]。

一方で、純物質や化合物等の基礎的なデータや組成の定量評価に必要な相対感度係数のデータベースが整備されていないという課題がある。HAXPES の実用性を引き上げるためには、従来の XPS とは異なる新しい専用のデータベースが必須であり、これまでに我々は硬 X 線領域におけるスペクトルや相対感度係数のデータベース構築を目的とした検討を行ってきた。特に相対感度係数は組成定量のみならず、複数成分のピークフィット解析の妥当性や確度を高めることにも役立つと考えられる。本 HAXPES データベースが開発されれば、多くの研究者にとってデータ解釈をより深く迅速に行うことにも繋がり、様々な技術分野や産業界の発展に貢献できると考えている。

本実験では、2017年9月に実施したあいち SR BL6N1(X線エネルギー3 keV 励起)の HAXPES 測定で良好なスペクトルの取得に成功している ZnO, NiO, TiO₂を中心に SPring-8 BL46XU において X 線エネルギー8 keV 励起での相対感度係数取得方法の検討を、帯電緩和条件の探索と併せて実施した。

実験：

(1) 試料

酸化物粉末試料(ZnO, NiO, TiO₂, In₂O₃, SnO₂, Ta₂O₅, WO₃)と SiO₂(300nm)/Si基板を測定に用いた。粉末状の試料についてはペレット状に成形したものを用いた。Ta₂O₅及び WO₃については試料帯電により測定が困難であったため、帯電緩和対策としてカーボンブラックを混ぜ合わせたものを測定に用いた。

(2) 硬 X 線光電子分光測定条件

測定は BL46XU の硬 X 線光電子分光装置を用いた。条件は以下の通りである。

- X 線エネルギー: 7.94 keV
- X 線入射角: 10°
- 光電子検出角 (TOA: Take off angle): 80°
- パスエネルギー: 200 eV
- スリット: Curved 0.5 mm

Au リファレンス試料のフェルミエッジを基準に横軸を結合エネルギーに変換した。

結果および考察：

図 1 に ZnO 試料の Zn2p 及び NiO 試料の Ni2p スペクトルを示す。それぞれのメインピークの $2p_{3/2}$ のピーク値を見ると文献値[2]の ZnO ($Zn2p_{3/2}$: 1021.2~1022.3 eV) 及び NiO ($Ni2p_{3/2}$: 853.5~855.0 eV) と値がほぼ一致しており、帯電の影響無く測定できている事が推定される。他、 TiO_2 や In_2O_3 、 SnO_2 に関しても同様に顕著な帯電現象は認められなかった。

一方、 Ta_2O_5 試料では帯電の影響が示唆される結果が認められた。 Ta_2O_5 の Ta4f スペクトルの結果を図 2 に示す。これより Ta4f ではピークブロードニングが見られ、ピーク位置も文献値[2]の Ta_2O_5 ($Ta4f_{7/2}$: 26.5~27.0 eV) と比較すると高結合エネルギー側へシフトしている事が認められた。このため、同試料については帯電緩和対策としてカーボンブラックを混ぜあわせた試料について測定を行った。この結果を図 2 に併せて示す。カーボンブラック有りの試料ではピークブロードニングが改善され、またピーク位置も文献値[2]の Ta_2O_5 ($Ta4f_{7/2}$: 26.5~27.0 eV) と近い値を示すことから、帯電の影響を低減した測定が行えていると考えられる。他、 WO_3 についてもカーボンブラックを混ぜる事で帯電を抑えた測定が可能である事を確認している。

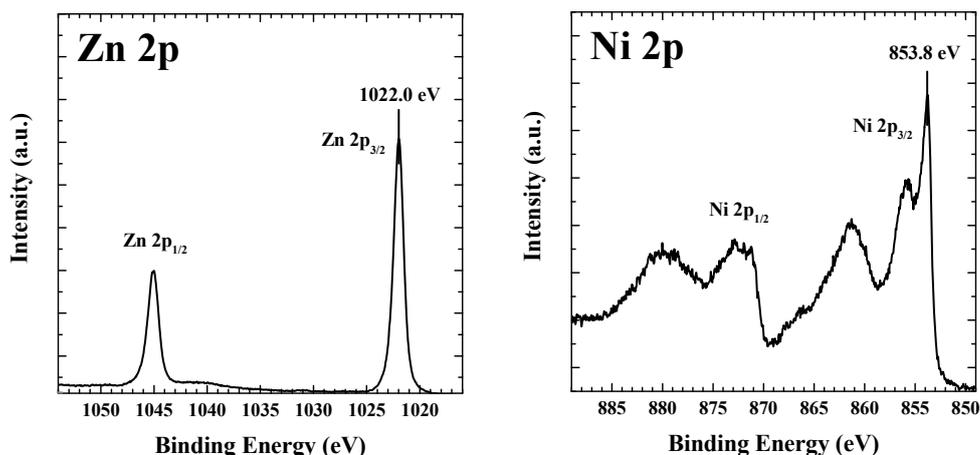


図 1. ZnO 粉末試料(Zn2p) 及び NiO 粉末試料(Ni2p) の HAXPES スペクトル

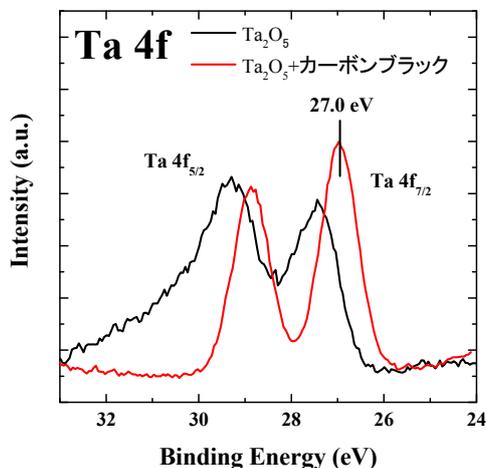


図 2. Ta_2O_5 粉末試料の HAXPES スペクトル(Ta4f)

図3に今回測定した試料について O1s を基準元素軌道とした際の $2p_{3/2}$ 軌道及び 2s 軌道の相対感度係数の実測値と計算値(光イオン化断面積と TPP-2M 式による非弾性平均自由行程から算出) [3-5]を示す。実測値及び計算値ともに結合エネルギーが増加するのに伴って感度係数の値が大きくなる傾向が認められた。また実測値と計算値の値については、概ねよい一致を示しているが、一部準位では差異が認められた。

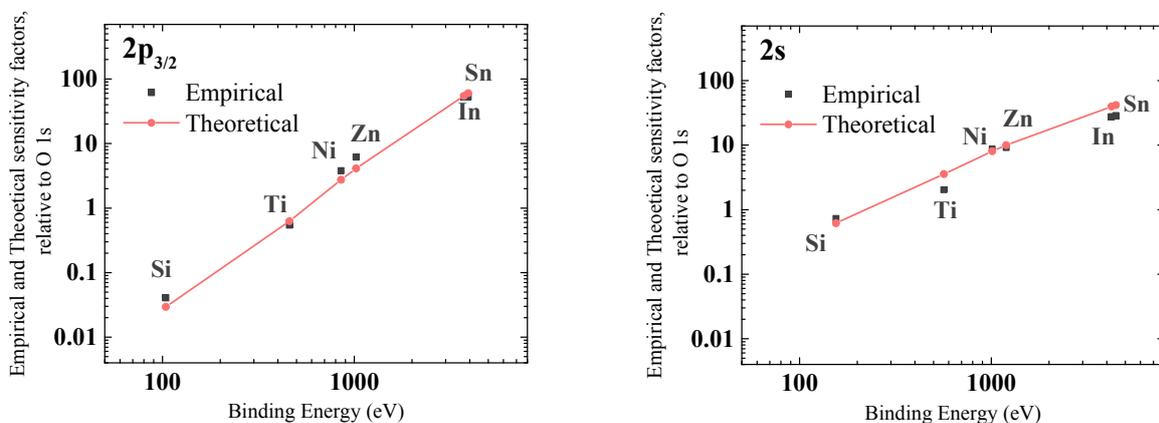


図3. $2p_{3/2}$ 軌道及び 2s 軌道の相対感度係数の実測値と計算値の比較

今後の課題：

金属酸化物試料を使用した実測による相対感度係数取得方法を検討した。相対感度係と計算値の傾向はよく一致しているものの、差異が認められる箇所もあった。今後は実測値の誤差の算出や計算値に適用する各種のパラメーター(装置関数など)の妥当性や補正式等の検討も行っていく必要があると考えている。また、現状では X 線エネルギー 8 keV のみのデータであるため、今後 6, 10 keV のデータ取得と併せてあいち SR での 3 keV のデータも拡充させていく必要があると考えている。

参考文献：

- [1] H. Oji et al., *J. Surf. Anal.*, **21**, 121 (2015)
- [2] C. D. Wagner et al., "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database", The National Institute of Standards and Technology. U.S. Secretary of Commerce, <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [3] J. H. Scofield, Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 KeV Lawrence Livermore Lab. Rept. 1973, UCRL-51326.
- [4] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 77, 97-159 (2001)
- [5] S. Tanuma et al, *Surf. Interf. Anal.*, 43, 689 (2012)