

$$\alpha^0 = 1 [a0]$$

## 4. X線光電子分光

TB22L130 吉川和之

# XPSとは？

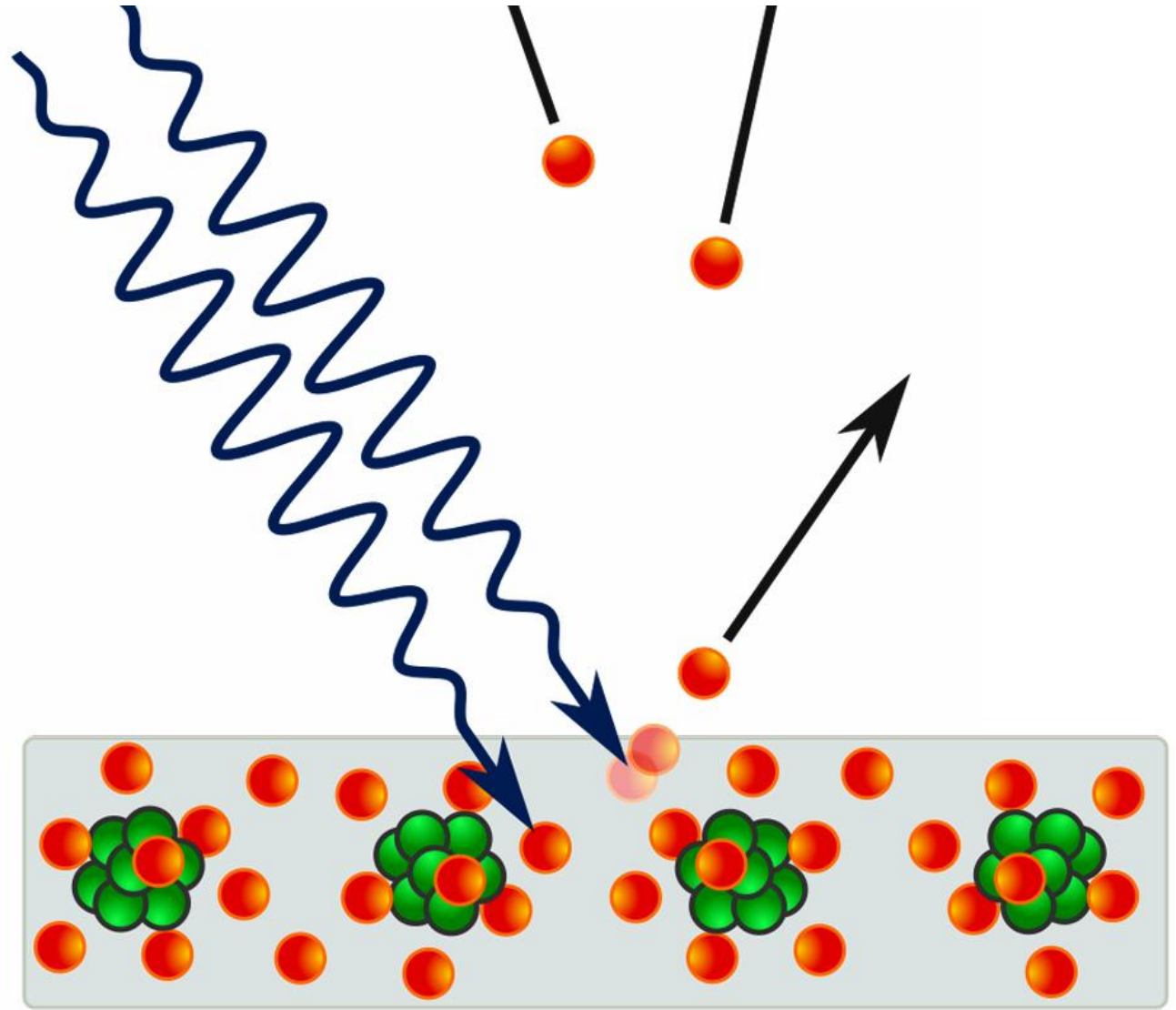
[https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy)

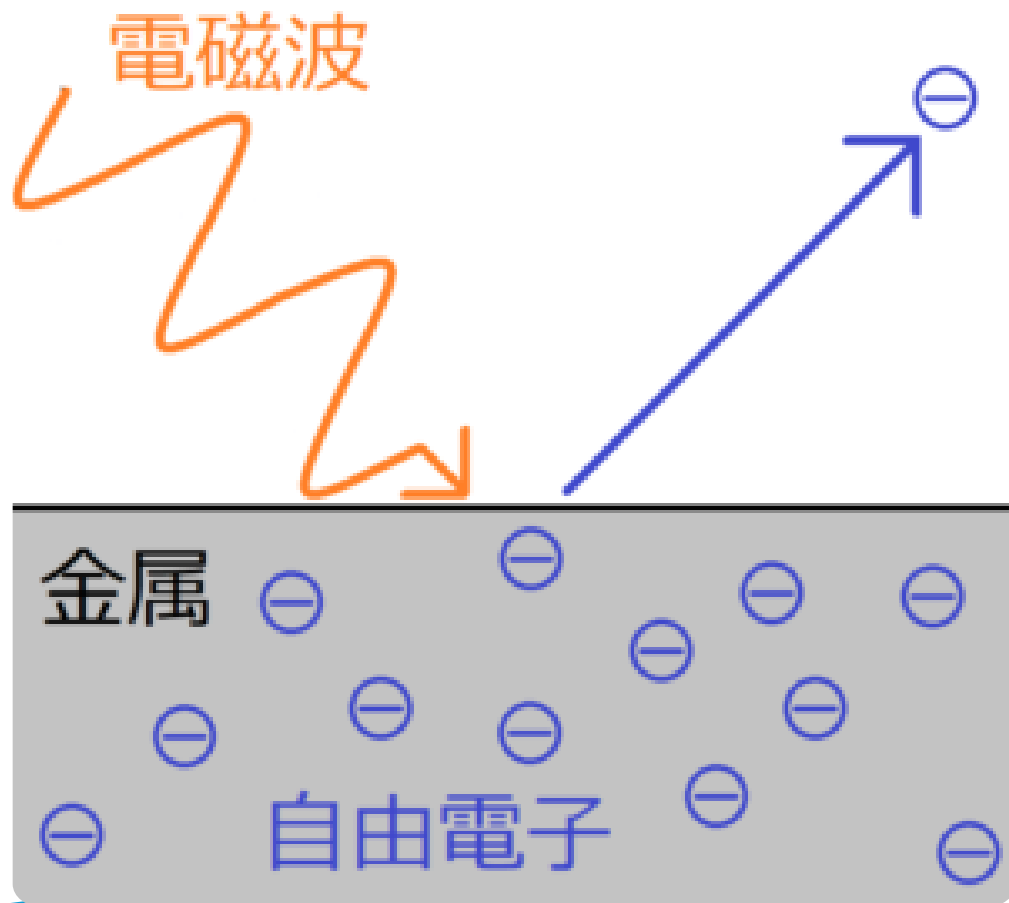
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%B9%E3%83%9A%E3%82%AF%E3%83%88%E3%83%AB>

- **X線光電子分光法(XPS)**は、任意の表面の最上位50～60原子、5～10 nmを測定する表面感度定量分光法
- 光電子分光法の亜種
- 光電効果を応用したもの
- X線のビームを材料に照射することによって電子集団スペクトルが得られる測定法
- (スペクトルとは、複雑な情報や信号をその成分に分解し、成分ごとの大小に従って配列したもののことである。)

光電効果とは？

<https://butsurimemo.com/photoelectric-effect/#i-3>





- 外部光電効果と内部光電効果と光起電力効果がある。
- アインシュタインノーベル賞
- 以下外部光電効果のみ説明
- 物体に電磁波を入射させると、その物体から電子が物体外に放出される現象

振動数 $\nu_{in}$ の電磁波が持つエネルギー $E_{in}$ は、プランク定数 $h \doteq 6.63 \times 10^{-34}$ を使って次のように表される。

$$E_{in} = h\nu_{in}$$

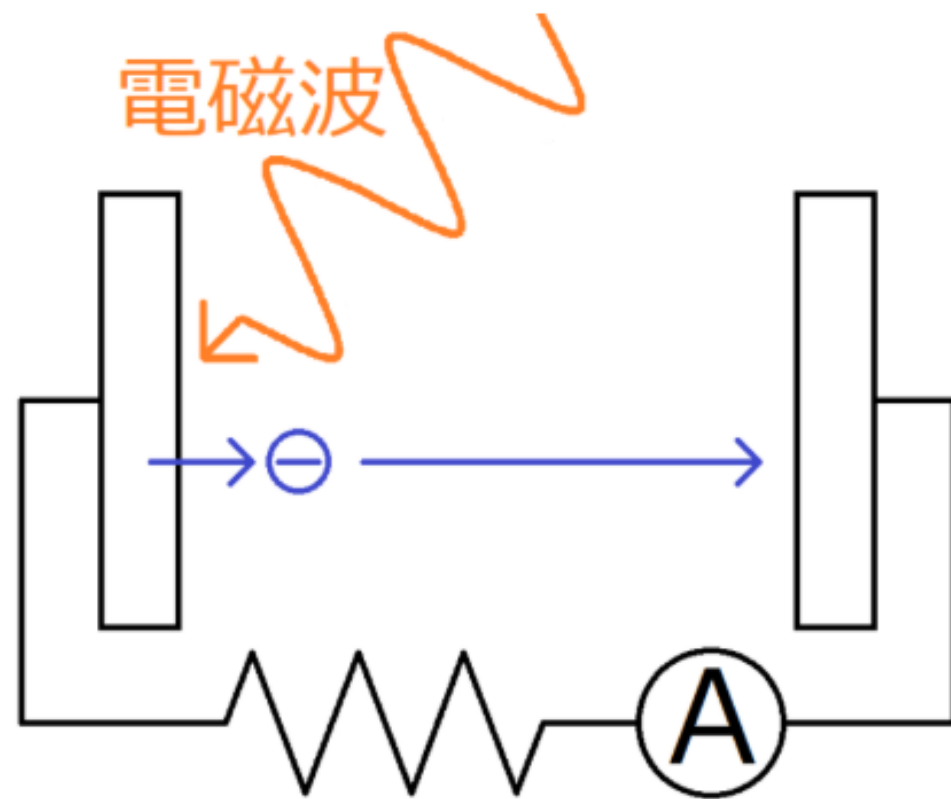
この関係を利用すると、エネルギー $E_{in}$ をもつ電磁波を入射させたときに放出される電子のエネルギー $E_{out}$ の式が書ける。

$$\begin{aligned} E_{out} &= E_{in} - W \\ &= h\nu_{in} - W \end{aligned}$$

$W$ は仕事関数である。仕事関数は物体ごとに決まっていて、電子の飛び出しにくさを表す。つまり、仕事関数が高いほど、物体から電子が飛び出しにくい。

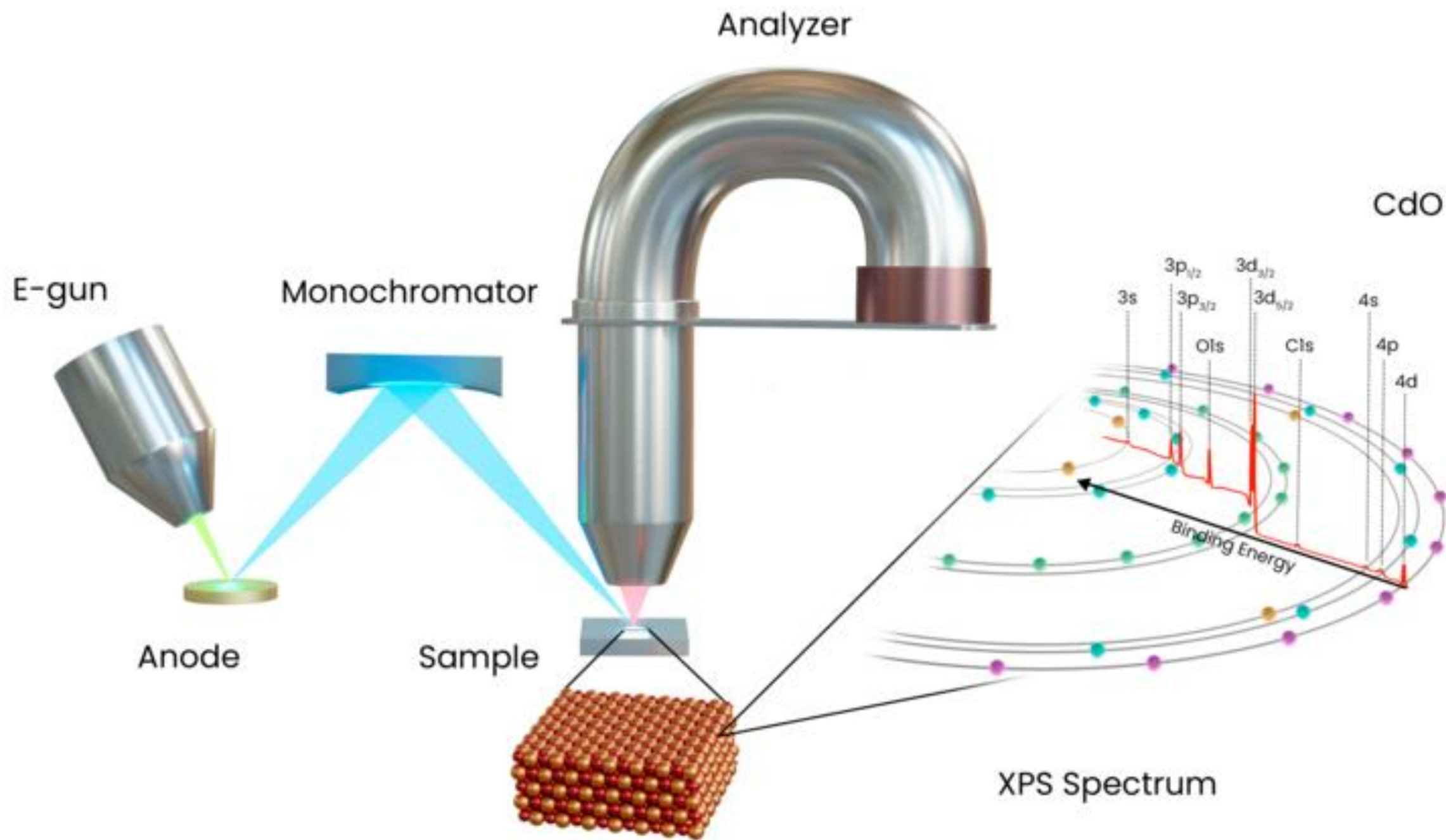
この式のように、飛び出した電子のエネルギーは、物体に入射させた電磁波のエネルギーから仕事関数を引いたものに等しい。したがって、もし入射させた電磁波のエネルギーが仕事関数以下ならば、電子が飛び出すことはない。

## 外部光電効果の応用例



上の図は、光電効果を利用して発生させた電子を利用して、回路に電流を流す装置の概略図である。まず、片側の電極に大きいエネルギーを持つ電磁波を入射させることで、電子を飛び出させる。その電子がもう片方の電極に到達することで、装置全体で起電力を発生させる。





# 測定

<https://www.phii.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>

- XPSは通常、サンプル表面から光電子を放出する単エネルギーのAl  $K\alpha$  X線でサンプル表面を励起することによって達成されます。
- 電子エネルギー分析器は、放出された光電子のエネルギーを測定するために使用されます。
- 光電子ピークの結合エネルギーと強度から、検出された元素の元素の同一性、化学状態、および量を決定できます。
- (補足) Al  $K\alpha$  アルミ (ニウム) ケー アルファ ( $K\alpha$ は、特性X線の名称)
- **特性X線** (英語: characteristic X-ray) とは、ある原子の電子軌道や原子核において、高い電子準位から低い電子準位に遷移する過程で放射されるX線
- 内部転換電子が放出されたあと、空孔のできた軌道に外側の軌道から電子が落ち込み、軌道電子のエネルギー準位の差に相当するエネルギーが特性X線として放出される。
- K殻の空孔がL殻またはM殻の電子によって満たされた場合、それぞれ  $K\alpha$ -X線、 $K\beta$ -X線、L殻の空孔が満たされた場合、 $L\alpha$ -X線と呼ばれる。



# Monochromatorとは

回折格子やプリズムなどの分散素子で分散させた光の中から、ある特定の波長の光のみをスリットで取り出す装置のことである。

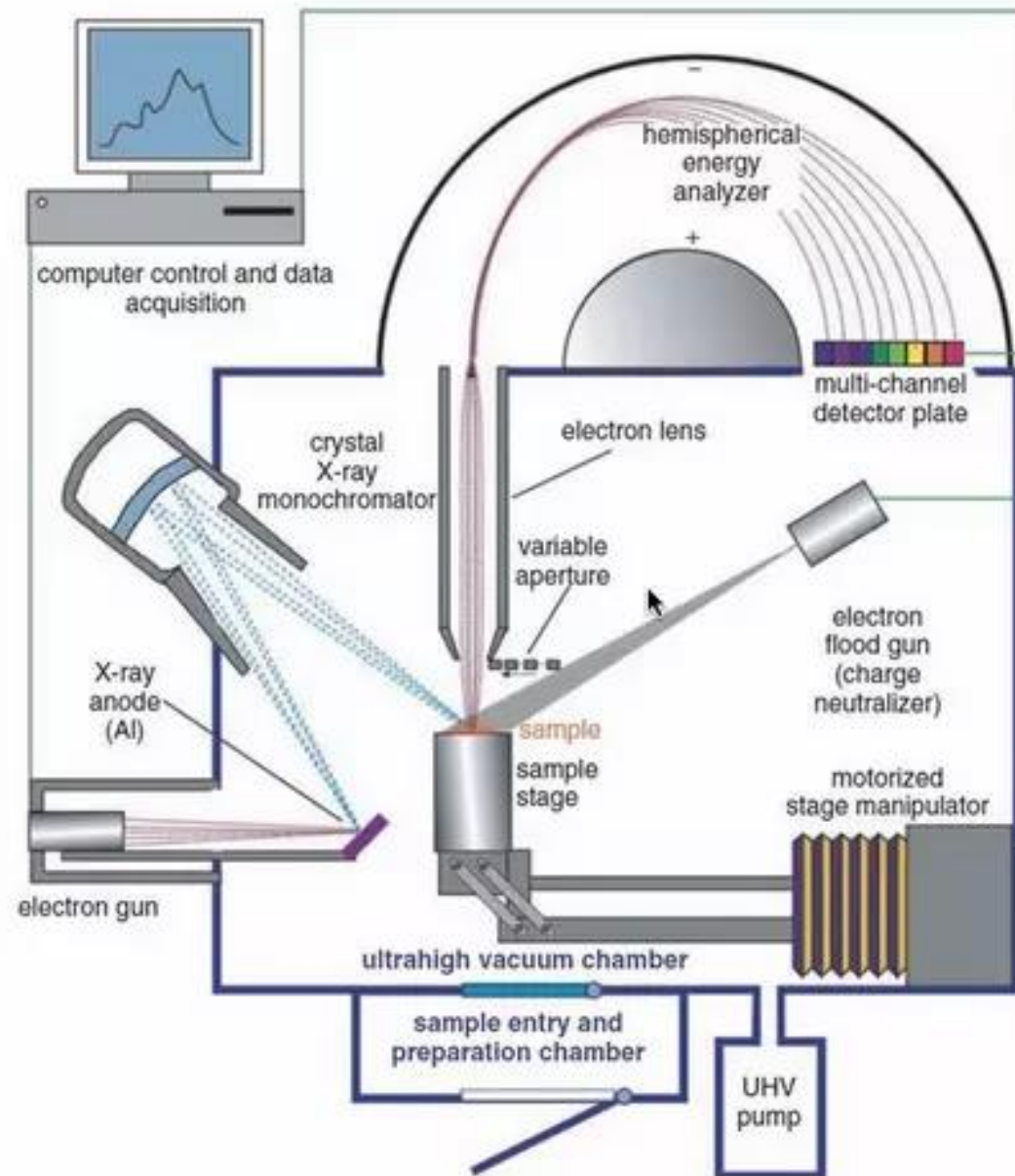
逆に、複数の波長を取り出す装置をポリクロメーター (英語版) と呼ぶ。

以下から構成される。

- 入口スリット
- コリメーター鏡
- 分散素子（回折格子またはプリズム）
- 集光鏡
- 出口スリット

# 補足

- X線ビームのサイズを大きくして、均一な組成のより大きなサンプルの効率的な分析をサポートすることができます。
- 一般的な分析深度が $1\sim 3\mu\text{m}$ のSEM/EDSとは対照的に、XPSは一般的な分析深度が5nm未満の表面分析手法であるため、超薄層や薄いマイクロスケールサンプルの特徴の組成分析に適しています。



# XPSの装置(複雑版)

- **超高真空システム**; 通常、動作条件は $<10^{-9}$ トル。これは、放出された光電子が比較的低いエネルギーを持ち、周囲の大気に容易に吸収されるためです。言い換えれば、光電子はチャンバー内のガス分子に容易に吸着されるため、サンプルと検出器の間の平均自由行程が比較的小さくなります。
- **X線源**;  $Mg\alpha$  X線の $Al K\alpha$ は、通常、サンプルを励起するために使用されます。モノクロメーターは、この固定エネルギーのX線のみがサンプルに衝突するのを許可するために使用されます。
- **電子エネルギー分析器**は、生成される光電子のエネルギーを区別するために使用されます。これは通常、同心円半球アナライザー(**CHA**)です。
- **Arイオン銃**は、a) 材料表面をスパッタリングして、材料表面の環境汚染物質(大気から吸着された不定炭素など)を「ほこり」で取り除くため、およびb) 材料表面の表面層全体の深さプロファイルを取得するために使用されます。
- 電子「**フラッドガン**」を使用した電荷中和機能を利用して、X線ビーム下の表面帯電を最小限に抑えます。

# XPSが何を教えてくれるか？

- 研究対象の材料の表面から貴重な定量的および化学状態情報を提供するため、最も広く使用されている表面分析技術
- XPSが提供する表面層または薄膜構造に関する情報は、ナノ材料、光起電、触媒、腐食、接着、電子デバイスおよびパッケージング、磁気媒体、ディスプレイ技術、表面処理、および薄膜コーティングなど、表面または薄膜組成が性能に重要な役割を果たす多くの産業および研究アプリケーションにとって重要です。



# 天然材料と工学材料の両方の特性評価に 広く使用

- 収着、触媒作用、REDOX、溶解・前処理などの表面媒介反応の研究
- 材料科学
- ポリマー
- 医療機器
- 薄膜とコーティング
- マイクロエレクトロニクスデバイス
- 医療および生物学的サンプル
- 地質材料(以下の参考文献を参照)

# XPSの利点

- 材料の非破壊分析
- HとHeを除くすべての元素を検出する能力
- 結合エネルギーの小さなシフトを測定( $\sim 0.1$  eV)して、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることができます。これらのデータは、特定の元素のXPSスペクトルの微細構造を明らかにするために、限られたエネルギー範囲でスペクトルを収集することによって得られます。
- 数原子層の厚さ( $\sim 10$  nm)の材料表面の組成を決定するための表面感度分析。
- 表面の汚染物質は、通常、イオン(Ar)ビームスパッタリング法を使用して簡単に除去できます。
- 半定量的分析は、 $\pm 10\%$ の原子濃度で行うことができます。
- 材料表面のnmスケールでの化学層序を示すために、深さプロファイルを取得できます。
- サンプル調製はほとんどまたはまったく必要ありません。
- X線ビームは、電子ビーム法と比較して比較的少ない帯電効果を生成します。電子フラッドガンを使用した電荷補償方法で、充電を簡単に行うことができます。
- 最新のXPS機器の中には、イメージング機能を備えているものがあります。
- 成熟したXPSデータベースは、元素とその化学状態を迅速に特定するために存在します。

# XPSの制限

- XPSは超高真空チャンバー( $<10^{-9}$ Torr)であり、一部のサンプルはUHV条件下で安定していないか、揮発します。
- X線ビームは、電子ビームと同じように集束することはできません。そのため、分析された表面積は大幅に大きくなります。通常、分析される領域は、mm x mmまたはせいぜい数十ミクロンまたは数百ミクロンであり、これらの領域で平均化された信号を生成します。
- (最新のXPS機器には「スモールスポット」機能がある場合がありますが、これはビームサイズを物理的に小さくすることでカウントレートを下げることで実現できます。スモールスポットXPSは、シンクロトロン光源で生成されたX線を介して行うことができます。)
- 電荷補償はしばしば効果的ですが、サンプルによっては、解析の品質を損なう深刻な電荷問題が発生する場合があります。
- 表面に敏感な方法として、XPSはバルク材料の基板を同定するための適切な方法ではありません。

# 結論

- **XPS**は、表面分析の強力なツールであり、研究や産業で広く利用