

硬X線光電子分光法における データベースの開発 ー施設間連携による取り組みー

公益財団法人 高輝度光科学研究センター(JASRI)

安野 聡

あいちシンクロtron光センター: 池野 成裕、上原 康、渡辺 義夫

名古屋大学シンクロtron光研究センター: 陰地 宏

高輝度光科学研究センター: 廣沢 一郎

Outline



- 光ビームプラットフォーム
- 硬X線光電子分光法の特徴
- 硬X線光電子分光法の課題と目標
- 実験方法
- 取り組み結果
 - ・チャージアップ対策
 - ・相対感度係数
- まとめ

光ビームプラットフォーム

光ビームプラットフォーム

活動方針

① 放射光の高度利用の推進

複数施設を活用した高度な課題解決のコーディネーションとその技術蓄積施設間のデータ較正と標準スペクトルDB構築による標準化を推進

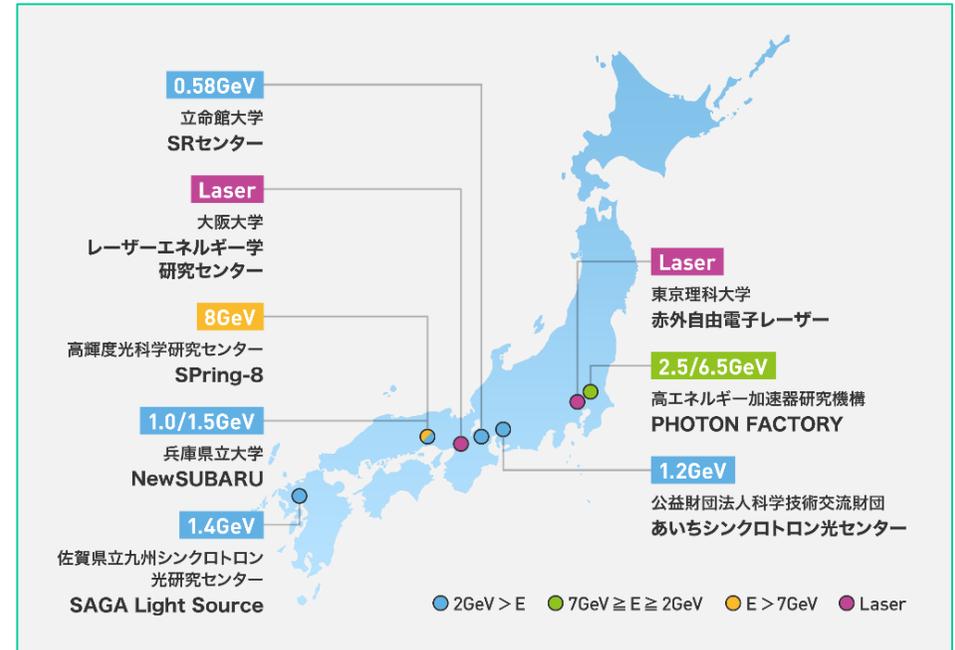
② 地域発課題の展開

地域発の課題をプラットフォームに展開して高度支援することで課題を解決フィードバックや他地域への波及を通して地域の活性化にも貢献

③ 人材育成

レーザーと放射光の融合領域をカバーする次世代を担う人材を育成大学の豊富な人材を活用して新技術の普及に取り組むエキスパートを養成

- ・硬X線 XAFS Gr.
- ・硬X線光電子分光(HAXPES)Gr.
- ・軟X線XAFS Gr.
- ・小角散乱 Gr.



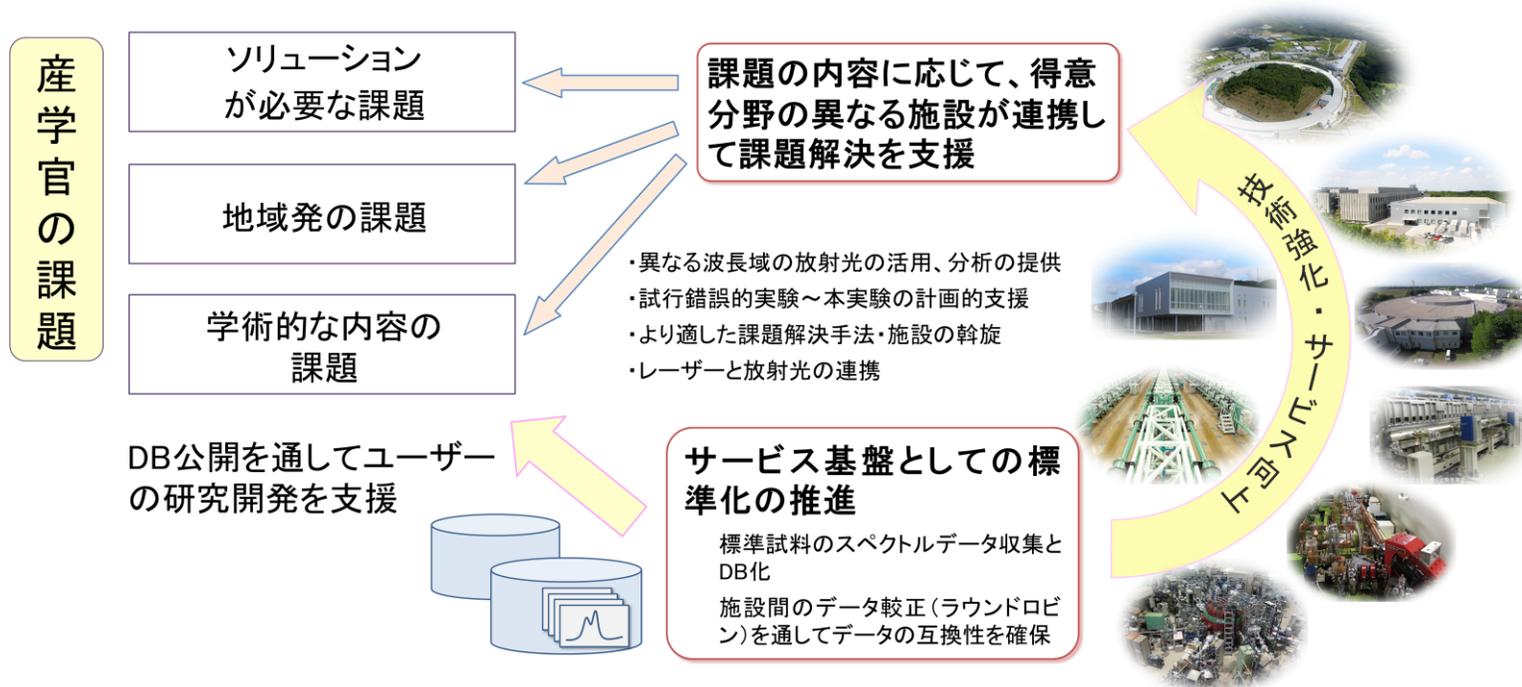
各サブグループによりラウンドロビン
実験、データベース開発、標準化など
の取り組みを実施

光ビームプラットフォーム

施設連携、地域発課題の展開

連携を活かし、複数の施設の活用による課題解決を推進

事例蓄積を通してソリューションのノウハウや技術を高度化



放射光施設 AichiSR & SPring-8



あいちシンクロトロン
光センター



AichiSR

愛知県瀬戸市
2013年 供用開始
周長:72 m
電子エネルギー:1.2 GeV



SPring-8
(スプリングエイト)



兵庫県佐用町
播磨科学公園都市
1997年 供用開始
周長:1436 m
電子エネルギー:8 GeV

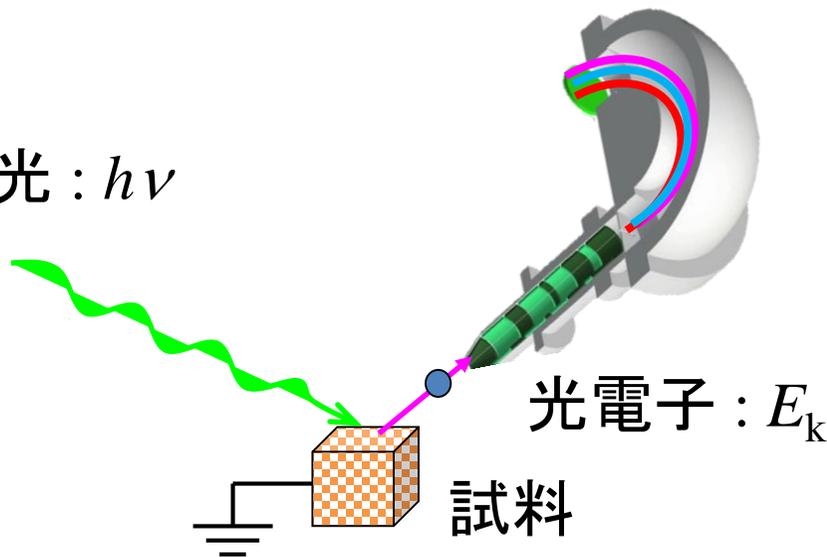
物質・材料科学、生命科学、宇宙・惑星科学、考古学、科学鑑定など幅広い分野で利用されている

硬X線光電子分光法(HAXPES)の特徴

硬X線光電子分光(HAXPES)とは?

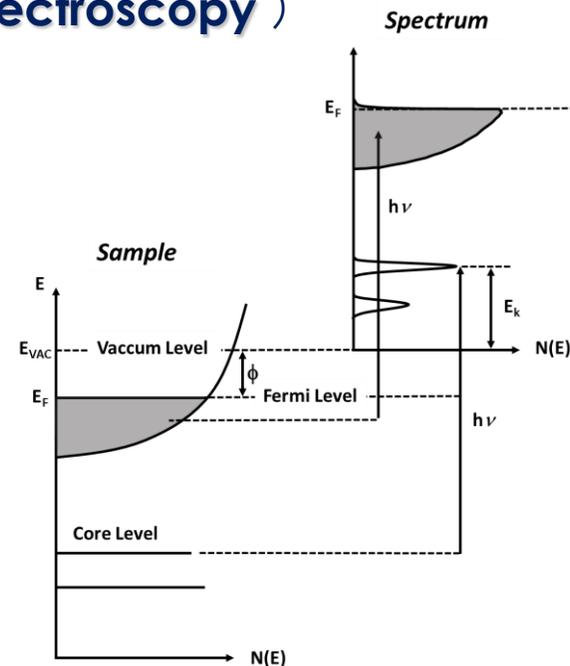
(Hard X-ray PhotoEmission Spectroscopy)

励起光: $h\nu$



$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_s$$

E_B : 電子の束縛エネルギー



元素の同定、状態分析、定量分析など

従来の光電子分光 (photoemission spectroscopy: PES):

紫外光~軟X線 (数eV~1.5 keV)

硬X線光電子分光 (Hard X-ray photoemission spectroscopy: HAXPES):

硬X線 (数 keV~十数 keV)

HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(1): 検出深度が深い

ラボに比べてX線励起エネルギー大
(6~14 keV)

光電子の運動エネルギー大
($\because E_k = h\nu - E_B - \Phi_s$)

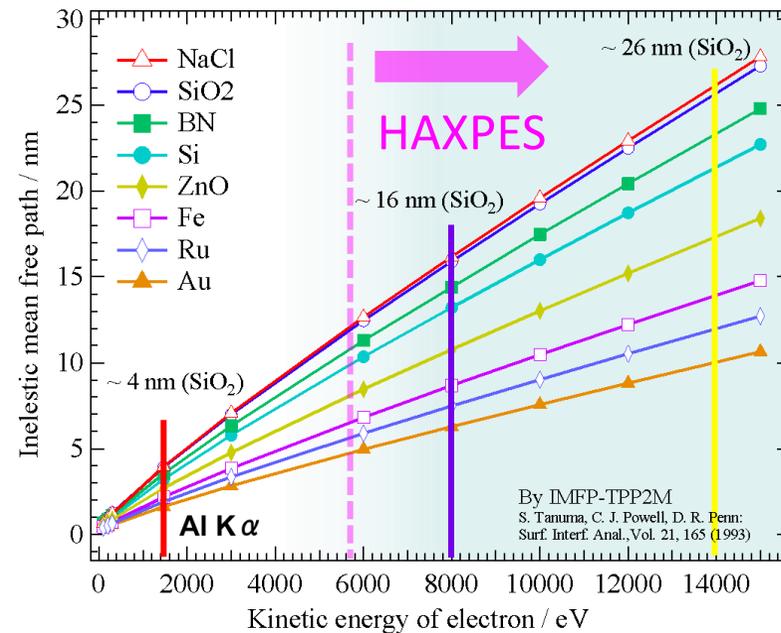
試料内における
光電子の非弾性散乱の影響小
非弾性平均自由行程(IMFP)大

検出深度大(ラボの数倍) → 試料深部や埋もれた界面を非破壊で分析できる

Conventional XPS

Large Probing depth

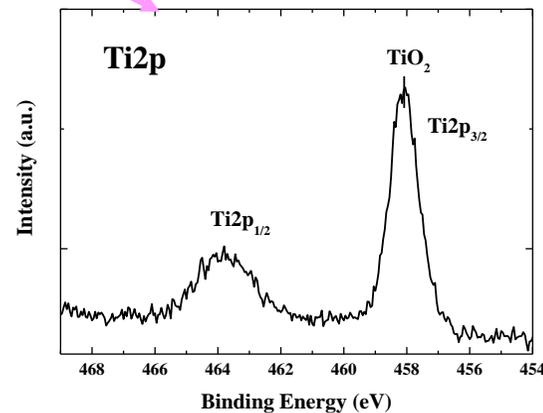
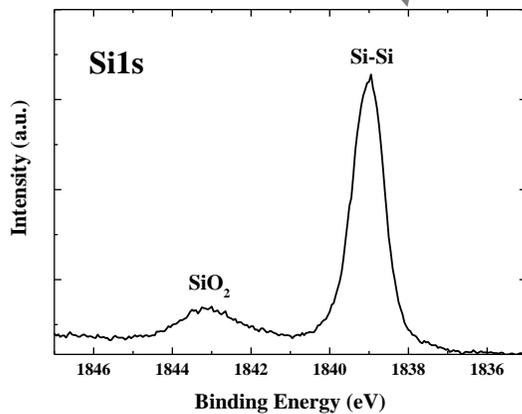
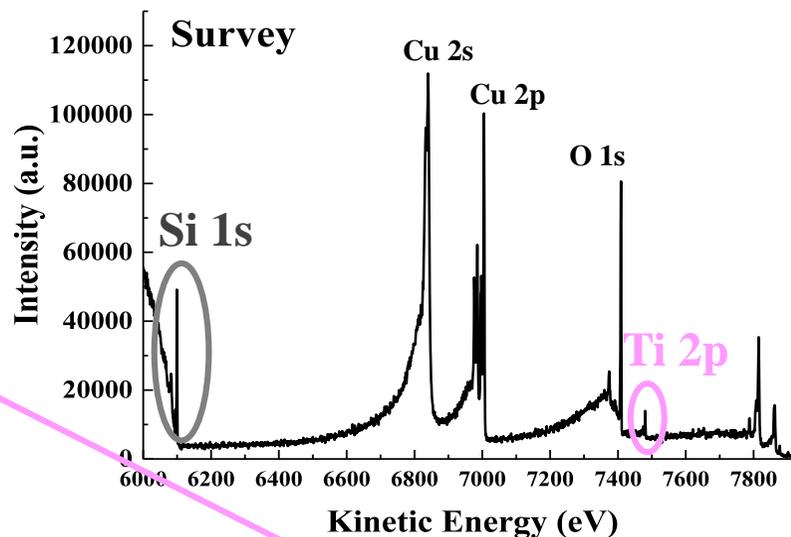
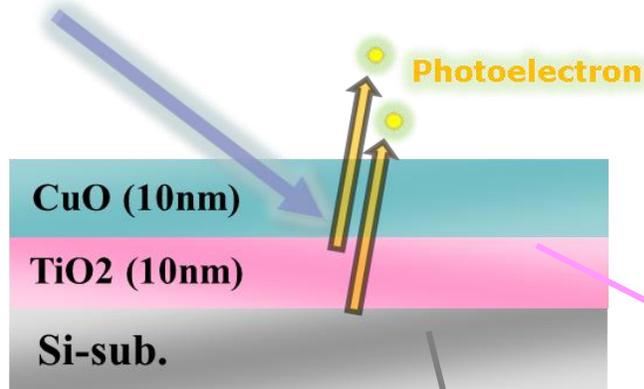
HAXPES



HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(1): 検出深度が深い

$h\nu(7.94\text{keV})$



試料界面(深部)の情報(結合状態)を非破壊で検出できる。

HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(2)：測定可能なピークが多い

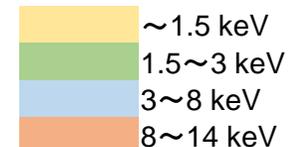
ラボXPS

- 1.5 keV以下ではピークが密集
→他のピークと重畳しやすい
- s軌道以外はピーク分裂で解析困難

HAXPES

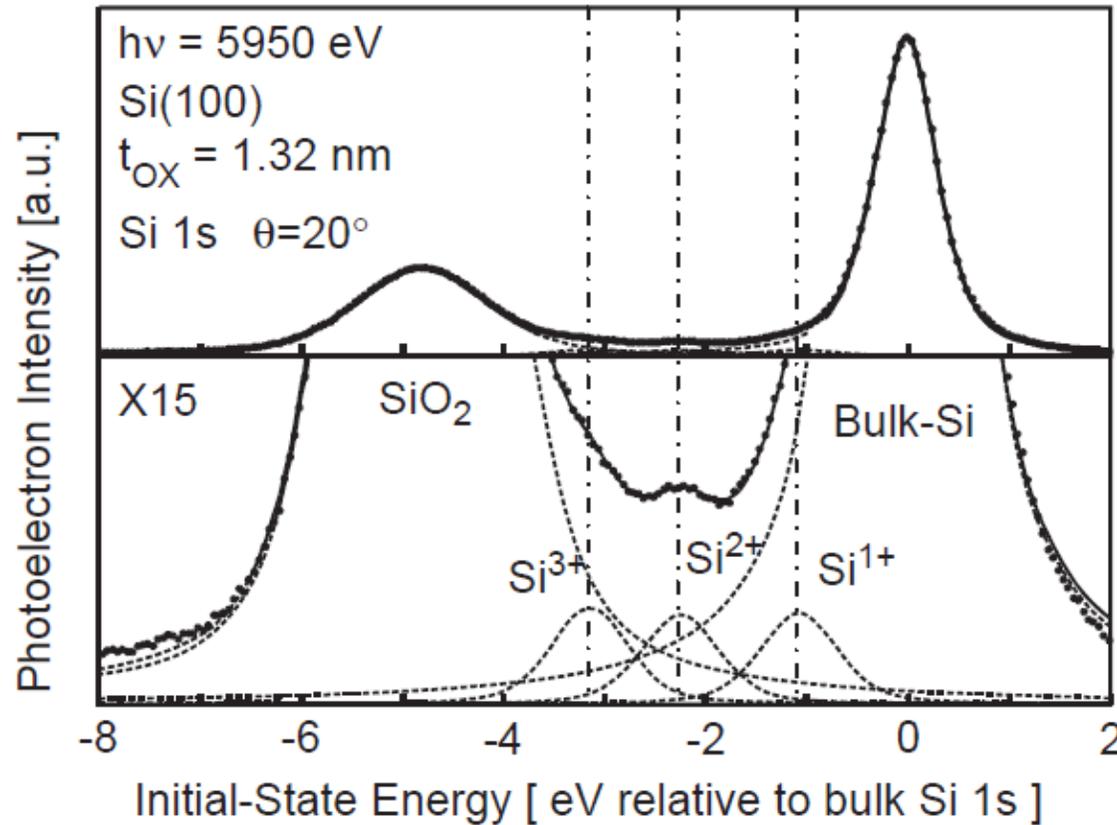
- 共存元素の内殻やオージェ, プラズモンロス等のピークの重畳を回避しやすい
- ピーク分裂がなく解析が容易な深い1s準位が使える (Al 1s: 1.65 keV, Si 1s: 1.84 keV)

Element	1s	2s	2p1/2	2p3/2	3s	3p1/2	3p3/2
1 H	14						
2 He	25						
3 Li	55						
4 Be	112						
5 B	188						
6 C	284						
7 N	410	37					
8 O	543	42					
9 F	697						
10 Ne	870	49	22	22			
11 Na	1071	64	31	31			
12 Mg	1303	89	50	50			
13 Al	1560	118	73	73			
14 Si	1839	150	100	99			
15 P	2146	189	136	135			
16 S	2472	231	164	163			
17 Cl	2822	270	202	200			
18 Ar	3206	326	251	248	29	16	16
19 K	3608	379	297	295	35	18	18
20 Ca	4039	438	350	346	44	25	25
21 Sc	4492	498	404	399	51	28	28
22 Ti	4966	561	460	454	59	33	33
23 V	5465	627	520	512	66	37	37
24 Cr	5989	696	584	574	74	42	42
25 Mn	6539	769	650	639	82	47	47
26 Fe	7112	845	720	707	91	53	53
27 Co	7709	925	793	778	101	59	60
28 Ni	8333	1009	870	853	111	68	66
29 Cu	8979	1097	952	933	123	77	75
30 Zn	9659	1196	1045	1022	140	91	89
31 Ga	10367	1299	1143	1116	160	104	100
32 Ge	11103	1415	1248	1217	180	125	121
33 As	11867	1527	1359	1324	205	146	141
34 Se	12658	1652	1474	1434	230	167	161
35 Br	13474	1782	1596	1550	257	189	182
36 Kr	14326	1921	1731	1678	293	222	214
37 Rb	15200	2065	1864	1804	327	249	239
38 Sr	16105	2216	2007	1940	359	280	270
39 Y	17038	2373	2156	2080	392	311	299
40 Zr	17998	2532	2307	2223	430	344	330
41 Nb	18986	2698	2465	2371	467	376	361
42 Mo	20000	2866	2625	2520	506	412	394
43 Tc	21044	3043	2793	2677	544	448	418
44 Ru	22117	3224	2967	2838	586	484	461
45 Rh	23220	3412	3146	3004	628	521	497
46 Pd	24350	3604	3330	3173	672	560	532



HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(2)：測定可能なピークが多い



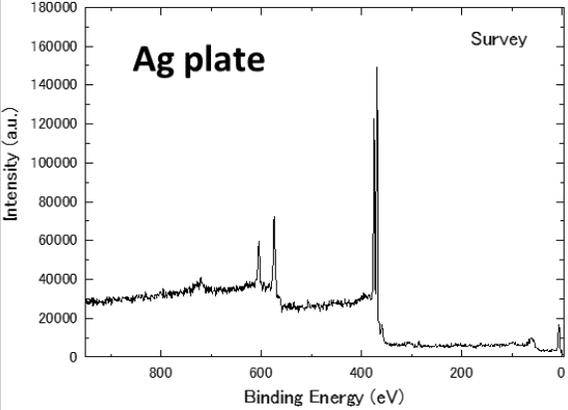
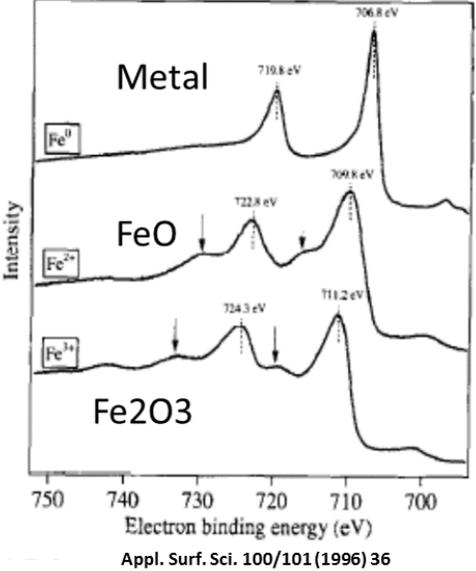
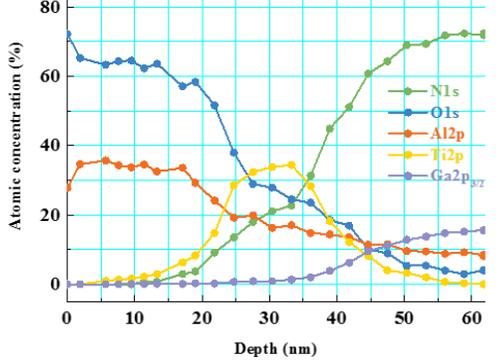
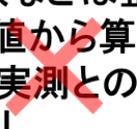
K. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 547 (2005) 98

Spin-orbit splitting によるピークの分裂がない準位を選択することで、解析が比較的容易になる場合がある。

HAXPESの課題と目標

HAXPESの課題

HAXPESのさらなる普及、利用促進のためには実用的な分析技術の確立が必要
 →イメージしやすいのはラボのXPS

	定性分析	状態分析	定量分析										
XPS	 <p>Ag plate Survey</p>	 <p>Metal Fe^{0} 719.8 eV, 706.8 eV FeO Fe^{2+} 722.8 eV, 709.8 eV Fe₂O₃ Fe^{3+} 724.3 eV, 711.2 eV</p> <p>Electron binding energy (eV) Appl. Surf. Sci. 100/101(1996) 36</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>元素組成 (at.%)</th> <th>A</th> <th>B</th> <th>C</th> <th>D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>24.5</td> <td>20.0</td> <td>5.5</td> <td>50.0</td> </tr> </tbody> </table>  <p>Atomic concentration (%) vs Depth (nm)</p>	元素組成 (at.%)	A	B	C	D		24.5	20.0	5.5	50.0
元素組成 (at.%)	A	B	C	D									
	24.5	20.0	5.5	50.0									
HAXPES	<p>評価可能</p> 	<p>評価可能</p> <p>但し、深い準位(Si1sなど)のデータベースは充実していない。</p> 	<p>相対感度係数などは整備されていない。理論値から算出することは可能だが、実測との比較データ等は報告無し。</p> 										

HAXPESの課題

- 基礎的なデータが少ない(特に深い準位)
- 定量のためのデータが無い(相対感度係数)
- 光電子の検出深さ(有効減衰長さ)
- チャージアップ対策
- エネルギー軸の較正(確認)方法
- リコイル効果
- 強度のリニアリティ
- 透過関数 $\sim E_{\text{kin}}^{-1}$

HAXPESグループの取り組み(目標)

・硬X線光電子分光法における各種データの収集と相互比較 (SPring-8 と AichiSR)

1st step: 相対感度係数データベース(組成定量)



現状ではほとんどデータが無い(無いものは作るしかない)

2016年～実施中

チャージアップ対策、サンプリング方法

2nd step: 分析深さ(光電子の有効減衰長さ)



TPP-2Mで推測(実測値との比較はしておきたい)

2019年度より開始予定

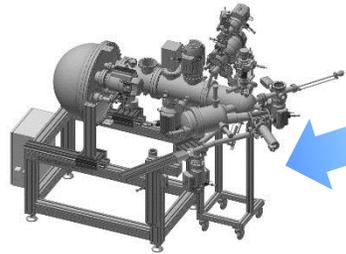
3rd step: スペクトルデータベース

データ開示方法の検討

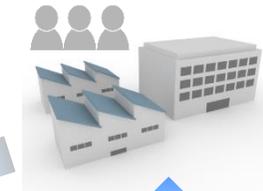
データ形式、メタデータの検討

期待される成果

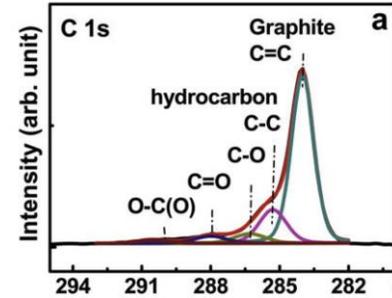
硬X線光電子分光法



ユーザー

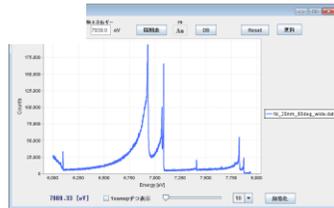


データ解析
結果の解釈



元素A ○%
元素B ×%
元素C △%

データ取得



解析技術の向上、迅速化

研究開発へフィードバック
日本の科学技術、産業界の進展に貢献する

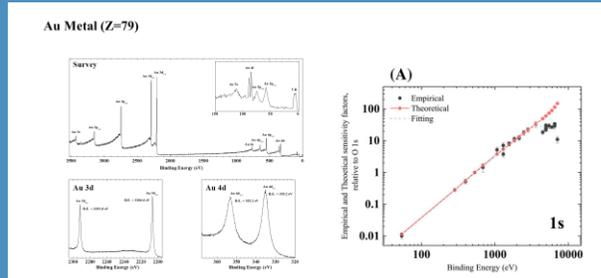


TABLE 1 Experimentally based relative sensitivity factors (relative to O1s = 1)

Element	1s	2s	2p _{1/2}	Element	2s	2p _{1/2}	3d _{5/2}
Li	0.01			Cu	5.9	3.2	
C	0.80			Zn	6.5	3.8	
N	0.57			Ga	7.1	4.5	0.038
O	1.0			Ge	7.8	5.3	
F	1.6			As	8.5	6.2	0.080
Na	3.9	0.25	0.005	Se	9.3	7.2	0.11
Mg	5.7	0.36	0.012	Sr	12.8	12.8	0.31
Al	8.1	0.51	0.027	Zr	14.8	14.3	0.44
Si	11.1	0.68	0.052	Mo	17.0	20.7	0.58
P	14.9	0.85	0.078	Ru	19.3	25.8	0.72
S	19.7	1.1	0.12	Pd	21.9	31.9	0.89
Cl	25.4	1.2	0.17	Cd	24.4	39.1	1.0
K	30.1	1.8	0.36	In	26.1	43.2	1.0
Sc	26.9	2.5	0.66	Sb	27.7	47.7	1.0
Ti	25.6	2.8	0.84	Sn	29.3	52.4	1.0
V	24.4	3.2	1.0	Hf			18.1
Cr	23.3	3.6	1.3	Ta			21.1
Mn	22.3	4.0	1.6	W			25.4
Fe	21.3	4.5	1.9	Ir			42.7
Co	4.9	2.3	2.7	Pb			100.2
Ni	5.4	2.7					

データベース

- ・スペクトルデータ
- ・結合エネルギー
- ・相対感度係数

放射光技術の普及、利用促進

使いやすい技術のイメージ構築
放射光利用の壁を下げる、無くす
研究開発ツールとして定着化
放射光ユーザーの拡大

広く長く使用してもらえらるデータベース

XPSでは40年近く前の海外のデータが今も使用されている
日本発の長く使ってもらえらる標準的なデータベースを目指す



実験方法

HAXPES装置

測定試料

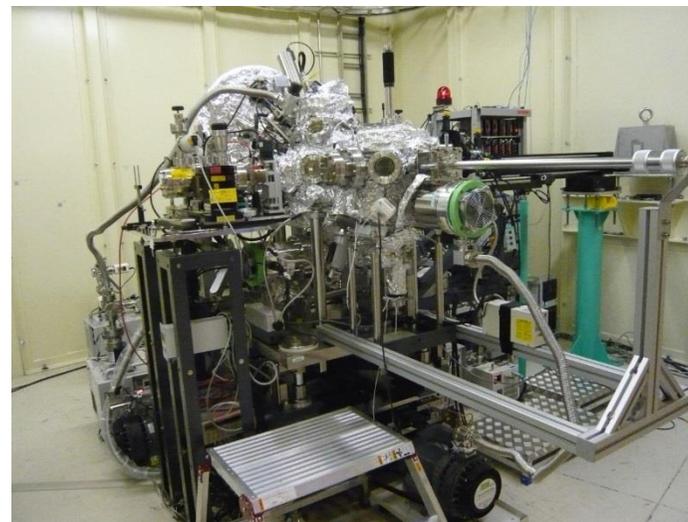
HAXPES装置

SPECS PHOIBOS (Aichi SR BL6N1)



- $h\nu$ (3.0 keV) with Si double crystal monochromator
- Horizontal/vertical focusing mirror
- Analyzer: PHOIBOS 150CCD
- Slit size: 7 mm \times 25 mm curved
- Temperature: RT
- Pass energy: 20 eV
- Incident angle: 55°
- Take off angle : 90°

Scienta R4000-10keV (SPring-8 BL46XU)

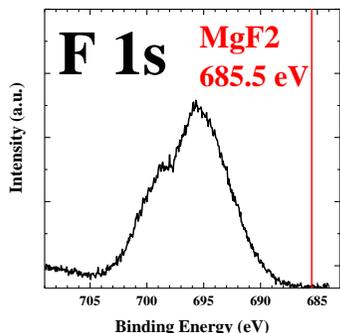


- $h\nu$ (5.9, 7.9, 9.9 keV) with Si double crystal and Si channel cut monochromator
- Analyzer: R4000-10keV
- Slit size: 0.5 mm \times 25 mm curved
- Temperature: RT
- Pass energy: 200 eV
- Incident angle : 10°
- Take off angle : 80°

測定試料

・フッ化物

ラボXPSでは $S_{F1s}=1$ として、フッ化物による実測データが使用されている。



チャージアップ
毒性が強い
入手難しい

Table 2. Data base for strong line sensitivity factors

Line	Element	Compound	X-rays		Line	Element	Compound		
			Mg	Al					
1s	Li	LIF	0.023	0.022 ⁵	2p _{3/2}	Ca	CaF ₂		
			0.017	0.019 ^B					
	Be	BeF ₂		0.040 ^B				Sc	CaCO ₃
	B	NaBF ₄	0.103 ^m	0.14 ⁵					
		KBF ₄	(K) ^d 0.136 ¹⁴	0.24 ⁵					
		(CF ₂) _n	0.24	0.24 ^B					
	C	(NH ₄) ₃ AlF ₆	0.40	0.42					
	N	(NH ₄) ₃ InF ₆		0.49					
		KNO ₃	0.50						
		KSCN	0.43 ¹⁴						

C.D.Wagner et al., Surf. Interface Anal. 3, 211 (1981)

・合金

チャージアップは問題ないが、表面が酸化され、感度係数算出の元となる組成が不明瞭

・酸化物

様々な元素で酸化物が存在し、扱いや入手が比較的容易

チャージアップは対策の検討の必要はある。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A															
	L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
	A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

取り組み結果 チャージアップ対策

チャージアップ対策

入手しやすいのは酸化物粉末状試料

⇒チャージアップが起こりやすい

混合材

		
グラファイト	カーボンブラック	コロイダル グラファイト

- ・グラファイト粉末 ($\sim 200 \mu\text{m}$)/カーボンテープ
- ・カーボンブラック ($\sim 50 \text{nm}$)/カーボンテープ
- ・コロイダルグラファイト (水溶性)/アルミ箔

試料保持材

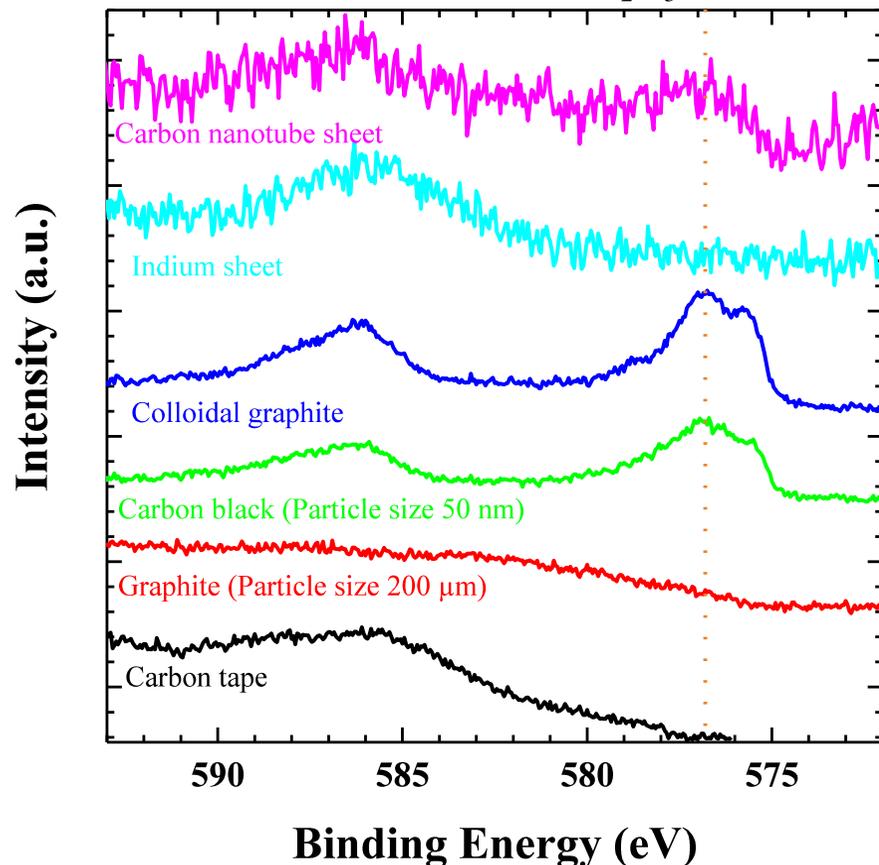
		
カーボンテープ	Inシート	カーボン ナノチューブ

チャージアップ対策

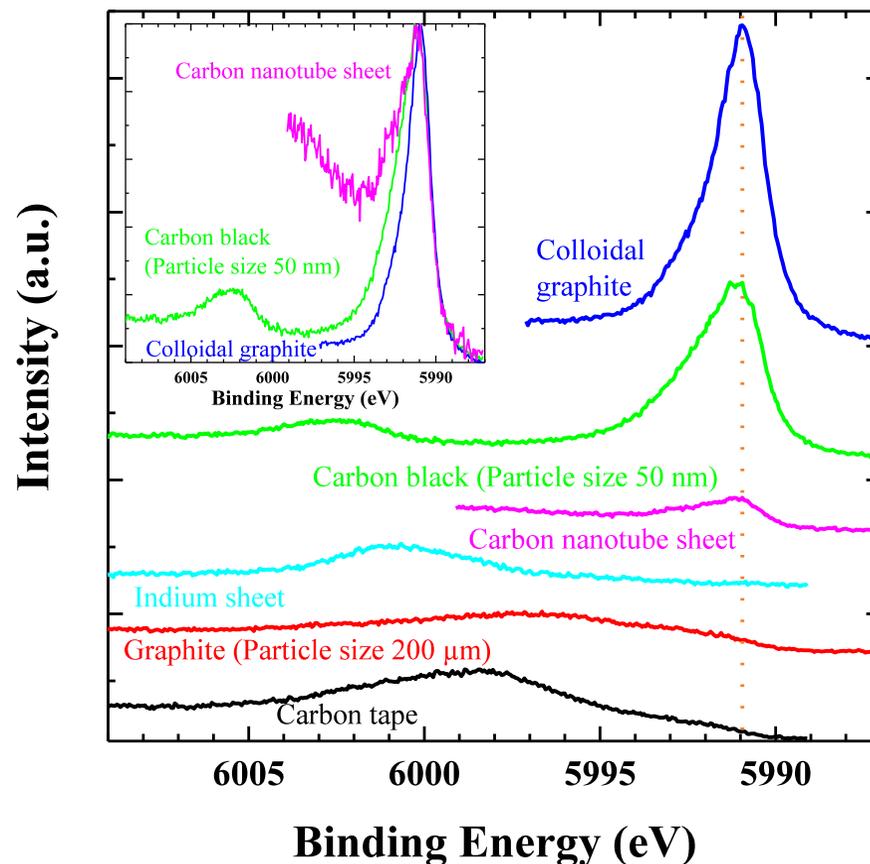
Cr_2O_3 powder

$\text{Cr}2p_{3/2}$

$\text{Cr}_2\text{O}_3:576.8\text{eV}^{[2]}$



$\text{Cr}1s$



カーボンブラック、コロイダルグラファイト、
カーボンナノチューブ保持材で効果を確認。

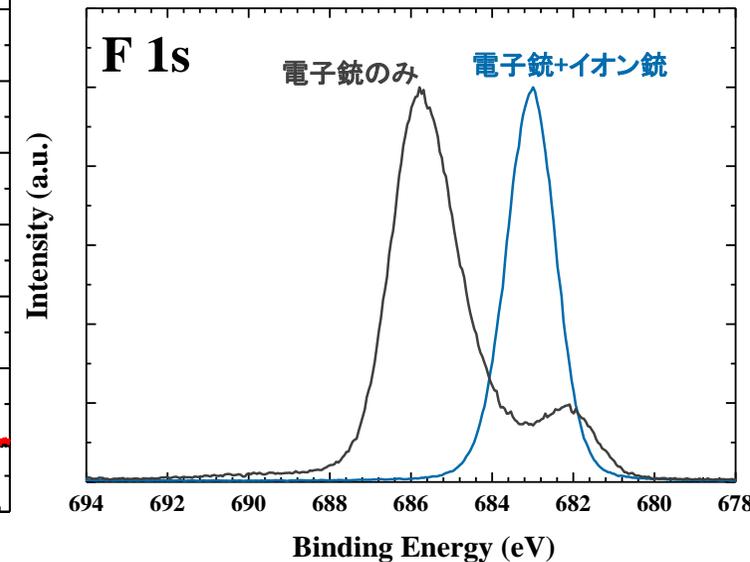
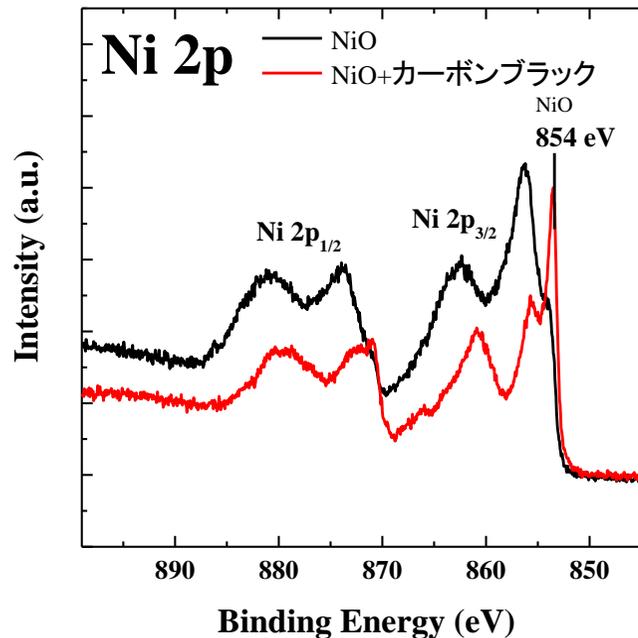
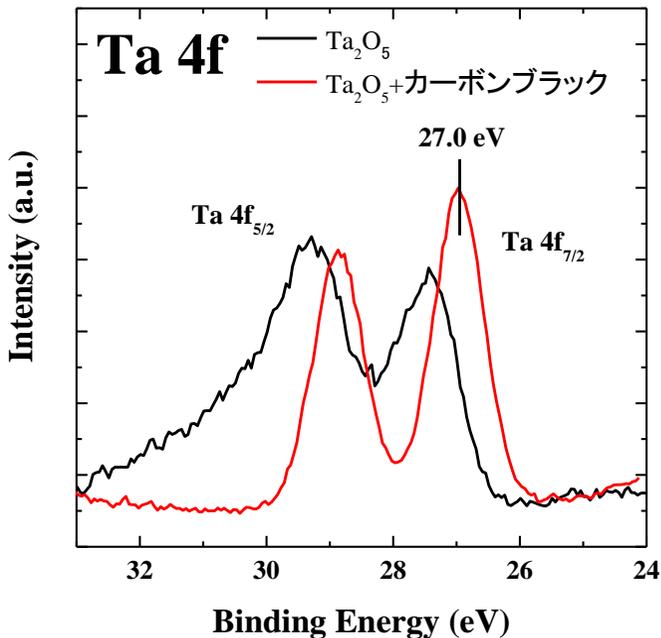
⇒ 基本的にはカーボンブラックを使用

チャージアップ対策

Ta₂O₅ powder

NiO powder

LiF substrate



カーボンブラックや中和処理(電子+イオン)により、ピーク値やピーク形状が改善

取り組み結果 相対感度係数

相対感度係数

光電子分光法の特徴

定性分析

状態分析

~~定量分析~~

硬X線領域における相対感度係数が整備されていないため、HAXPESでは組成の定量評価が実施できない。 (但し、イオン化断面積の計算値はいろいろある)

定量分析を行うためには

- ・実測値を使用する。
- ・計算値を使用する。
- ・都度標準試料を測定する。

まずは実測値を求めて計算値と比較

相対感度係数

化合物を使用した相対感度係数 (よく使用されているのは $S_{F1s} = 1$)

Number of photoelectrons

$$I = nFTDA \Delta\Omega (d\sigma / d\Omega) \lambda,$$

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_a / T_a D_a A_a (d\sigma / d\Omega)_a \lambda_a}{I_b / T_b D_b A_b (d\sigma / d\Omega)_b \lambda_b},$$

ここで $S = TDA (d\sigma / d\Omega) \lambda,$

感度係数

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_a / S_a}{I_b / S_b} \quad \frac{I_a}{I_b} = \frac{n_a S_a}{n_b S_b}$$

I : 光電子強度(数/sec)

n : 原子密度(atoms/cm³)

F : X線光子のフラックス数(光子数/m² sec)

$d\sigma/d\Omega$: 微分光イオン化断面積(m²)

A : 光電子が発生する試料上の面積(m²)

T : 透過関数

D : 検出効率

λ : 平均自由行程(m)

Element a, b

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{T_a D_a A_a (d\sigma / d\Omega)_a \lambda_a}{T_b D_b A_b (d\sigma / d\Omega)_b \lambda_b}$$

相対感度係数(S_a/S_b)は1つの物質中の異なる2つの元素(元素 a, b)の光電子強度(I_a, I_b)の比から定義できる。

Compound A Compound B

$$\frac{\sigma_a^A \lambda_a^A}{\sigma_b^A \lambda_b^A} \cong \frac{\sigma_a^B \lambda_a^B}{\sigma_b^B \lambda_b^B} \cong const.$$

2つの元素の強度比は物質に大きく依存しない。

光電子の運動エネルギーの選択範囲の広い($\therefore \lambda$ の範囲も広い)HAXPESで使用しやすい(そもそも λ の異なるピークで定量する事に意味があるのか?という問題はありますが)

相対感度係数

Measurements for Standard samples for RSFs

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A															
		L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
		A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Measured

$$S_a = \frac{I_a / n_a}{I_{O1s} / n_{O1s}}$$

O1s is the standard core level. ($S_{O1s}=1$)

酸化物の準備が困難な元素は、
LiF, SiC, GaN, AlF₃, NaCl, GaP, ZnS,
KCl, GaAs, ZnSe, InSbなどを使用

相对感度係数

計算値

Differential photoionization cross section for linearly polarized photons

$$d\sigma / d\Omega = \frac{\sigma}{4\pi} \left[\left(1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \varphi \right) \right],$$

Theoretical RSF

$$\frac{S}{S_{O1s}} = \frac{(d\sigma / d\Omega) \lambda}{(d\sigma / d\Omega)_{O1s} \lambda_{O1s}} \left(\frac{E_{kin}}{E_{kin O1s}} \right)^{-1}$$

- **TDA(Spectrometer function) varies with E^{-1}**
- **λ calculated by IMFP TPP-2M**

References

- J. H. Scofield, Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 KeV Lawrence Livermore Lab. Rept. 1973, UCRL-51326.
- M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, Atomic Data and Nuclear Data Tables 77, 97-159 (2001)
- S.Tanuma et al, Surf. Interf. Anal., 43, 689 (2012)

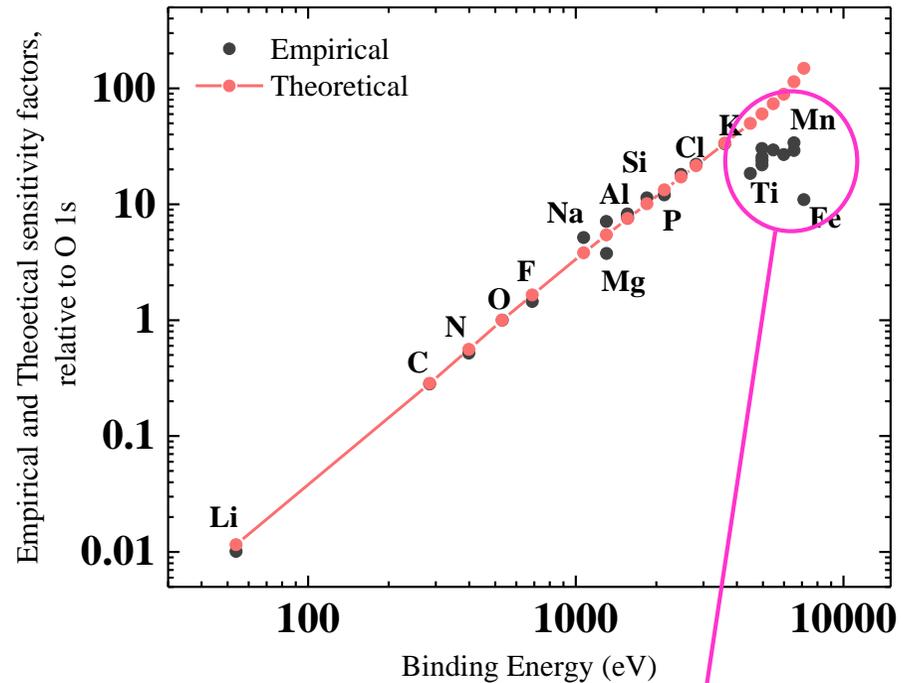
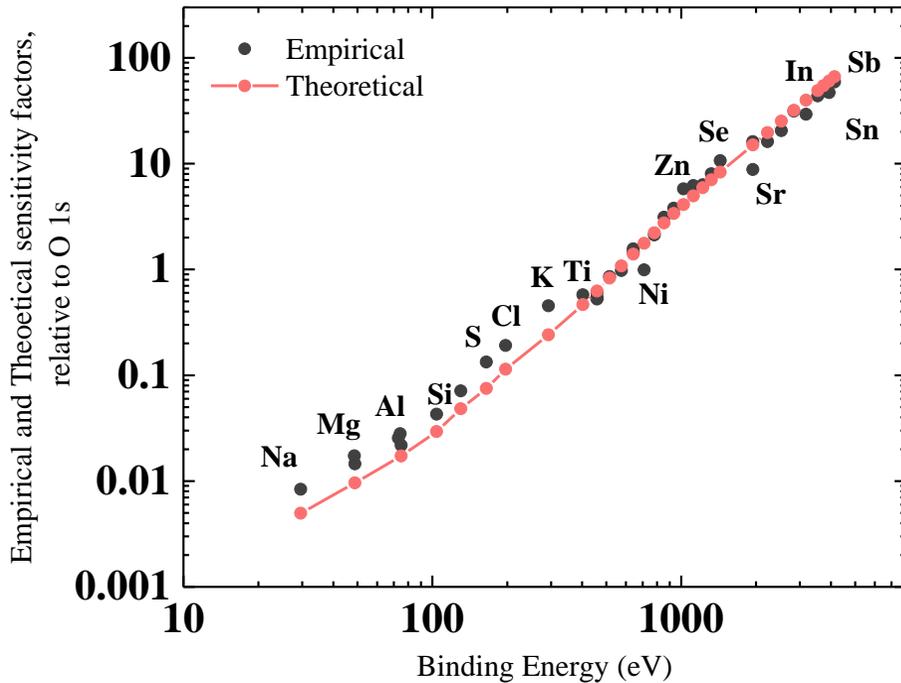
相対感度係数

SPring-8 BL46XU (8 keV)

実験値と計算値の比較

$2p_{3/2}$

$1s$

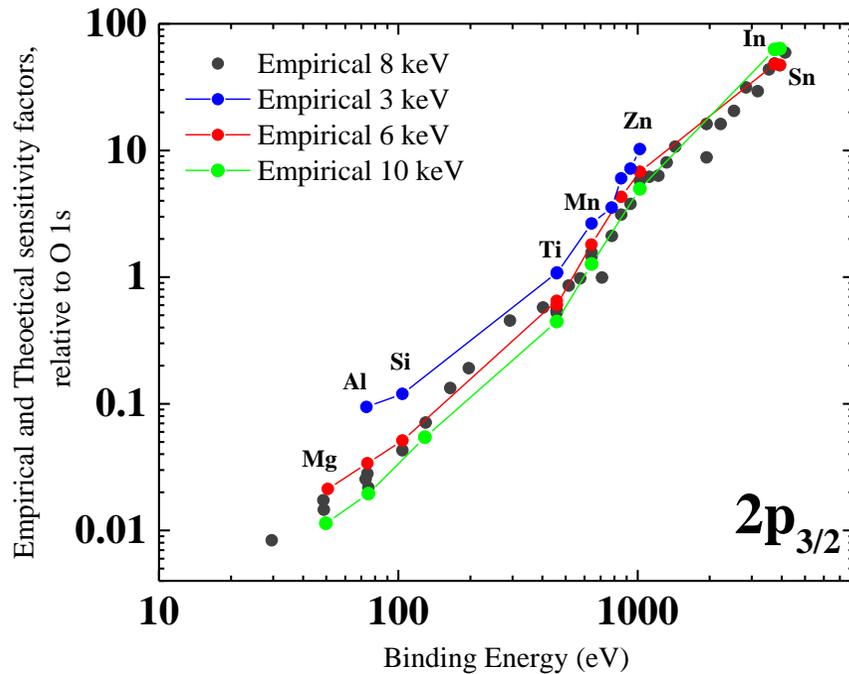


- ・コンタミの影響?(λ が小さい)
- ・計算値の λ の見積りがずれている?

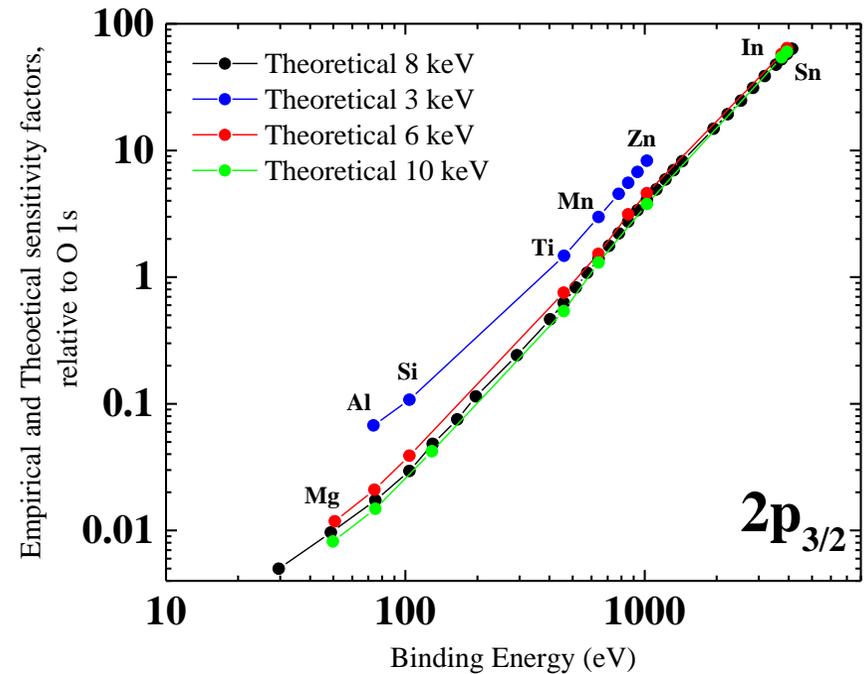
相対感度係数

AichiSR BL6N1 (3 keV)、SPring-8 BL46XU (6, 8, 10 keV)
実験値と計算値の比較

Empirical sensitivity factors

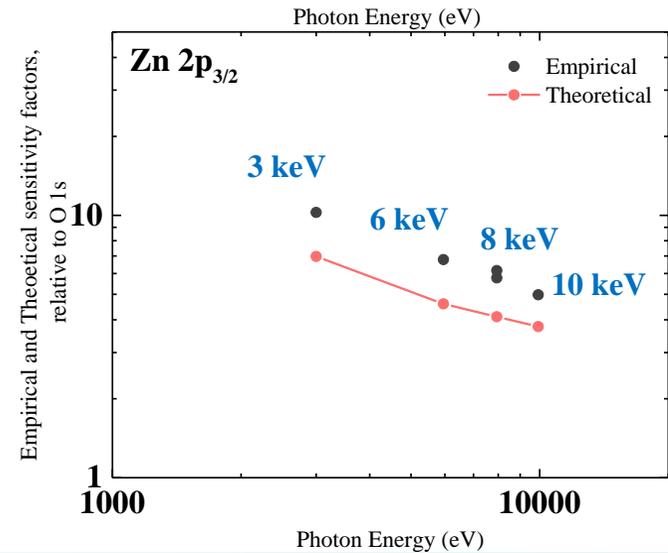
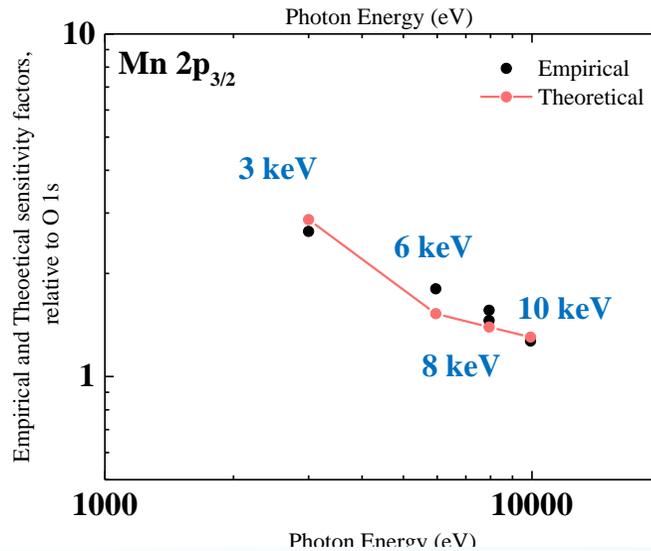
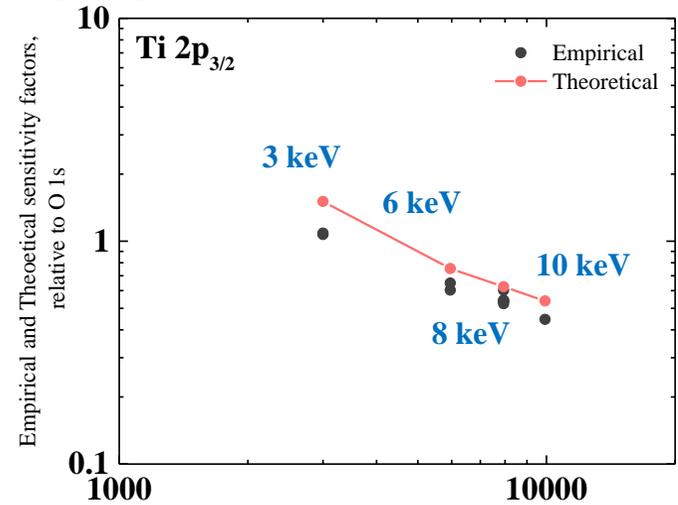
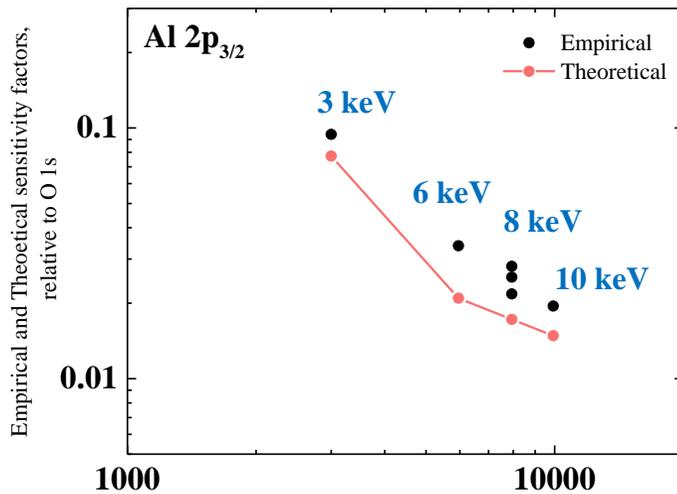


Theoretical sensitivity factors



X線エネルギーに依存した実験値と計算値の傾向は概ね一致している。

相対感度係数



各準位毎の実験値と計算値の傾向はばらばら。
 X線エネルギーと準位から相対感度係数を求めるための計算方法や指標が必要か？

まとめ

- ・HAXPESは深部を非破壊で分析できる有用な手法であるが、基礎データの不足など実用化に向け多くの課題がある。
- ・光ビームプラットフォーム HAXPES Gr.では相対感度係数や有効減衰長さを中心としたデータベース開発を開始した。
- ・相対感度係数は実測値と計算値に一定の相関性が認められる。一方でエネルギー可変の放射光の特徴を活かすためにはX線エネルギーと準位から相対感度係数を算出できるような計算方法を確立する必要がある。