

# 硬X線光電子分光法(HAXPES) 測定技術の特徴と活用事例の紹介

JASRI  
産業利用・産学連携推進室  
安野

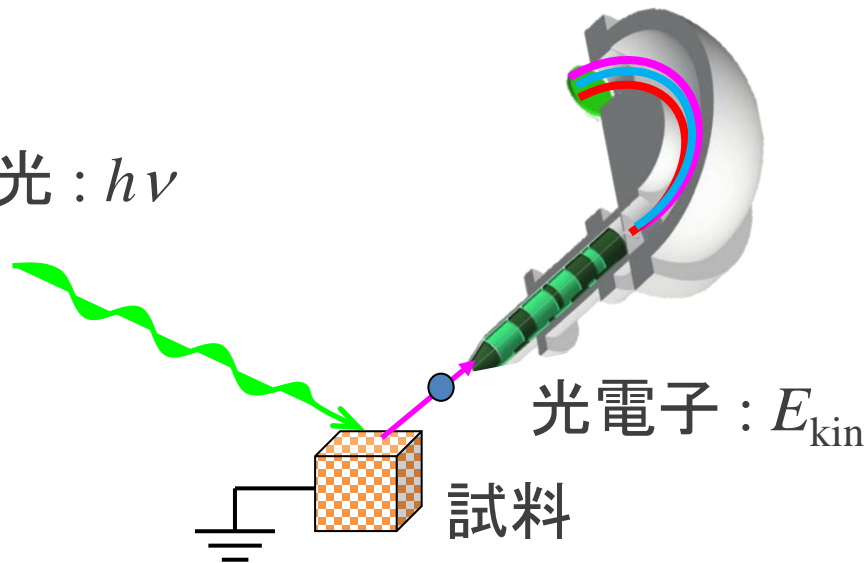
# Outline

- X線光電子分光法
- HAXPESの特徴
- HAXPESの活用事例
  - Ni/SiC 界面反応層の分析
  - バンドアライメント評価
  - トランジスタのポテンシャル分布評価
  - リチウムイオン電池の表面被膜の分析
- HAXPESの利用が可能なビームラインについて
- まとめ

# X線光電子分光法

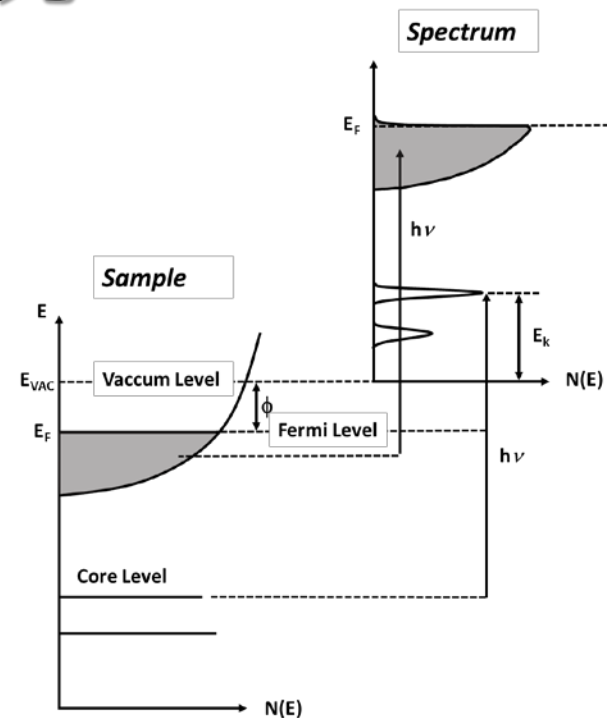
# X線光電子分光

励起光 :  $h\nu$



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

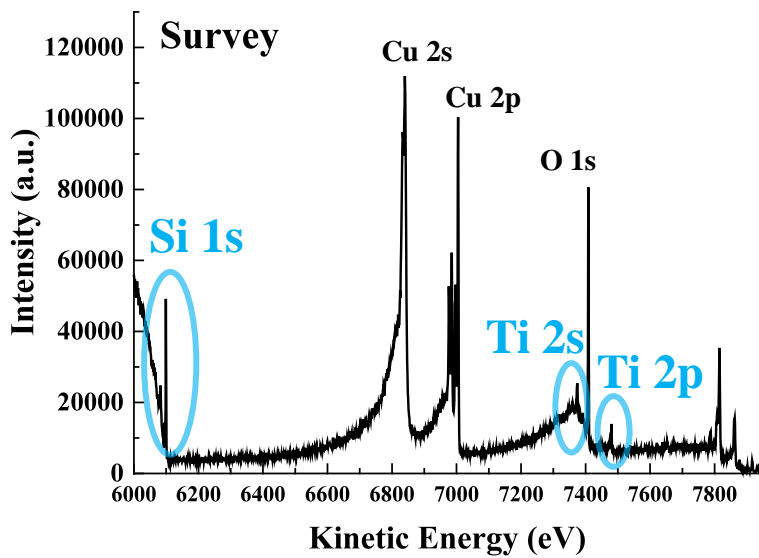
$E_B$ : 電子の束縛エネルギー  
 $\Phi_s$ : 試料の仕事関数



- X線光電子分光 (X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS)  
軟X線 (1.2~1.5 keV)
- 硬X線光電子分光 (Hard X-ray PhotoEmission Spectroscopy: HAXPES)  
硬X線 (数 keV~十数 keV)  
励起光としてエネルギーの高いX線を使用する。基本的な原理はXPSと同じ。

# X線光電子分光法で得られる情報

## 定性分析



## 状態分析

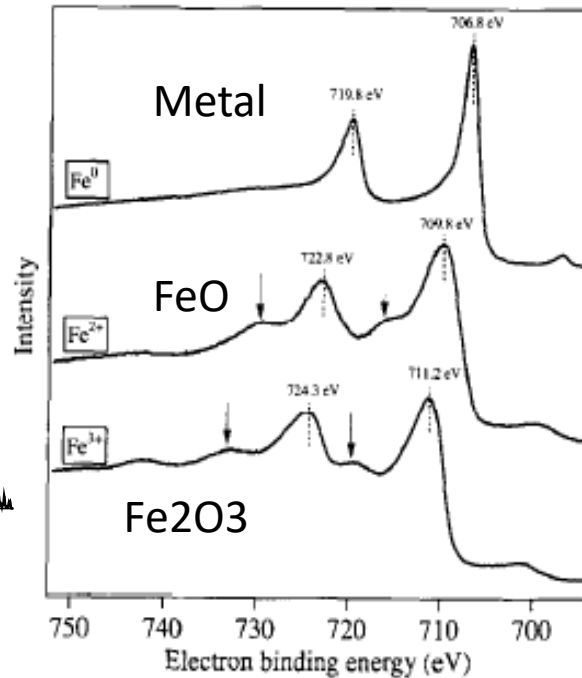


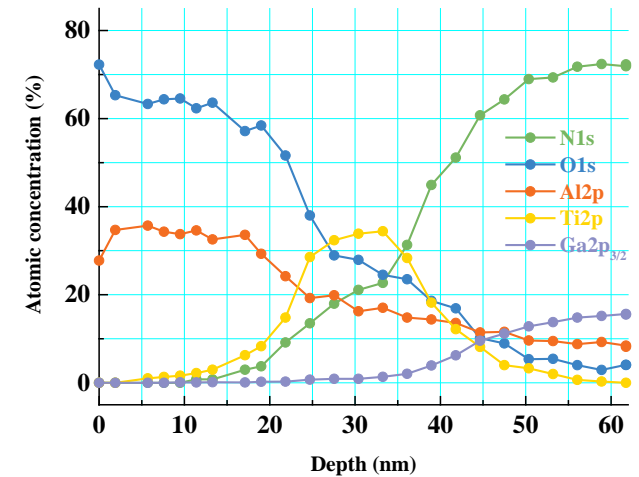
Fig. 1. Fe 2p spectra obtained from the reference samples. Arrows indicate satellite peaks characteristic for Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>.

Appl. Surf. Sci. 100/101 (1996) 36

## 定量分析

(組成、デプスプロファイル)

元素	A	B	C	D
組成 (at.%)	24.5	20.0	5.5	50.0



# X線光電子分光法で得られる情報

## キャリアタイプ

(フェルミ準位に依存したピークシフト)

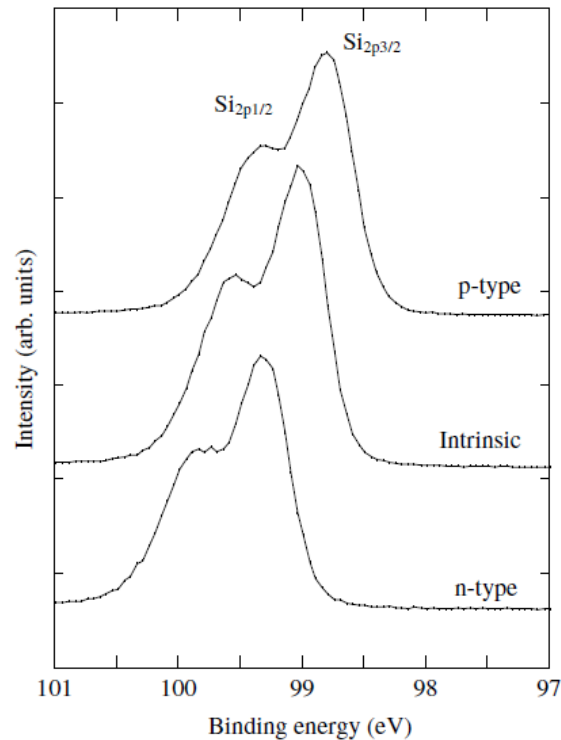


Fig. 2. XPS spectra of silicon wafers with hydrogen-terminated (001) surface for intrinsic silicon and the p- and n-types.

K. Yamamoto et al., Surf. Sci. 600 (2006) 3753

## バンドベンディング

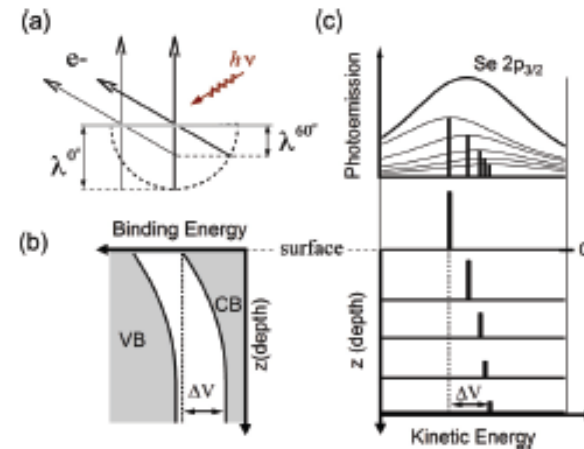
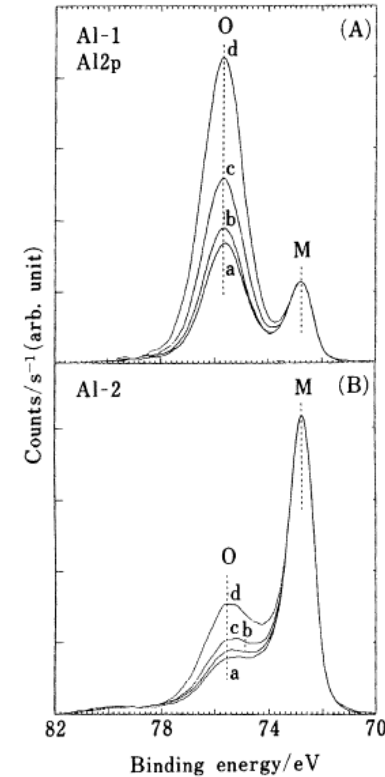
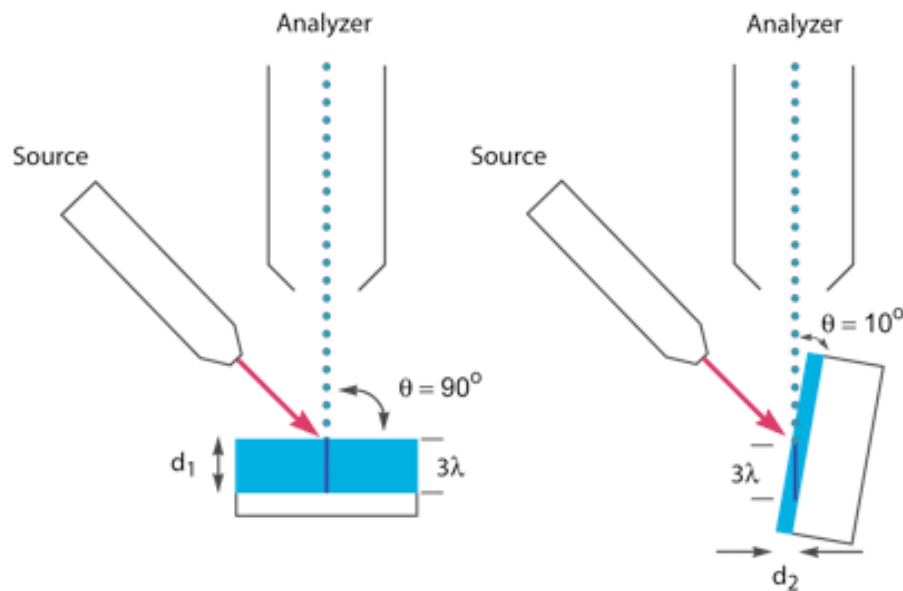


FIG. 1. (Color online) (a) Schematic of the experimental geometry. The angular distribution of photoemission is simultaneously measured in the range from 0 (normal) to 60°, being related with the electron escape depth  $\lambda^\theta$ , where  $\theta$  represents the emission angle. (b) Model for SBB in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, where  $\Delta V$  represents the bending amplitude. (c) Representation of normal photoemission of Se 2p<sub>3/2</sub>. The vertical bars indicate the depth-dependent contribution of Se 2p<sub>3/2</sub> to the normal photoemission.

C. E. ViolBarbosa et al., Phys. Rev. B, 88 (2013) 195128

# X線光電子分光法で得られる情報

## 深さ方向の情報



**Fig. 2** Al 2p spectra at various electron take-off angles obtained using Mg  $K_{\alpha}$ , X-rays  
(A): Al-1; (B): Al-2. Take-off angles: a, 90; b, 70; c, 50; d, 30 degrees. The peaks corresponding to metal and oxide components are denoted by M and O, respectively.

# HAXPESの特徴



# HAXPESの特徴

検出深度が大きい

XPSに比べてX線励起エネルギー 大  
(3~14 keV)

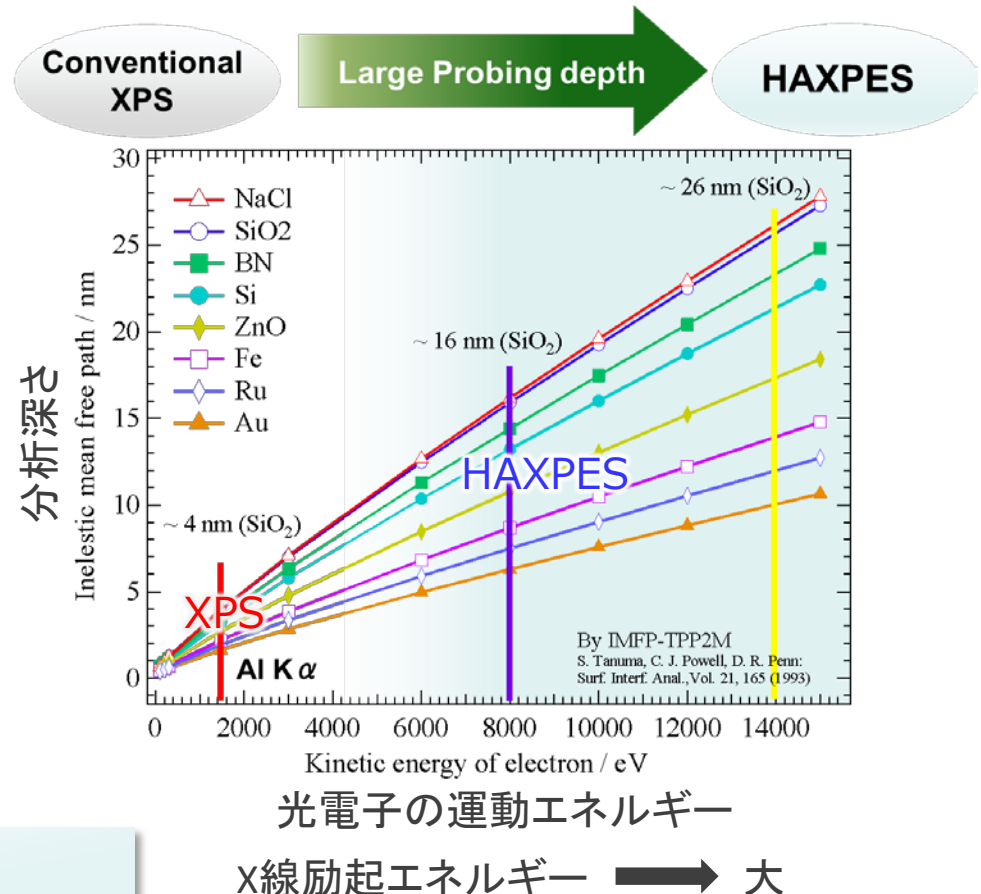
光電子の運動エネルギー 大

$$(\because E_k = h\nu - E_B - \Phi_s)$$

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

分析深さが大きい(XPSの数倍)

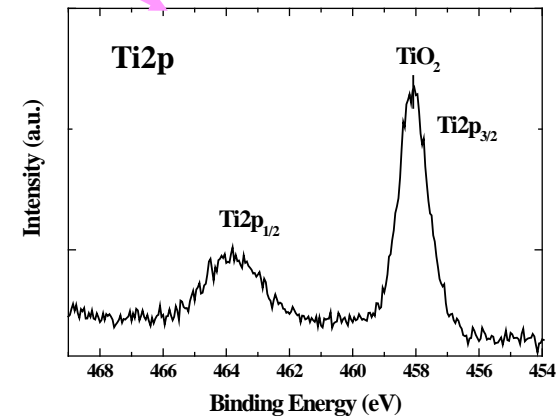
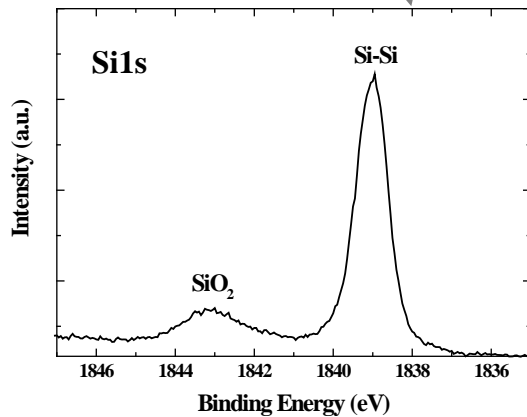
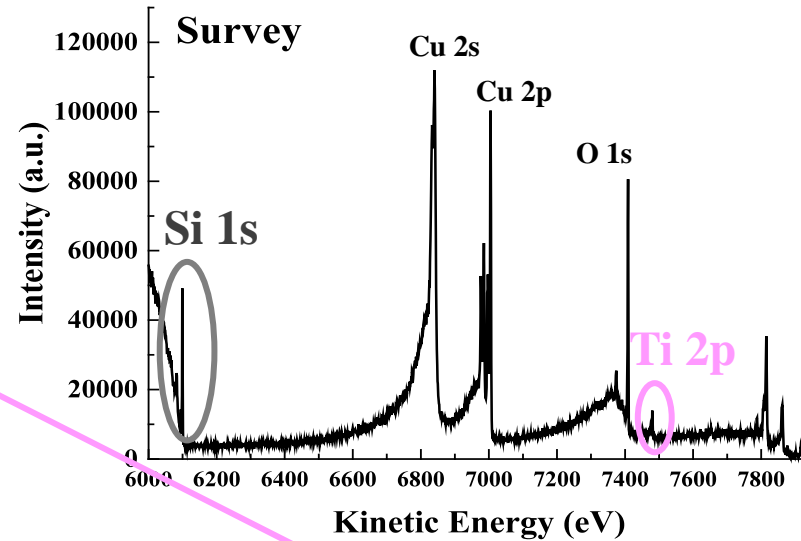
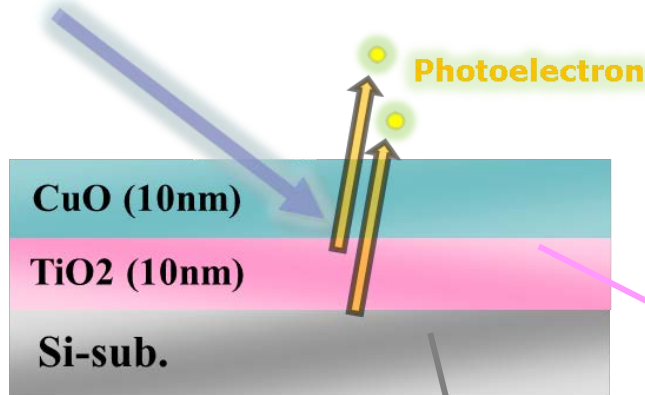
- 試料深部や埋もれた界面を非破壊で分析
- 表面コンタミの影響が少ない



# HAXPESの特徴

検出深度が大きい

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



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

## 測定可能なピークが多い

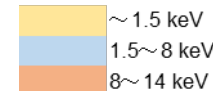
### XPS

- 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)

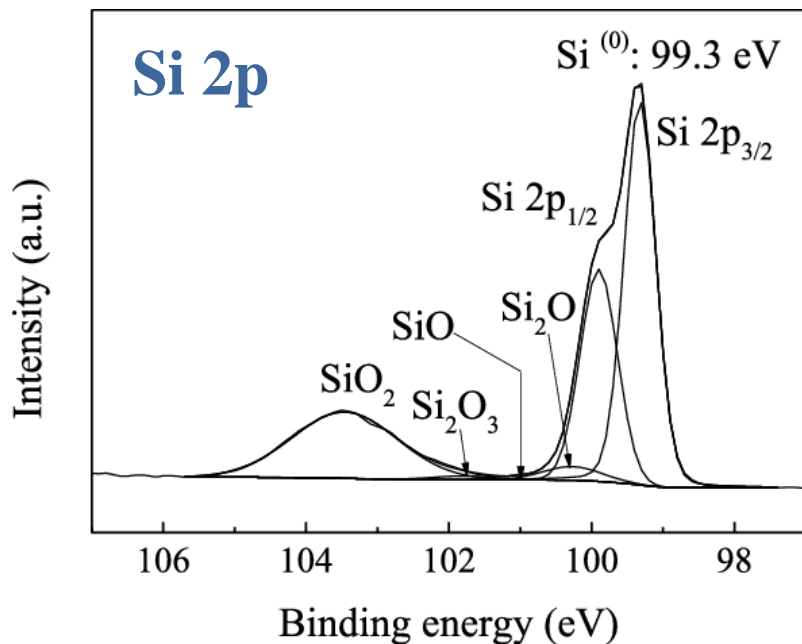
Element	1s	2s	2p1/2	2p3/2	3s	3p1/2
1 H	14					
2 He	25					
3 Li	55					
4 Be	112					
5 B	188					
6 C	284					
7 N	410	37				
8 O	543	42				
9 F	697					
10 Ne	870	49	22	22		
11 Na	1071	64	31	31		
12 Mg	1303	89	50	50		
13 Al	1560	118	73	73		
14 Si	1839	150	100	99		
15 P	2146	189	136	135		
16 S	2472	231	164	163		
17 Cl	2822	270	202	200		
18 Ar	3206	326	251	248	29	16
19 K	3608	379	297	295	35	18
20 Ca	4039	438	350	346	44	25
21 Sc	4492	498	404	399	51	28
22 Ti	4966	561	460	454	59	33
23 V	5465	627	520	512	66	37
24 Cr	5989	696	584	574	74	42
25 Mn	6539	769	650	639	82	47
26 Fe	7112	845	720	707	91	53
27 Co	7709	925	793	778	101	59
28 Ni	8333	1009	870	853	111	68
29 Cu	8979	1097	952	933	123	77
30 Zn	9659	1196	1045	1022	140	91
31 Ga	10367	1299	1143	1116	160	104
32 Ge	11103	1415	1248	1217	180	125
33 As	11867	1527	1359	1324	205	146
34 Se	12658	1652	1474	1434	230	167
35 Br	13474	1782	1596	1550	257	189
36 Kr	14326	1921	1731	1678	293	222



# HAXPESの特徴

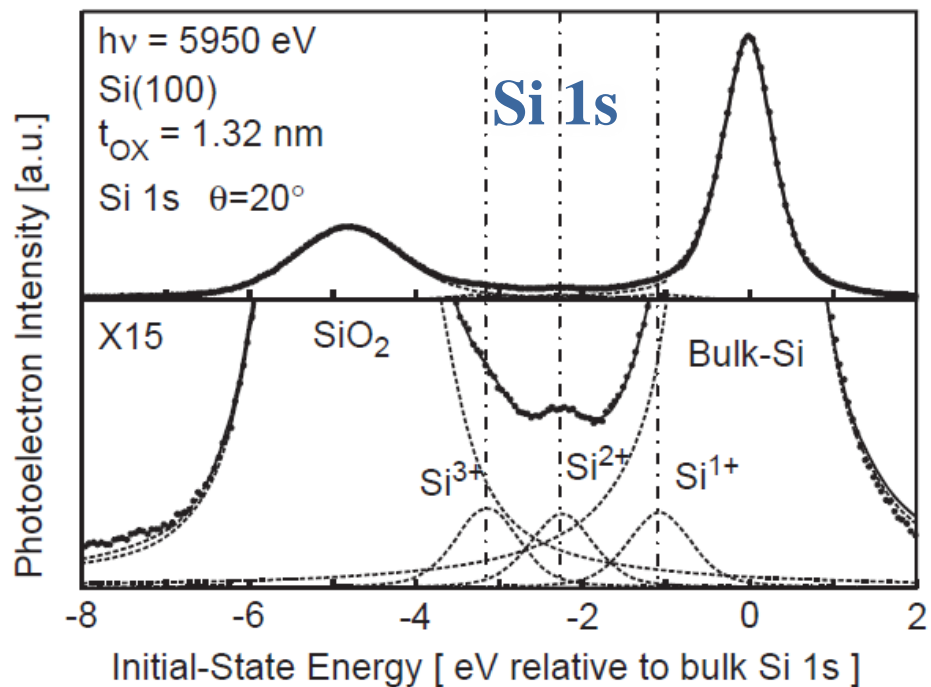
## 測定可能なピークが多い

XPS



L. Zhang, Nucl. Instrum. IEEE Tans. Instrum. Meas. 66 (2017) 1297

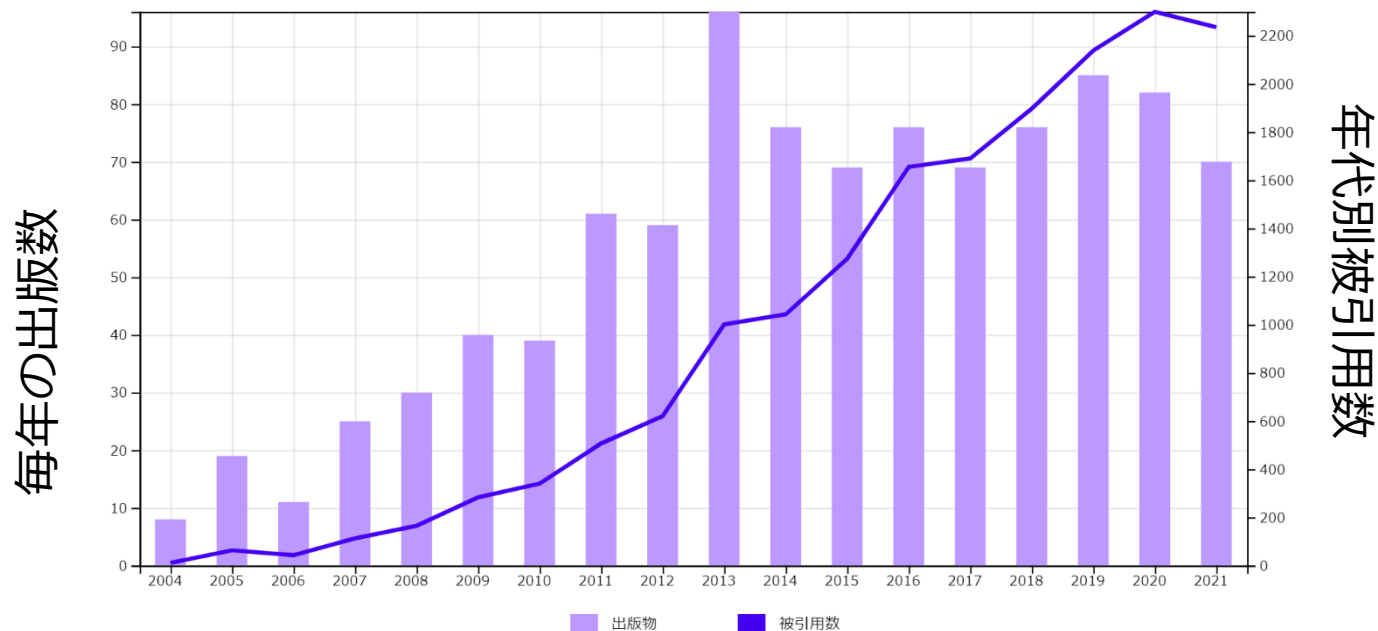
HAXPES



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の近年の動向



HAXPESに関連した論文出版数、引用数は年々増加している。  
分析手法としてHAXPESの認知度は高まってきている。

Web of science(<https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search>)

検索keyword HAXPES or “hard x-ray photoelectron” or “hard x-ray photoemission” など

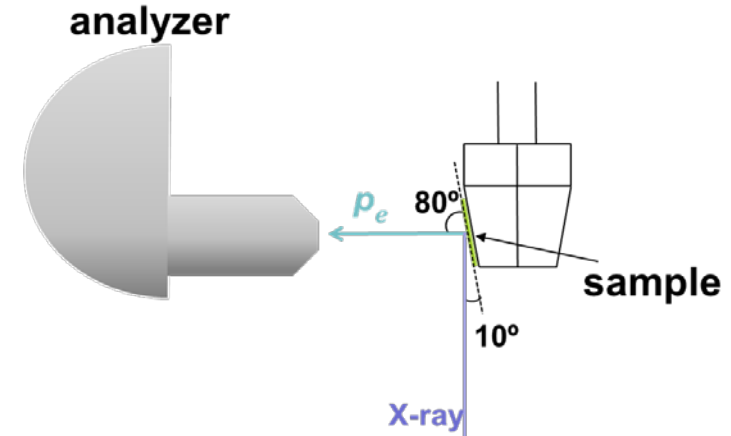
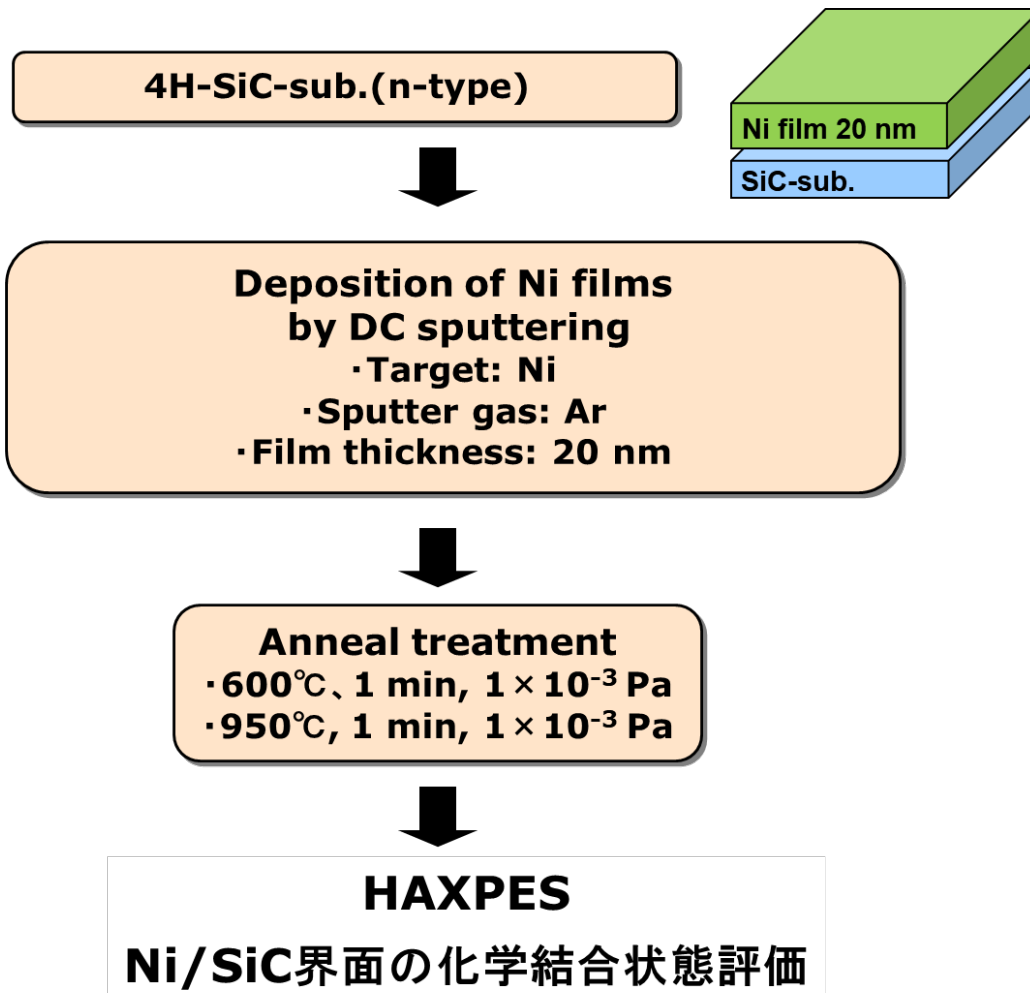
# HAXPESの活用事例

- Ni/SiC 界面反応層の分析
- バンドアライメント評価
- トランジスタのポテンシャル分布評価
- リチウムイオン電池の表面被膜の分析

# 事例1 Ni/SiC 界面反応層の分析

# 事例1 Ni/SiC 界面反応層の分析

Ni/SiC-sub.の熱処理前後の界面の結合状態をHAXPESで評価。

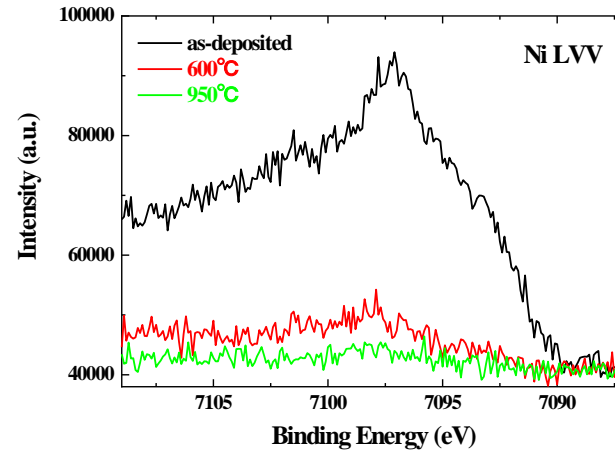
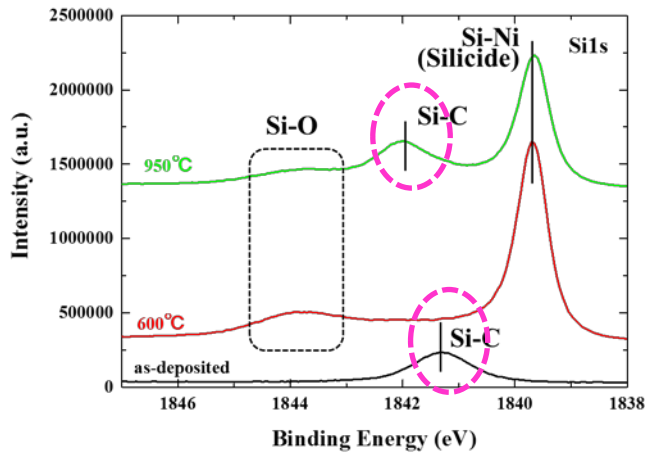
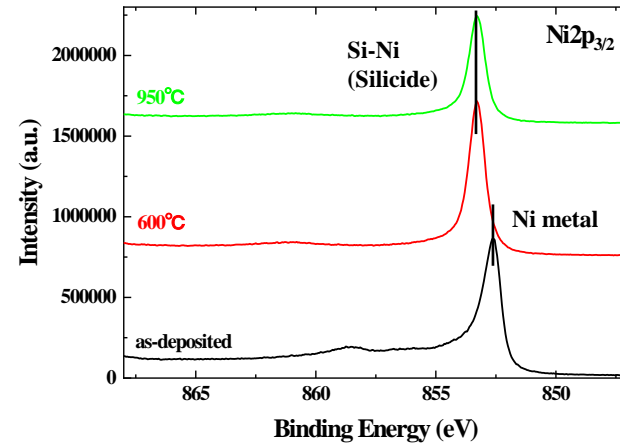
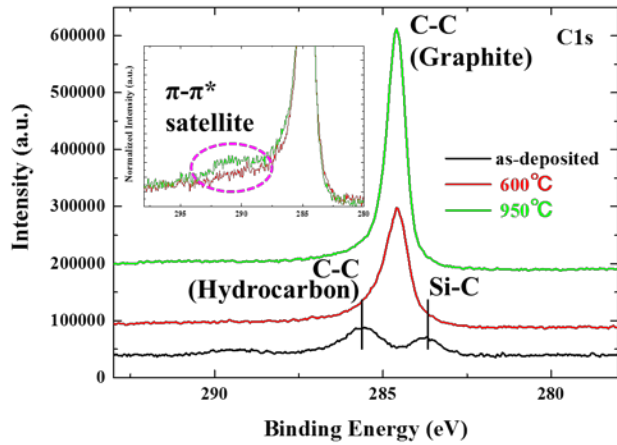


## Experimental conditions of HAXPES

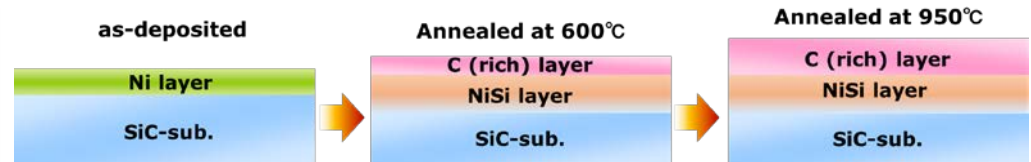
- $h\nu \sim 7939$  eV undulator BL with Si(111) double crystal and Si (444) channel cut monochromator
- Horizontal/vertical focusing mirror
- Analyzer: R4000
- Slit size: 0.5 mm  $\times$  25 mm curved
- Temperature: RT
- Pass energy: 200 eV
- Energy resolution:  $\sim 280$  meV
- Take off angle :  $80^\circ$



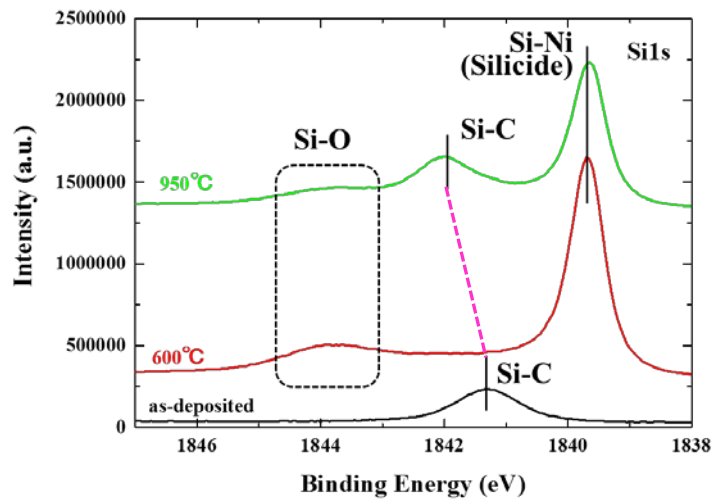
# 事例1 Ni/SiC 界面反応層の分析



Ni/SiC界面反応層の結合状態評価が可能。  
熱処理によりNiシリサイドが形成し、表層にC層が形成されることが分かった。



# 事例1 Ni/SiC 界面反応層の分析

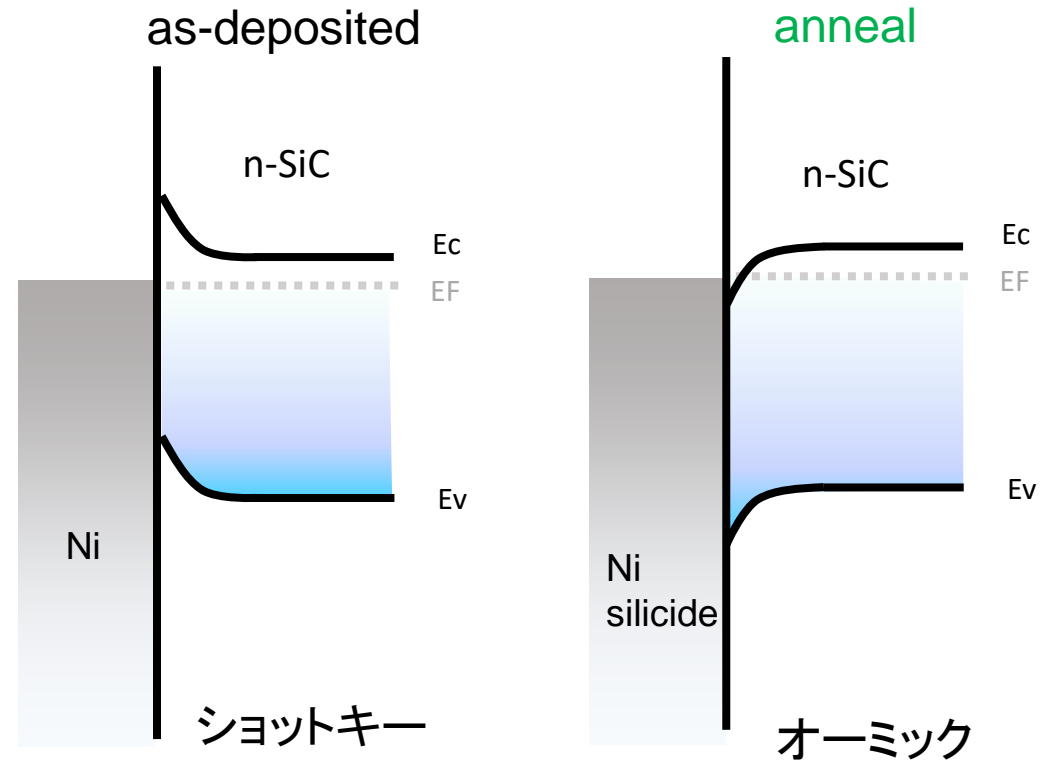
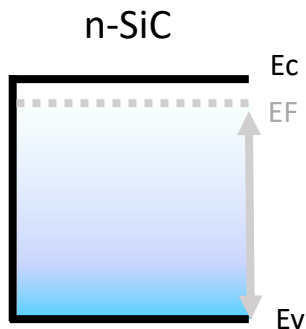
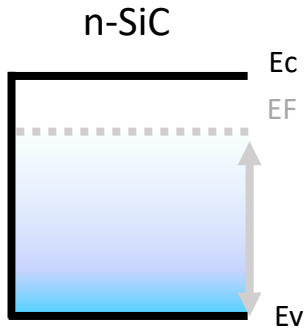


半導体(SiC)中のポテンシャルの変化を示している可能性がある。

(当然、化学結合状態の変化、試料帯電の可能性も注意しなければならない)

as-deposited

anneal



## 事例2 バンドアライメント評価

# 事例2 バンドアライメント評価

Metal/SiO<sub>2</sub>/SiC-sub. バンドアライメントのゲート電極金属依存性評価

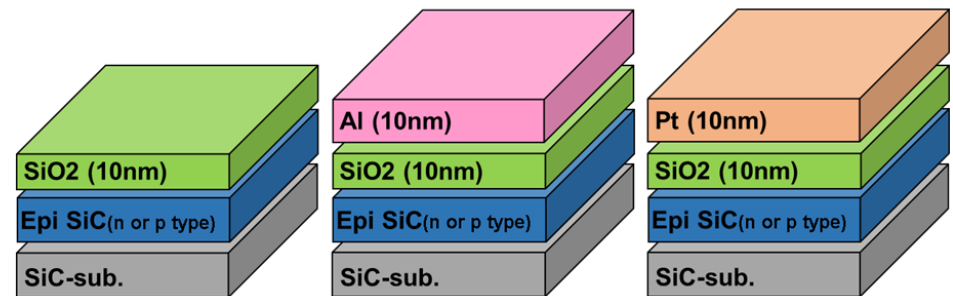
- 4H epitaxial SiC(n-type:  $1.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ) grown on 4H SiC substrate, 4° off, Si-face
- 4H epitaxial SiC(p-type:  $6.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ) grown on 4H SiC substrate, 4° off, Si-face

洗浄とエッチング  
SPM(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)  
→ SC-1(NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)  
→ DHF(H<sub>2</sub>O/HF)

熱酸化膜形成(O<sub>2</sub>, 1150°C) SiO<sub>2</sub> 10nm

Deposition of Al and Pt films  
by Sputter  
• Film thickness: 10 nm

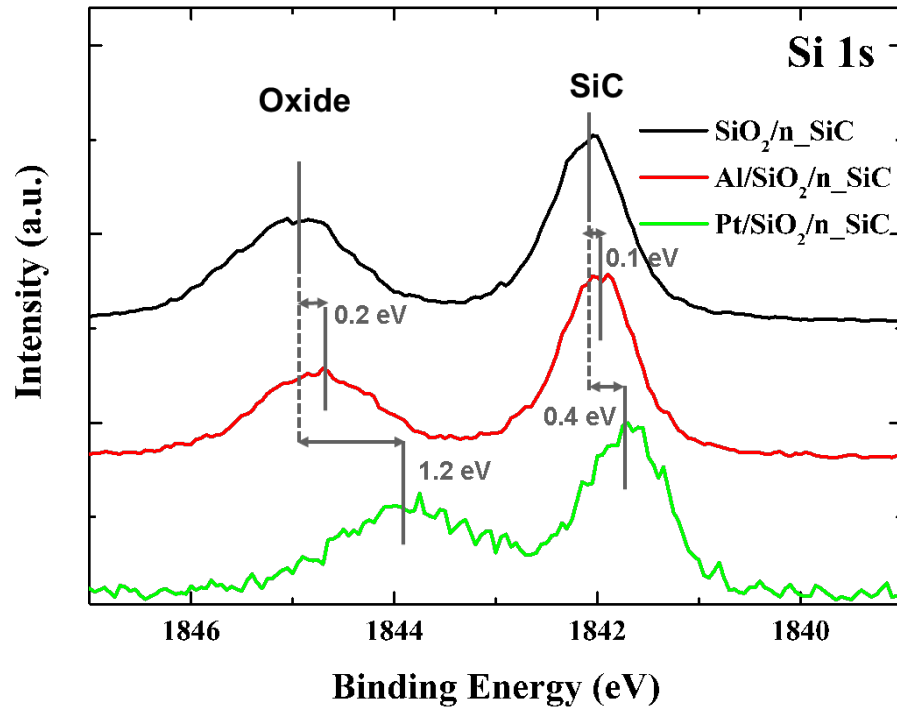
- SiO<sub>2</sub>/SiC(n or p type)
- Al/SiO<sub>2</sub>/SiC(n or p type)
- Pt/SiO<sub>2</sub>/SiC(n or p type)



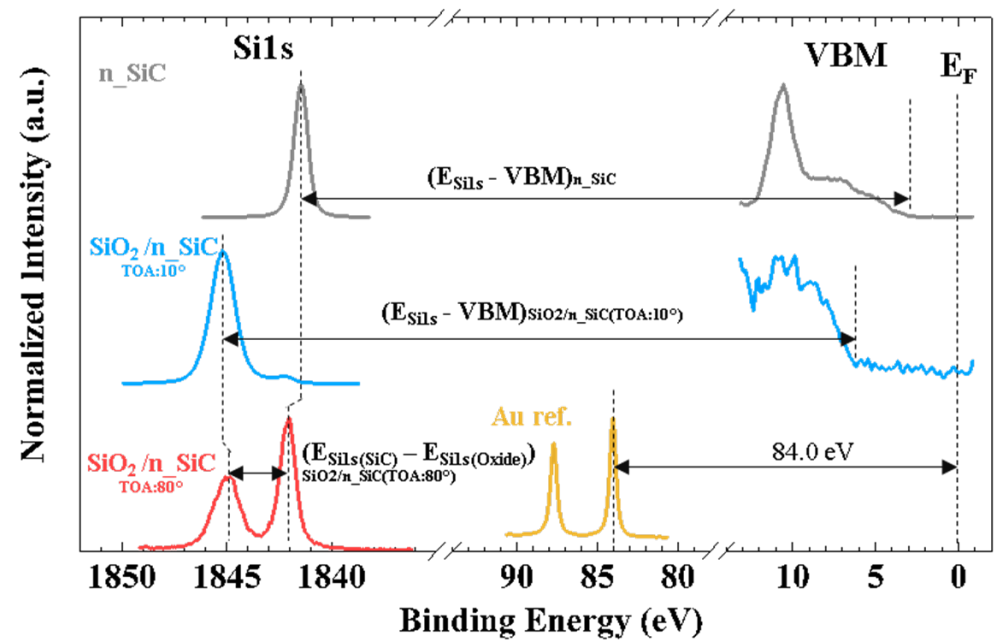
HAXPES測定

# 事例2 バンドアライメント評価

n-SiC



SiO<sub>2</sub>/n-SiC



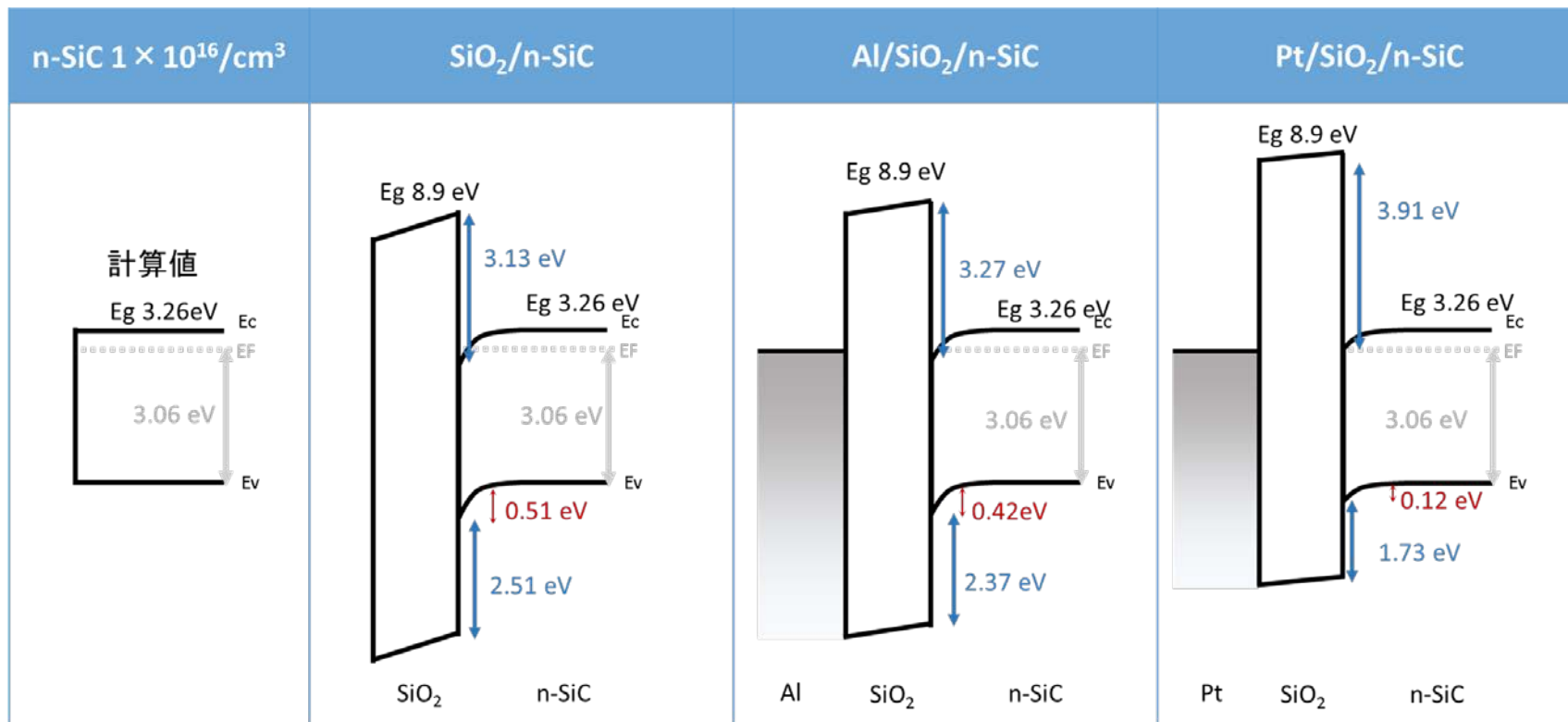
SiO<sub>2</sub>/SiC interface

$$\Delta E_V = (E_{Si1s} - E_V)_{SiC} - (E_{Si1s} - E_V)_{SiO_2} - (E_{Si1s(SiC)} - E_{Si1s(SiO_2)})_{SiO_2/SiC}$$

ゲート電極金属に依存してSiC及びSiO<sub>2</sub>由来のピークがシフト。

価電子帯オフセットを求めることができる

# 事例2 バンドアライメント評価

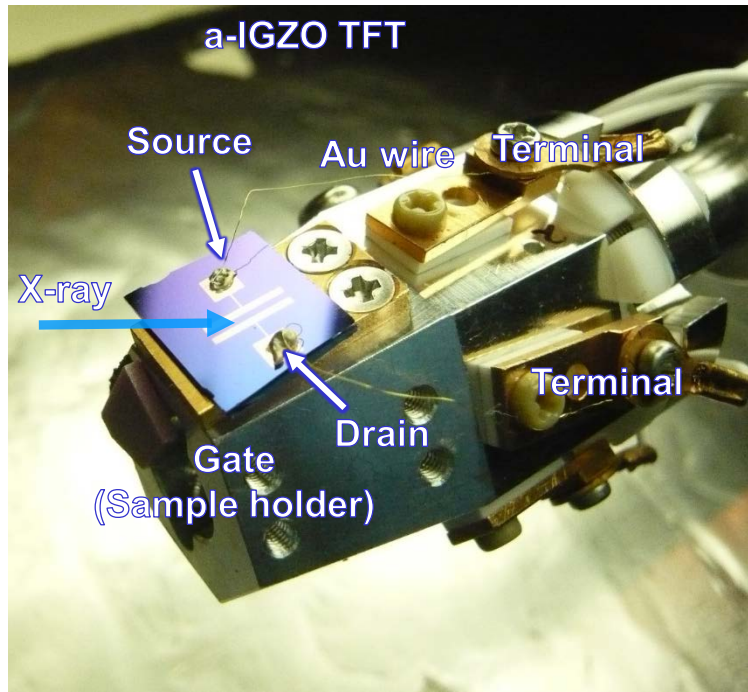


ゲート電極金属(仕事関数)に依存したバンドアライメントの変化が認められた。

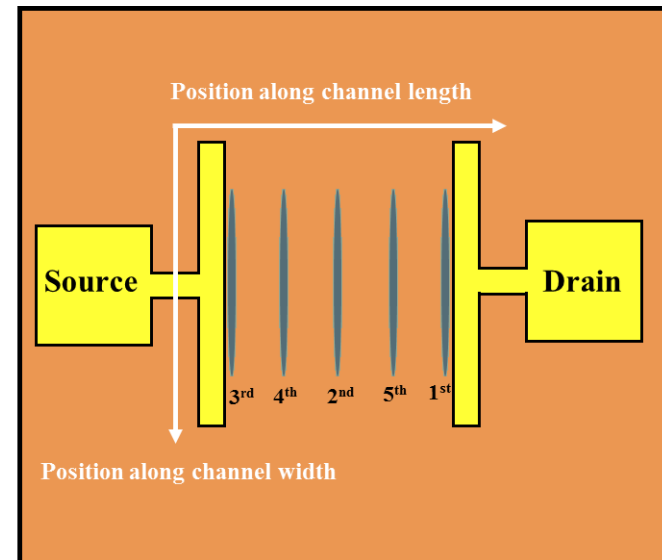
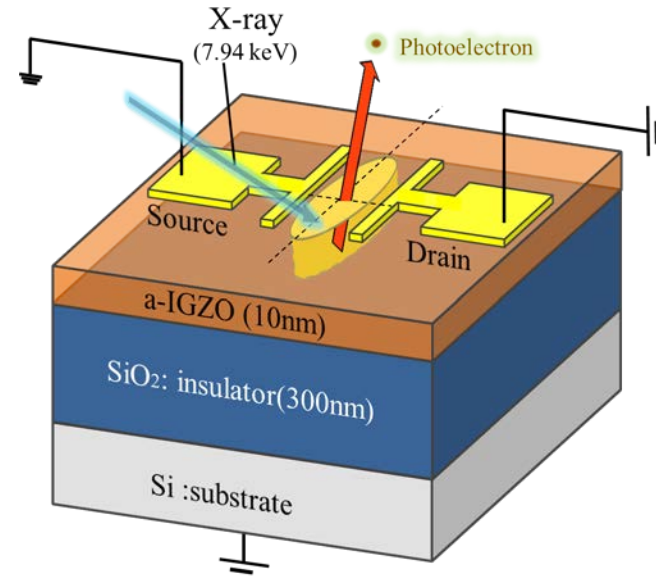
# 事例3 トランジスタのポテンシャル分布評価

# 事例3 トランジスタのポテンシャル分布評価

電圧印加HAXPESによる  
InGaZnO薄膜トランジスタ動作下の評価



電圧印加用のサンプルホルダー



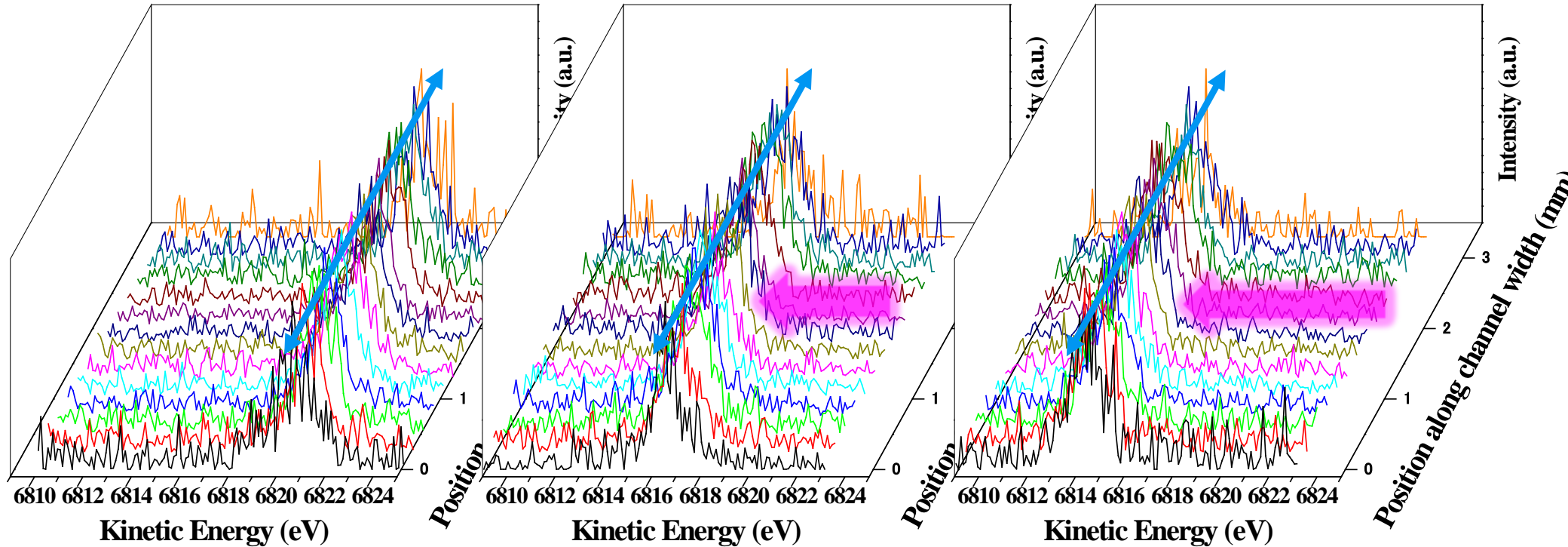


# 事例3 トランジスタのポテンシャル分布評価

$V_{ds} = 0 \text{ V}$  &  $V_g = 0 \text{ V}$   
**No bias**

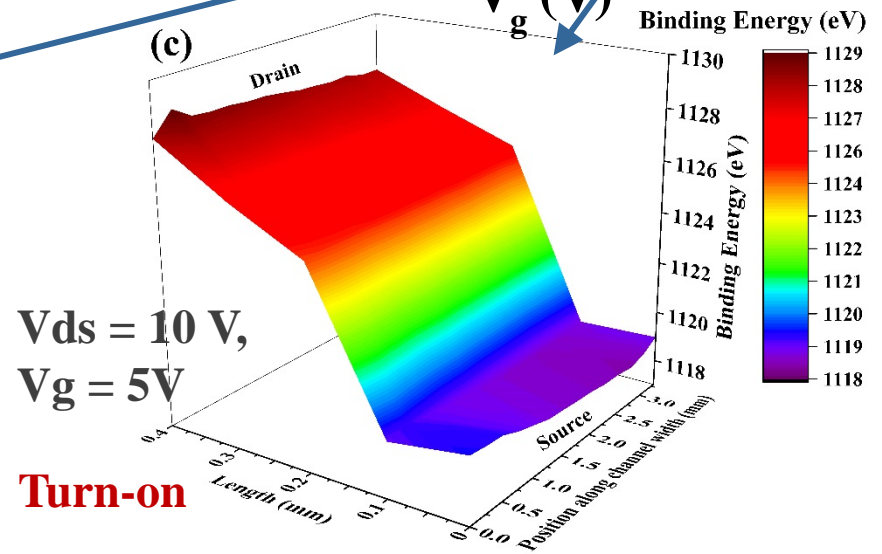
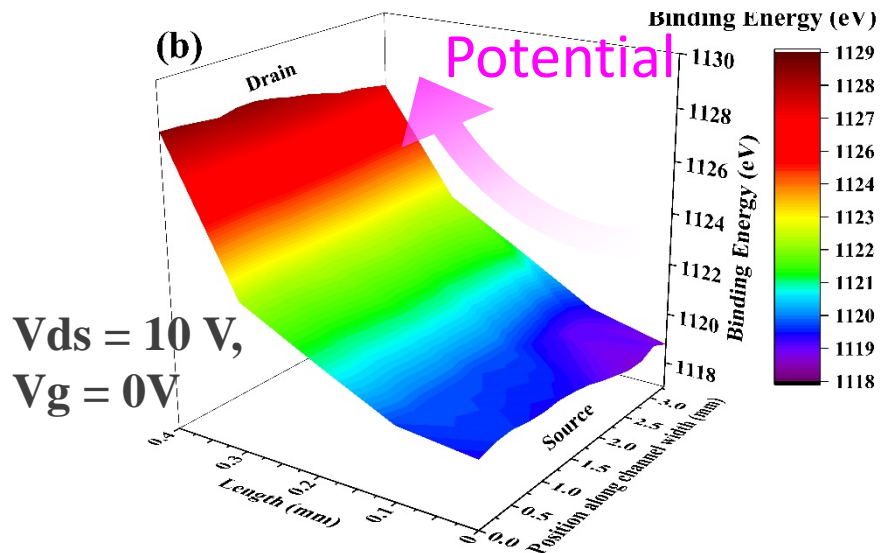
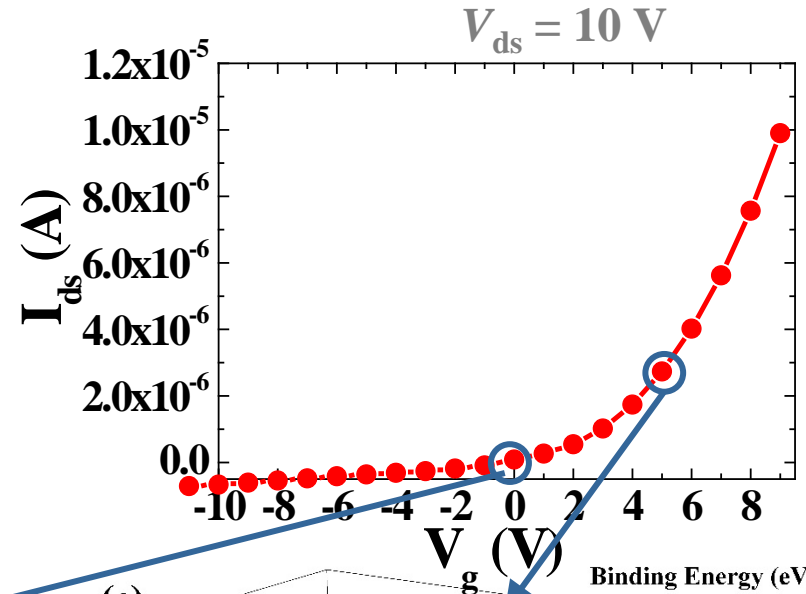
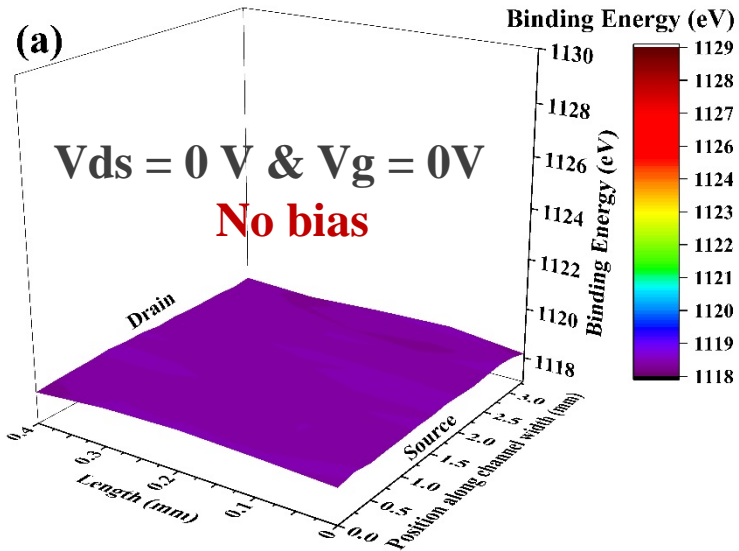
$V_{ds} = 10 \text{ V}$  &  $V_g = 0 \text{ V}$

$V_{ds} = 10 \text{ V}$  &  $V_g = 5 \text{ V}$   
**Turn-on**



バイアス電圧( $V_{ds}$  and  $V_g$ )に依存したピークシフトを確認。

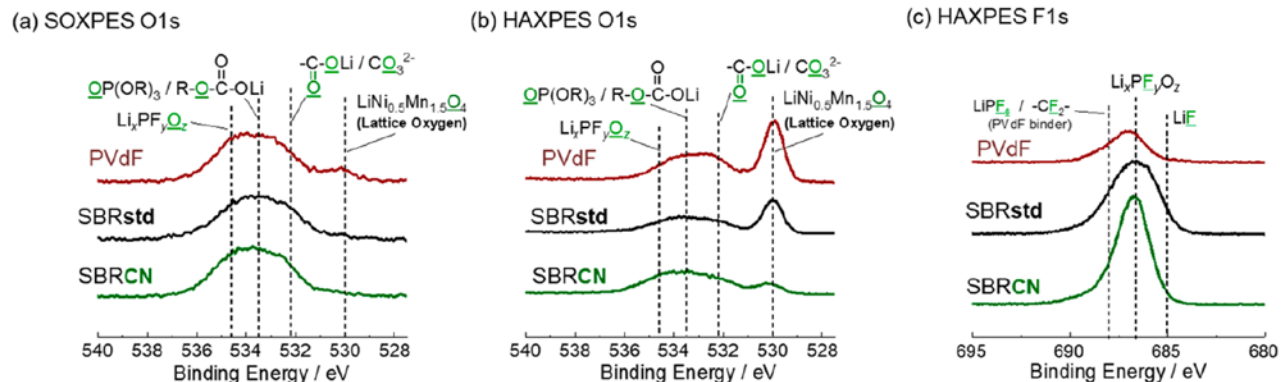
# 事例3 トランジスタのポテンシャル分布評価



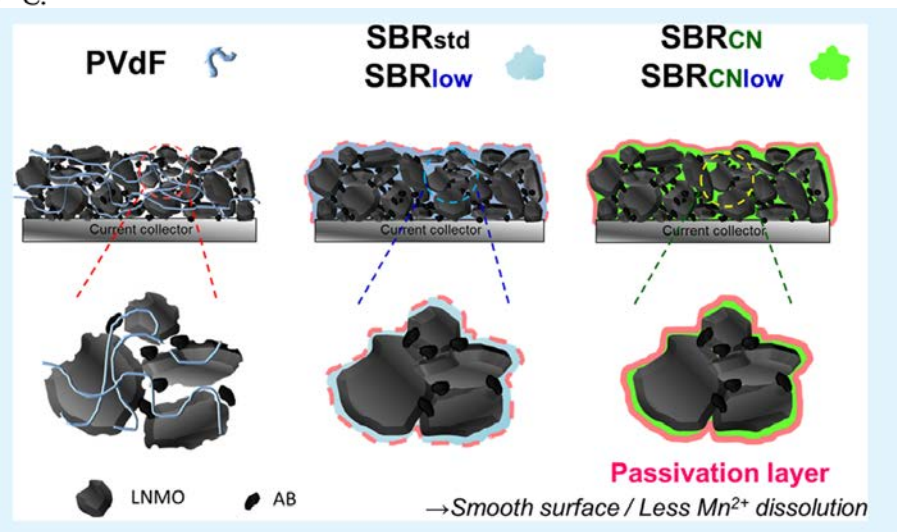
## 事例4 リチウムイオン電池の表面被膜の分析

# 事例4 リチウムイオン電池の表面被膜の分析

LiNiMnO正極 ポリフッ化ビニリデン(PVdF)とスチレンブタジエン共重合体(SBR)+増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)を混合したSBR/CMC結着剤を比較



**Figure 6.** Photoelectron spectra of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  composite electrodes after 50 cycles with different binders. (a) SOXPES O 1s (penetration depth:  $\sim 10^0$  nm), (b) HAXPES O 1s ( $\sim 10^1$  nm), and (c) HAXPES F 1s ( $\sim 10^1$  nm). The cells were cycled with  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$  in EC/DMC at  $45^\circ \text{C}$ .



H. Isozumi et al., Appl. Energy. Mater, 3 (2020) 7978

SBR結着剤の組成にニトリル基を付与することで、電解質塩による厚い不動態被膜が形成されることが分かった。

# HAXPESの利用が可能な ビームラインについて

# HAXPES Beamlines in the world

## Japan

### SPring-8

- BL09XU (Res. & Util. Div., JASRI)
- BL12XU (NSRRC, Taiwan)
- BL16XU (SUNBEAM)
- BL19LXU, BL29XU (RIKEN)
- BL24XU (Hyogo prefecture)
- BL28XU (Kyoto Univ.)
- BL36XU (RIKEN)
- BL46XU (Industrial Div., JASRI)

### Aichi SR

- BL6N1



(<http://www.mext.go.jp>)



## United States

### NSLS-II

- SST-2 (NIST)

### ALS

- 9.3.1  
(Tender X-Ray Spectroscopy)

### APS

- Sector 5-IDC
- Sector 33-ID-D

## Asia

### Indus-2

- PES-BL14

### CLS

- SXRMB

## Europe

### ESRF

- BM25 SpLine

### BESSY II

- EMIL
- KMC-1

### DESY

- BW2

### PETRA III

- P22

### Soleil

- Galaxies

### Diamond

- I09

### SLS

- X07MB

各国の放射光施設でHAXPESが稼働している。  
日本(SPring-8)は特に研究が盛ん。

# HAXPESの利用が可能なBL(国内)



**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



**あいちシンクロトロン  
光センター**



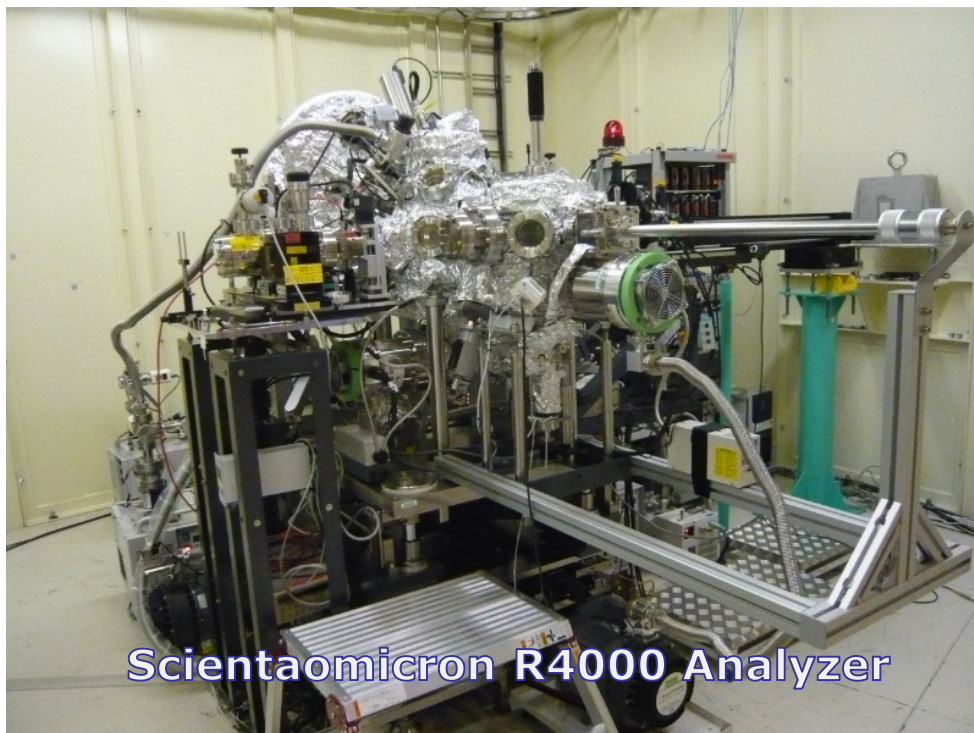
AichiSR

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

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。

# HAXPESの利用が可能なBL(国内)

## SPring-8 BL46XU(産業利用III)



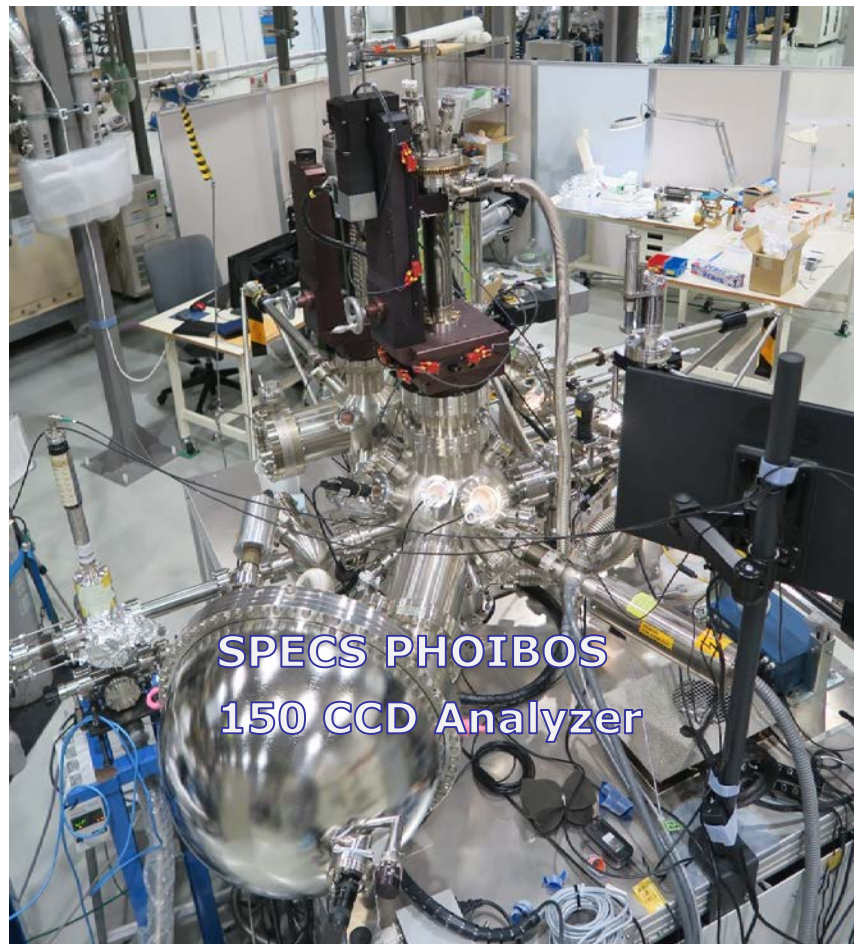
Scientaomicron R4000 Analyzer

	BL46XU EH2
入射光エネルギー (keV)	6,8,10 DCM(Si(111)),CCM(Si(444))
偏光	直線(水平)
集光サイズ H×V ( $\mu\text{m}^2$ )	50~200×20
フラックス (photons/s)	$> 10^{11}$
総エネルギー分解能 (meV)	300 @8keV
光電子取り込み角	$\pm 7^\circ$
真空度 (Pa)	$< 5 \times 10^{-6}$
特徴、コンポーネント	<ul style="list-style-type: none"> <li>・半自動測定</li> <li>・中和銃</li> <li>・ツインアノードX線源</li> <li>・Arイオン銃</li> <li>・トランスファーベッセル</li> <li>・加熱サンプルステージ</li> <li>・電圧印加サンプルステージ</li> <li>・UV光源</li> </ul>



# HAXPESの利用が可能なBL(国内)

## AichiSR BL6N1(テンドーX線XAFS・XPS)



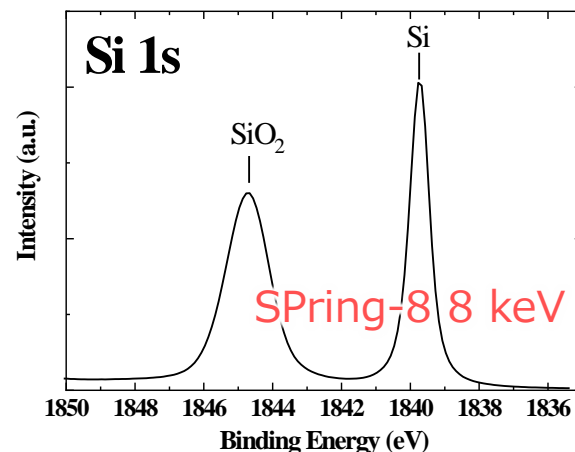
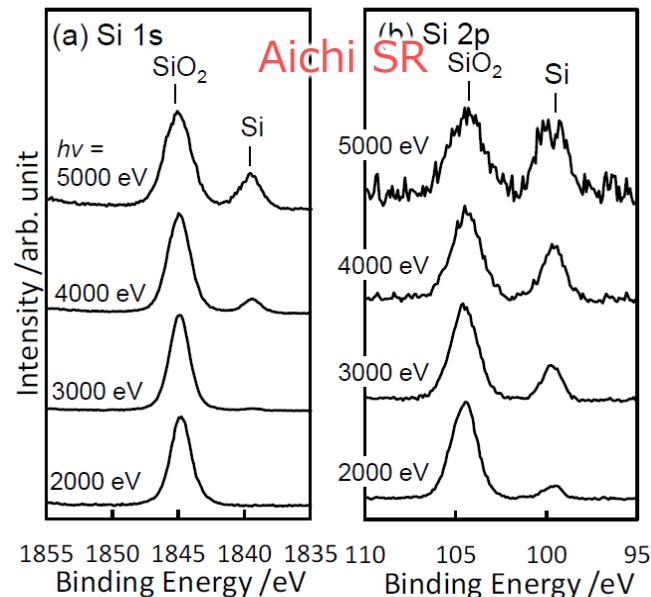
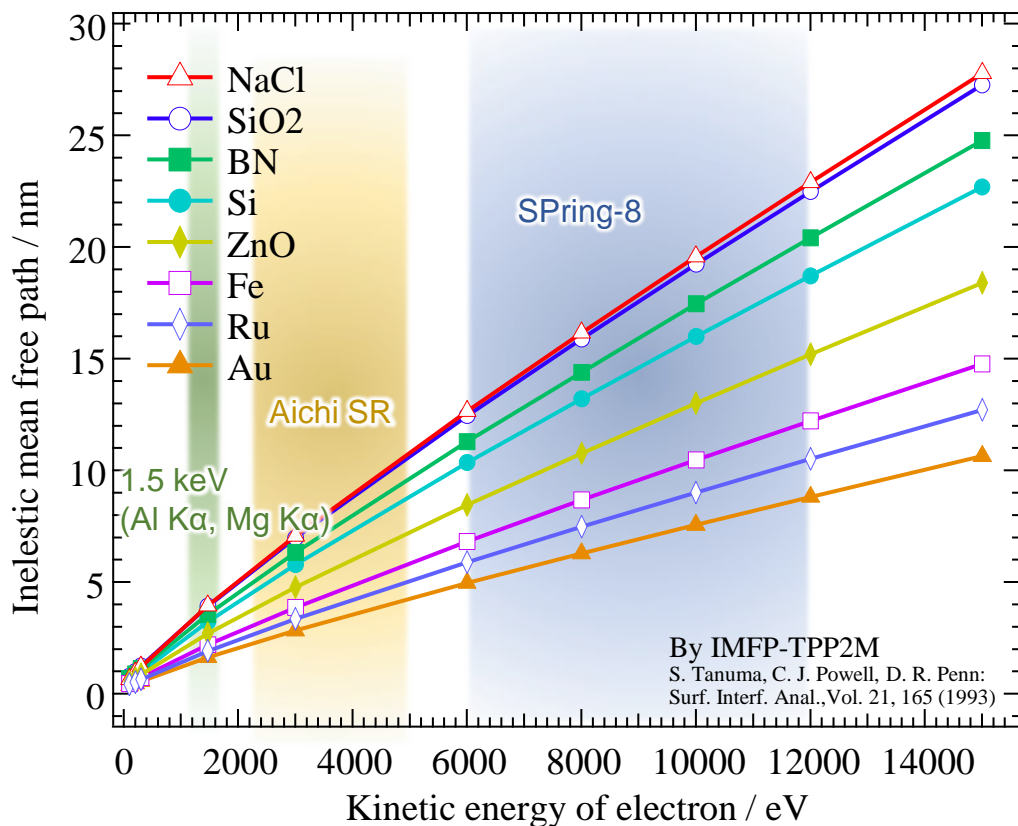
SPECS PHOIBOS  
150 CCD Analyzer

	BL6N1
入射光エネルギー (keV)	1.75-5 DCM(Insb(111), Ge(111), Si(111))
偏光	直線(水平)
集光サイズ H×V (mm <sup>2</sup> )	1~2×2
フラックス (photons/s)	$5 \times 10^{10}$
総エネルギー分解能 (meV)	700 @3.0keV
光電子取り込み角	$\pm 6^\circ$
真空度 (Pa)	$10^{-6} \sim 10^{-7}$
特徴、コンポーネント	<ul style="list-style-type: none"> <li>・真空化、大気圧下でのXAFS測定</li> <li>・中和銃</li> <li>・ツインアノードX線源</li> <li>・Arイオン銃</li> <li>・トランスファーベッセル</li> </ul>

# HAXPESの利用が可能なBL(国内)

SiO<sub>2</sub>(10nm)/Si-sub.のケース

使い分けはどうすればよいか?



対象試料の構造や分析目的と各施設(装置)の得意とするX線エネルギー領域を参考にして選択することが重要。

# まとめ

# まとめ

- ・ 硬X線光電子分光法(HAXPES)は深さ数十nmの非破壊分析が可能な手法。  
定性分析、状態分析、組成分析が可能。
- ・ 国内放射光施設ではAichi SRとSPring-8で一般利用が可能。  
産業利用や学術分野など様々な分野で利用が進んでいる。
- ・ 試料構造や分析目的と各施設の得意とするX線エネルギー領域、装置の特徴などを考慮して両者を使い分けることが重要。