



光ビームプラットフォーム X線光電子分光ラウンドロビン実験

AichiSR

陰地 宏^{1,3}, 池野 成裕¹, 安野 聡², 村井 崇章¹, 柴田 佳孝⁴, 上原 康¹¹ 科学技術交流財団, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 名古屋大学, ⁴ あいち産業科学技術総合センター

キーワード：光電子分光, 相対感度係数, 光ビームプラットフォーム

1. 背景と研究目的

3 keV 以上の励起光を用いた放射光光電子分光は、Mg K α や Al K α 線を用いる実験室系 XPS に比べて光電子の脱出深さが大きく、試料のより深部を評価することができる。しかし①分析深さに関する実測データの不足、②定量評価のための相対感度係数のデータベースが存在しない、といった課題がある。これらを鑑み光ビームプラットフォーム事業では、SPRING-8 の BL46XU 及び AichiSR の BL6N1 において、励起エネルギー 3 ~ 10 keV の光電子スペクトルの収集を進めている。上記課題②に対しては、酸素を含む化合物の光電子スペクトルを収集し、O 1s ピークを基準とした相対感度係数を導出することを目標としている。その一環として本実験では、各種酸化物の光電子スペクトル測定を行った。

2. 実験内容

今回測定した試料を Table 1 に記す。粉末試料については、熱分析用のアルミニウム製サンプルパン（アルミパン）に粉末試料（導電性の悪い粉末試料については高導電性カーボンブラック粉末（ケッチェンブラック:KB）を混合）を投入しハンドプレスでプレスしたものを測定に供した。励起光としては、蓄積リングの常伝導偏極磁石部から放射される白色光を、Ni コート Si ベントシリンドリカルミラーで集光及び高次光除去後、二結晶分光器で単色化した X 線を用い、励起エネルギーは 3 keV とした。以前の実験では分光結晶として InSb (111)を用いてきたが^{1,2)}、2018 年度初めに実施した二結晶分光器の更新により光量が増大し、より狭いバンド幅の励起光が利用できる Si (111)でも実用的な光電子信号強度が得られるようになったため、今回は Si (111)を採用し、以前に測定した試料についても再測定を行った。光電子の検出には静電半球型電子分光器（SPECS PHOIBOS 150 CCD）を用いた。測定は室温、入射角（直入射が 0°）は 55°、光電子の脱出角は 90°（直出射）とし、アナライザーのスリット条件は 7 mm × 25 mm curved とした。測定時の真空度は 10⁻⁷ Pa 台であった。試料帯電が問題となる試料については、中和銃（SPECS FG 10/40）による帯電中和を行いながら測定した。

Table 1 測定試料リスト（_KB*：試料帯電対策としてケッチェンブラックを混合）

試料名	測定領域（測定順、O 1s 領域は 2 回以上測定）	試料形状、備考
Au plate	Au 4f	板状（較正標準）
TiO ₂	wide, O 1s, Ti 2s, Ti 2p, O 1s	粉末, Al pan
TiO ₂ _KB*	wide, O 1s, Ti 2s, Ti 2p, O 1s	粉末, Al pan
ZnO	wide, O 1s, Zn 2s, Zn 2p, O 1s	粉末, Al pan
SiO ₂ (300 nm) / Si-sub.	wide, O 1s, Si 1s, Si 2s, Si 2p, O 1s	基板上薄膜
NiO	wide, O 1s, Ni 2s, Ni 2p, O 1s	粉末, Al pan
In ₂ O ₃	wide, O 1s, In 3d, O 1s	粉末, Al pan
Al ₂ O ₃ -sub.	wide, O 1s, Al 1s, Al 2s, Al 2p, O 1s	板状, 中和銃使用
SnO ₂	wide, O 1s, Sn 3d, O 1s	粉末, Al pan
Ta ₂ O ₅ _KB*	wide, O 1s, Ta 2s, Ta 2p, O 1s, Ta 3d, Ta 4d, Ta 4f, O 1s	粉末, Al pan
MnO ₂ _KB*	wide, O 1s, Mn 2s, Mn 2p, O 1s	粉末, Al pan
CoO	wide, O 1s, Co 2s, Co 2p, O 1s	粉末, Al pan
CuO_KB*	wide, O 1s, Cu 2s, Cu 2p, O 1s	粉末, Al pan

3. 結果および考察

Fig. 1 に粉末試料調整例を示す。上が TiO_2 粉末をそのまま、下が TiO_2 粉末に KB を混合し、それぞれをアルミパンに入れてプレスしたものである。アルミパンを使った試料調整法は、粉末が密に詰まった比較的平坦な試料を容易に作製でき、錠剤成型機でペレットを作成するより手間がかからないが、試料によってはアルミパンにうまくなじまず、試料がアルミパンから容易にはがれてしまう場合があった。放射光 XPS の場合、励起光の向きは多くの場合水平方向で、測定時に試料を垂直にする場合が多いため、試料が容易に剥がれないような試料調製法は今後の課題である。

Fig. 2 にこれらの試料の XPS スペクトルを示す。前回の報告と同様、KB を混合した試料では試料帯電が緩和され、約 1.4 eV だけ低束縛エネルギー側にピークがある。ピークの半値幅は KB 混合の有無でさほど変わらない。一方で、KB を混合した分、光電子強度が約 1/3 になり S/N が悪化しており、さらに O1s ピークに注目すると、主ピークの高 BE 側の裾が大きくなっており KB に含まれる不純物の影響が疑われ、どちらの要素も定量性に悪影響を与える可能性がある。そのため試料帯電の影響が大きい場合は KB を混合しない試料を測定した方がよいと思われる。スペクトル形状に影響を与えるほど試料帯電が大きい場合は KB を混合するなどの措置が必要となるが、それに伴う統計精度の悪化や不純物の影響に十分留意する必要がある。

感度係数データベースのための酸化物の測定において、酸化物は絶縁性が高い試料が少なくない。一方で放射光 XPS、特に SPring-8 のような高輝度放射光を用いる場合は、著しい試料帯電が発生することがしばしばある。これらを克服しながら、酸化物試料のデータ蓄積および感度係数導出のための解析を今後も進めていく。

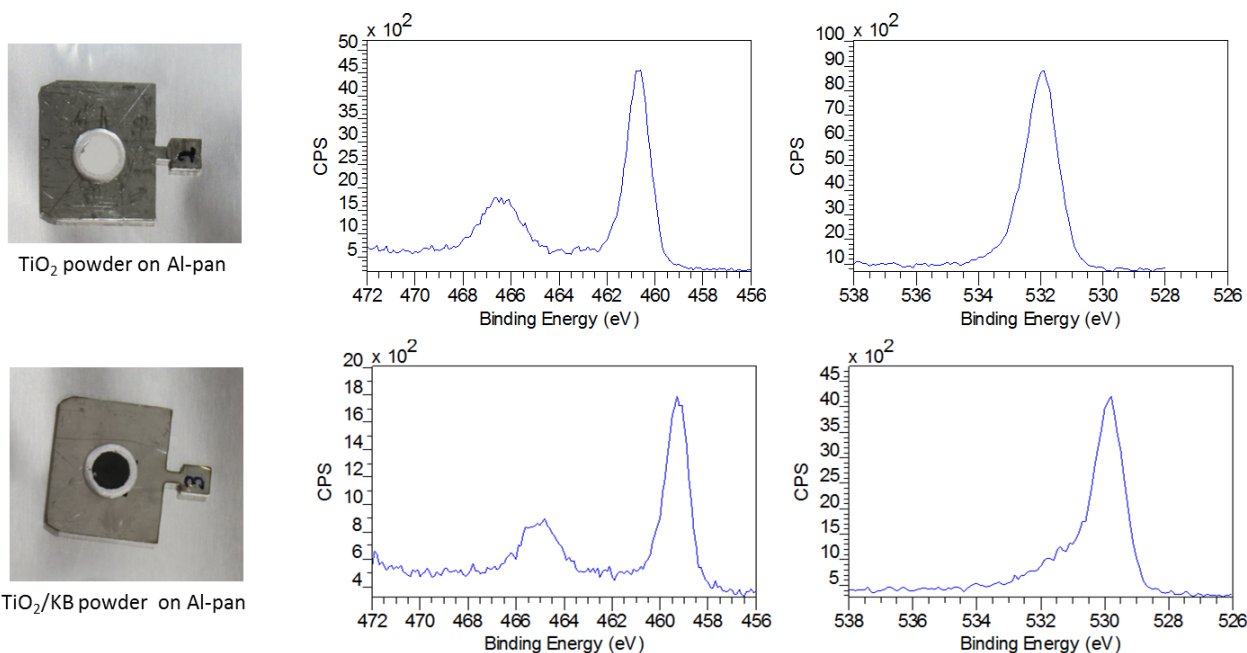


Fig. 1. 測定試料 (TiO_2)

Fig. 2. TiO_2 の XPS (左 : Ti2p, 右 : O1s, 上 : KB なし, 下 : KB あり)

4. 参考文献

1. 池野成裕, 安野聡, 渡辺剛, 陰地宏, 村井崇章, AichiSR 2016 年度公共等利用成果報告書 (実験番号 : 201606007)
2. 池野成裕, 安野聡, 陰地宏, 村井崇章, AichiSR 2017 年度公共等利用成果報告書 (実験番号 : 201703013, 201706108)