



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

須田 耕平¹, 安野 聡², 陰地 宏³, 柴田 佳孝¹,

横溝 臣智⁴, 吉村 大介⁵, 岡島 敏浩^{1,5}, 上原 康¹

¹あいちシンクロトロン光センター,²高輝度光科学研究センター,

³名古屋大学シンクロトロン光研究センター,⁴(株)コベルコ科研,⁵九州シンクロトロン光研究センター

キーワード：光電子分光, HAXPES, 相対感度係数, 有効減衰長, 光ビームプラットフォーム

1. 背景と研究目的

通常の実験室系 XPS より分析深さが大きい硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray photoemission spectroscopy : HAXPES) の有用性は最近では広く認知されるようになった。しかしながら、①定量分析のための相対感度係数のデータベースが存在しない、②分析深さに関する実測データが不足している、といった課題がある。これらの解決を最終目標として、光ビームプラットフォーム事業では SPring-8 の BL46XU および AichiSR の BL6N1 において励起エネルギー 3 ~ 10 keV での HAXPES 測定を進めている^[1-4]。上記課題①については、酸化物試料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。フッ素 (F) や塩素 (Cl) のような酸化物の入手が困難な元素やセレン (Se) のような酸化物が毒性を有する元素については、酸化物と取り扱いが容易な化合物のデータを介して間接的に O 1s に対する相対感度係数を計算する。例えば F の場合、LiF と Li₂O を測定し、リチウム (Li) の光電子強度を介して間接的に O 1s に対する F の相対感度係数を計算する。上記課題②については、励起エネルギーの異なる HAXPES 測定を実施し、各励起エネルギーにおける有効減衰長を実測値から算出する。

これらの一環で本実験では、励起エネルギー 3 keV における光電子スペクトル測定を BL6N1 で実施した。

2. 実験内容

今回測定した試料の一覧を Table. 1 に示す。導電性の低い酸化物 (Nb₂O₅ や Fe₂O₃) については、試料粉末と高導電性カーボンブラック粉末 (ケッチェンブラック: KB) を混合したものを熱分析用アルミニウム製試料パン (アルミパン) に投入し、ハンドプレスし成形した。さらに、測定時には中和銃による帯電中和を行った。本実験では励起エネルギーを 3 keV とし、二結晶分光器の分光結晶には Si(111) を用いた。ベントシリンドリカルミラーのベントを集光条件から弱め二結晶分光器への入射光を平行に近づける「高エネルギー分解能モード」で実験した。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、試料法線から測った X 線入射角は 55°、光電子の脱出角は 90° (直出射) とした。アナライザーのパスエネルギーは wide 測定で 50 eV、各内殻準位の測定で 20 eV とし、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。相対感度係数の基準となる O 1s は各試料毎に測定の開始時と終了時にそれぞれ測定し、各試料の測定前後で試料の酸化状態や励起エネルギーに変化がないことを確認しつつ測定を進めた。

Table 1. 測定試料リスト (※ KB を付記した試料は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	試料形状、備考
Au	Au 4f	板状 (較正標準)
Nb ₂ O ₅ / KB	wide, O 1s, Nb 2s, Nb 2p, Nb 3d	粉末、アルミパンで成形
Fe ₂ O ₃ / KB	wide, O 1s, Fe 2s, Fe 2p	粉末、アルミパンで成形
KTaO ₃	wide, O 1s, K 2s, K 2p, Ta 3d, Ta 4d	単結晶基板
LiF	wide, F 1s, Li 1s	単結晶基板
KCl	wide, K 1s, K 2s, K 2p, Cl 2s, Cl 2p	単結晶基板
ZnSe	wide, Zn 2p, Se 2s, Se 2p, Se 3d	単結晶基板
Pt/InGaZnO/Si	wide, Pt 3p, Pt 3d, Pt 4s, Pt 4p, Pt 4d, Pt 4f, In 3p, In 3d, Ga 2s, Ga 2p, Ga 3s, Ga 3d, Zn 2s, Zn 2p, Zn 3s, O 1s	Pt 膜厚: 2.5 nm および 5.0 nm, InGaZnO 膜厚: 200 nm
InGaZnO/Si	wide, In 3p, In 3d, Ga 2s, Ga 2p, Ga 3s, Ga 3d, Zn 2s, Zn 2p, Zn 3s	InGaZnO 膜厚: 200 nm

3. 結果および考察

測定結果の一例として Nb₂O₅ の光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。Nb 3d および O 1s についてピーク位置を NIST の XPS データベースと比較したところ、両者はよく一致しており、試料帯電によるピークシフトは起きていないと考えられる。他のスペクトルについても、試料帯電によるピーク幅の広がりが見られないため、試料帯電を適切に中和できたと推測される。今回測定したデータから相対感度係数や有効減衰長を算出し、適宜公開していく計画である。

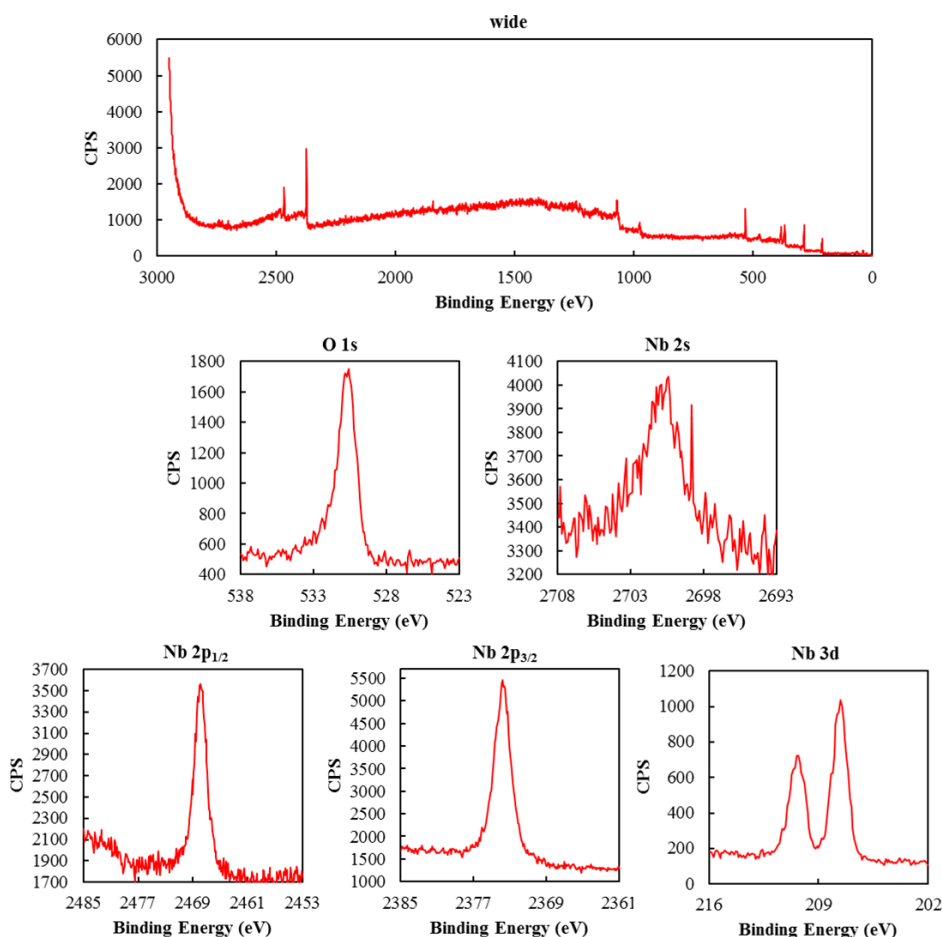


Fig. 1 Nb₂O₅ の 3 keV 励起光電子スペクトル

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)。
3. 安野聡、池野成裕；平成 30 年度 SPring-8 放射光施設横断産業利用課題・一般課題(産業分野)実施報告書 2018A1965。
4. 陰地宏、池野成裕、安野聡、村井崇章、柴田佳孝、上原康； AichiSR 2018 年度公共等利用成果報告書(実験番号:201803040)。