

光電子分光法の基礎

1. ESCAとは？

ESCAは、Electron Spectroscopy for Chemical Analysis（化学分析のための電子分光法）の略称。分析法の原理から考えると、X線を用いた光電子分光分析であることから、X-ray Photoelectron Spectroscopy 略してXPSとも呼ばれている。カイ・シクバーン教授（スウェーデンの物理学者、1981年ノーベル物理学賞を授賞）らが、内殻電子の結合エネルギーに、価電子の結合状態を反映したケミカルシフトを見いだしたことから状態分析法として注目され、急速に発展した。

表1に代表的な表面分析法の比較を示す。

表1 各種表面分析法の比較

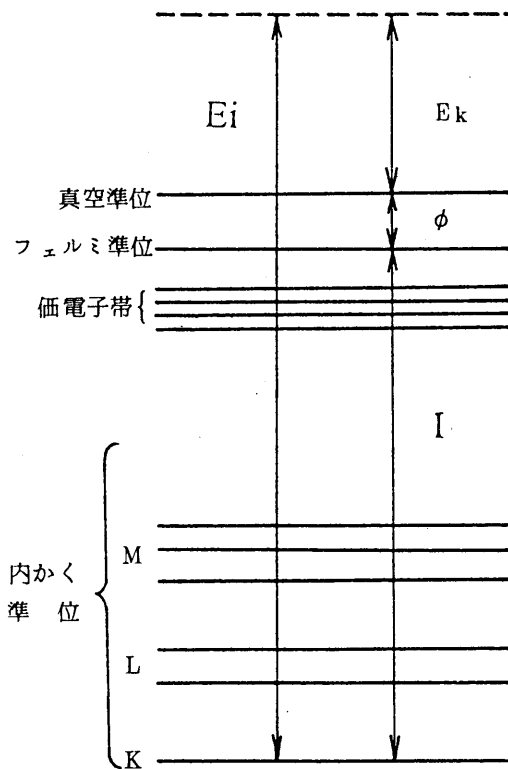
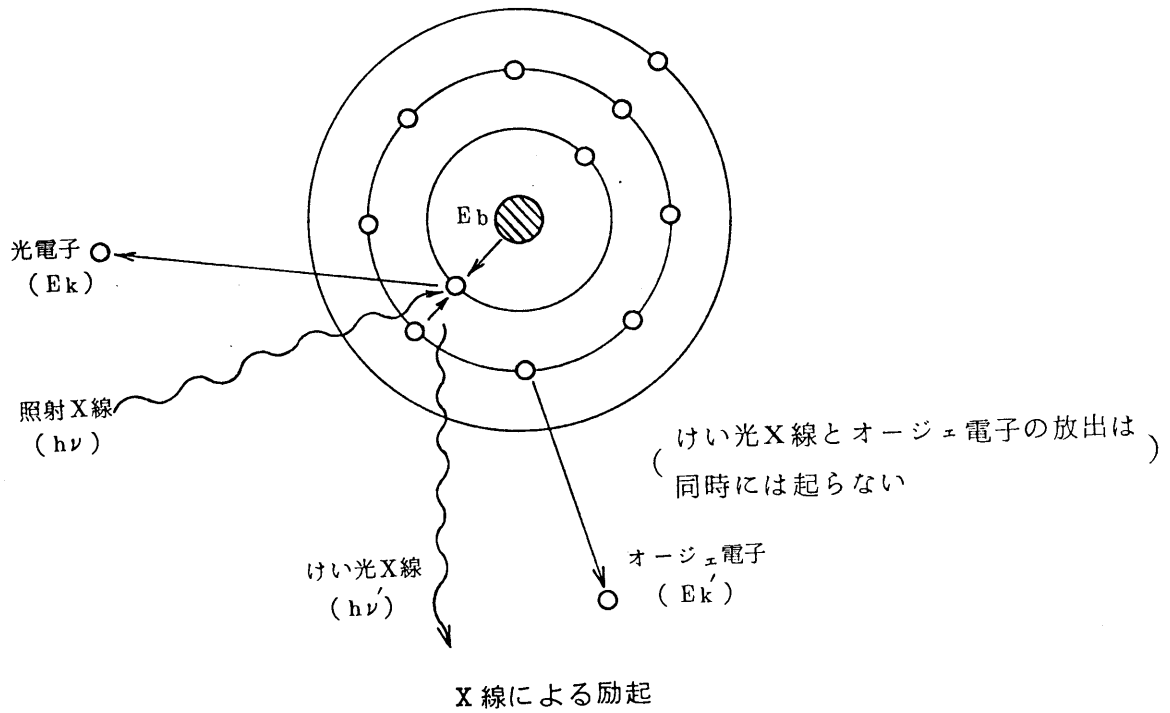
分析法	分析面積	分析深さ	感 度	得られる情報
ESCA	>数mm	数 10 Å	0.1~1%	元素, 化学状態
UPS	>数mm	数Å		バンド構造
AES・SAM	>0.5μ	数 10 Å	0.1~1%	元素
LEED	>数10μ	数Å		原子配列
SIMS	>数100μ	数 10 Å	100 ppm~1 ppm	元素, 同位体
IMA	>数μ	数 100 Å	1 ppm~10 ppb	元素, 同位体
EPMA	>1μ	~1μ	0.01~0.1%	元素

2. どのような情報が得られるか？どのような利点があるか？

- 水素とヘリウムを除く、ほとんどすべての元素の同定ができる。（付表A-1,2）
- 固体試料に適用すると、表面数十Å以内の表面層の情報を知ることができる。
- 定性分析だけではなく、化学結合状態についての情報を知ることができる。
- X線照射による試料の化学変化、破壊などの影響が少ない。
- 非破壊分析であるので、同一試料について、処理を加える前と処理した後の変化を観察することができる。

3. どのような分野で使われているか？

触媒、鉱物、地球科学、高分子、繊維、接着、合金、環境、公害、電子材料、電気化学、微量分析、生物学、生化学など、多くの分野で注目され、応用例は非常に多い。



光電子放出過程

Fig. 1 光電子スペクトル法の測定原理の概念図

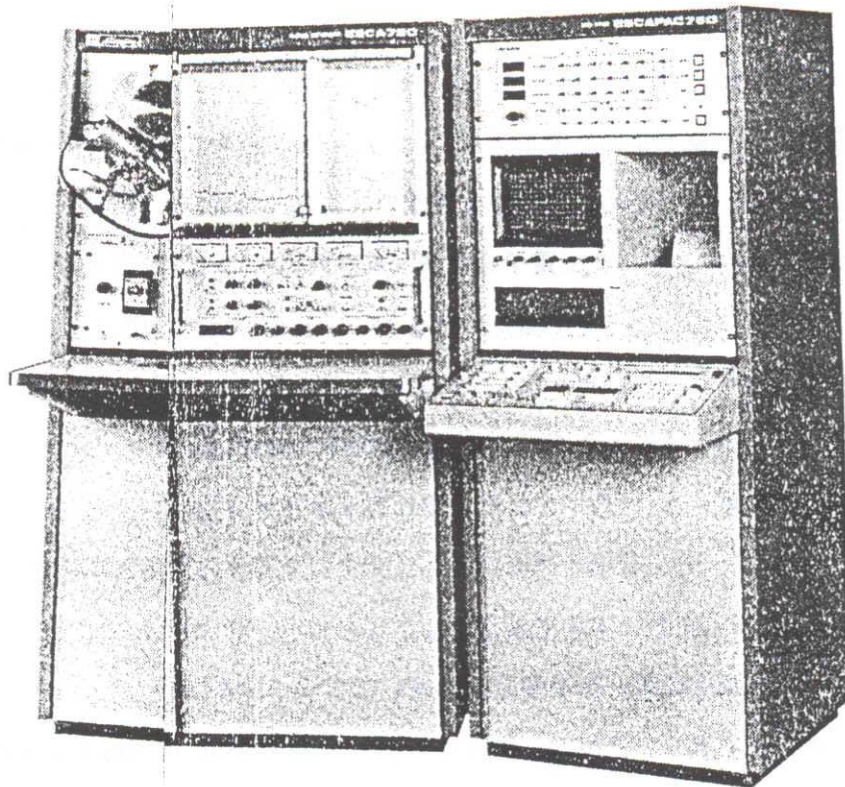


Fig. 2 装置の全景

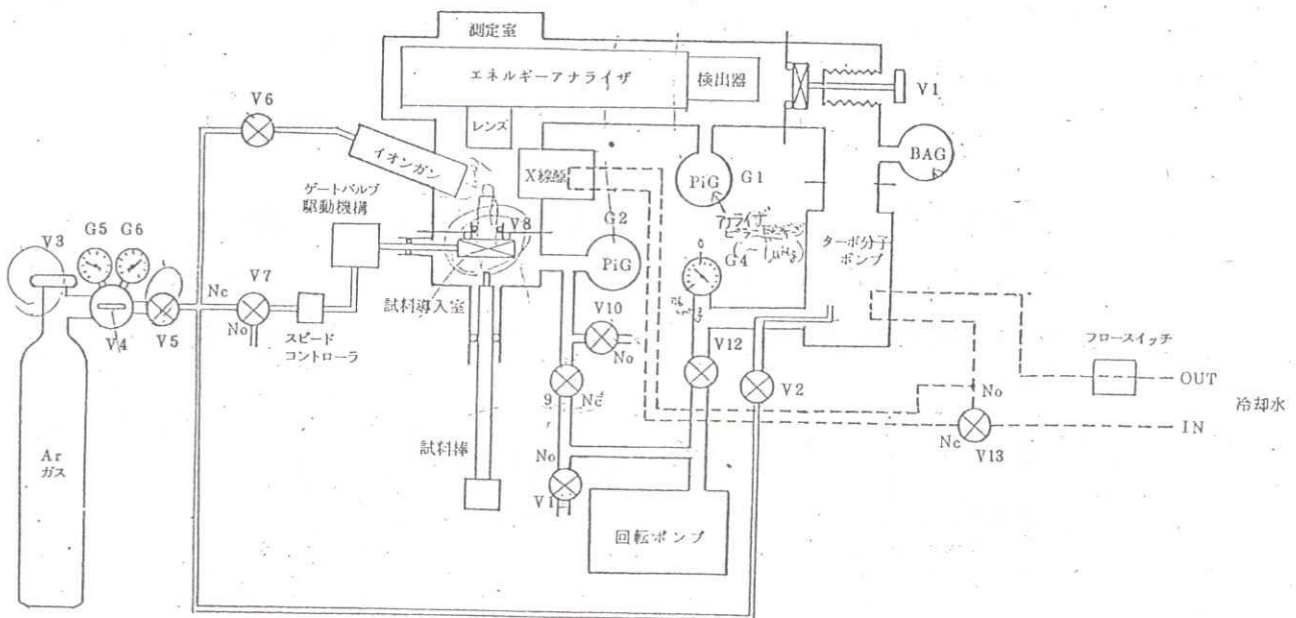


Fig. 3 真空系・圧力系・冷却水系 系統図

4. 光電子分光法の原理は？

電子分光法 (electron spectroscopy) とは、物質に何等かの手段によってエネルギーを供給して、物質から放出される電子などを測定することによって、物質のエネルギー状態に関する情報を得る測定法である。なかでも、光子を励起源とした電子分光法には光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy) とオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy) がある。今回取り上げる光電子分光法について、その測定原理を原子・分子の場合を例として示すと、Fig. 1 のようになる。原子・分子にエネルギー $E_i = h\nu$ の単色光を照射した場合、そのエネルギーが原子または分子のイオン化ポテンシャル I 以上であれば原子・分子はイオン化され、光電子が放出される。照射光のエネルギー E_i からイオン化に要したエネルギー I を差し引いた残りのエネルギー $E_i - I$ は、重い、原子・分子の場合にはほとんど完全に光電子の運動エネルギー E_k になると考えてよい。この E_k をなんらかの方法で測定することができ、 E_i が既知であれば、 $E_i - E_k$ を計算することによって、測定対象となる原子、あるいは分子のイオン化ポテンシャル I を求めることができる。イオン化ポテンシャルは、結合エネルギー (binding energy) とも呼ばれ、ESCA では後者の呼び方が一般的である。

この方法は、用いる光源によって、紫外光を用いた紫外光電子分光法 (ultraviolet photoelectron spectroscopy) と、軟X線を用いたX線光電子分光法とに分類される。前者をUPS、後者をXPSと略す。UPSは、原子価電子のエネルギー状態の研究に適し、高分解能測定を容易に行うことが可能である。XPSは、分解能の点で劣るが、UPSに比べて励起するエネルギーが高いため、より深い軌道の電子 (内殻電子) の情報を知ることが可能である。

*) 軟X線: X線を物質に対する透過能によって定性的に区別するとき、薄い空気層によってもたやすく吸収されるような透過能の小さなX線を軟X線と呼ぶ。これに対して、透過能の高いX線を硬X線と呼ぶ。軟X線の波長は数Å以上数百Åの範囲にあり、その測定には真空排気が必要となる (後述)。

ESCAで一般に用いられるマグネシウムの K_{α} 線は 9.89 \AA (1253.6 eV)、アルミニウムの K_{α} 線は 8.34 \AA (1486.6 eV)である。

5. 測定装置はどのようになっているのか？

Fig. 2 に今回の講習会で使用する装置の全景を、Fig. 3 に装置構成を示す。装置は、大まかに試料を励起するためのX線源、分析を行う際に試料を置く分析室、試料から発生してきた光電子をそのエネルギーによって振り分ける分光器、分光器によって振り分けられた光電子を電氣的信

号に変える検出器，信号処理装置（コンピュータ），電気の運動エネルギーを測定するために十分な真空を維持するための排気系及び試料導入部からなる。この他に，装置によっては，真空中で試料を処理することのできる試料処理室がついている装置，ESCAの他にSIMS，オージェ，走差電子顕微鏡などがついた複合型の装置などがある。

X線源 試料を照射して，表面電子の光電子を励起する。単色X線が必要なことから，一般的には，マグネシウムの K_{α} 線（1253.6 eV）またはアルミニウムの K_{α} 線（1486.6 eV）が用いられることが多い。特にマグネシウムの K_{α} 線がよく用いられる。Fig. 4に本装置のX線源を示す。さらに，アルミニウムの K_{α} 線を分光器を用いて分光することによって単色化したX線を試料に照射することによって，より高精度な測定が可能な装置もある。

分析室 本装置では，最大6 mm径，厚さ5 mmまでの分析試料を分析することが可能である（Fig. 5）。試料は，試料導入室で予備排気された後，分析室とのゲートバルブを開けて分析室に導入する。測定する際には，試料上下移動装置によって，試料はターンテーブルから，エッチング位置，ESCA測定位置の順に持ち上げられる（Fig. 6）。

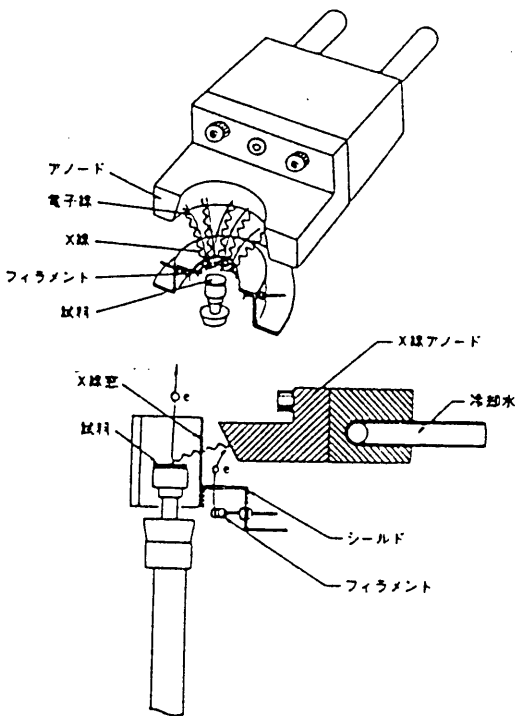


Fig. 4 X線源

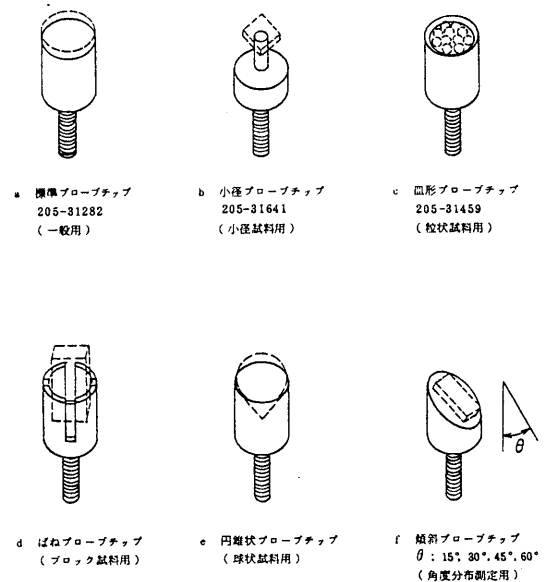


Fig. 5 試料棒

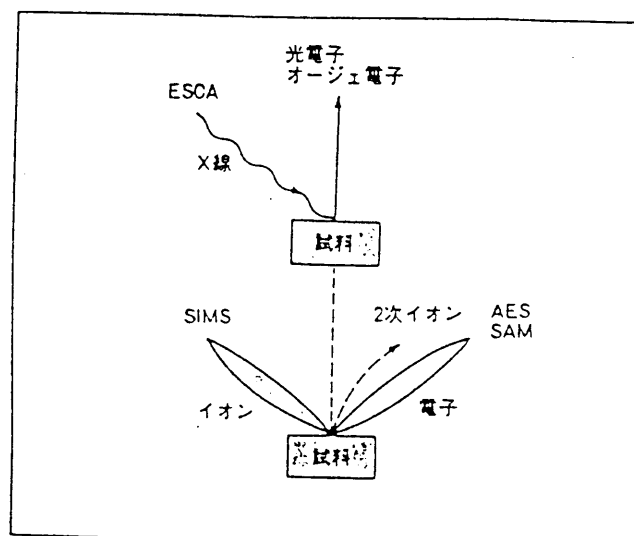


Fig. 6 試料の測定位置

6. 実際に測定するには

[試料の準備]

個体であれば、ブロック、板状、粉末いずれでも可能。

所定の試料ホルダーに装着する。装置によって、形状、大きさ等に制約があるので注意すること。通常、両面テープが試料の固定に用いられるが、走査電子顕微鏡で用いられている導電性の両面テープを用いると、試料のチャージアップを抑制することができるので便利。

10^{-5} Paのオーダーの高真空中で測定するので、分析室で揮発するものは避けること。

吸湿性のあるものは特に取り扱いに注意すること。

粉末試料は、測定後分析室に残らないように細心の注意をすること。

測定する領域は極表面（数十Å以下）であるので試料の汚染には特に注意。

[試料の導入および取り出し]

分析室は常に高い真空度（ 10^{-5} Pa以上）を維持しておく必要があるため、測定試料は試料導入室で予備排気を行ってから、分析室に導入することによって、分析室の真空を維持する。バルブ操作を誤って分析室の真空を破ってしまうと、2日くらい測定ができなくなることもあるので要注意。測定後の試料の取り出しは、この操作の逆の要領で。

[測定したチャートの見方]

通常の測定方法は、0～1000 eVまで広い範囲の結合エネルギーを測定するワイドスキャン（Fig. 7）を測定した後、目的元素の注目する電子軌道の結合エネルギー（付表A）付近を重点的に測定する。（ナロースキャン）。ナロースキャンの例をFig. 8～10に示す。図の横軸は原子核に対する光電子の結合エネルギーで単位は” e V ”，縦軸は光電子の強度で検出器で計測

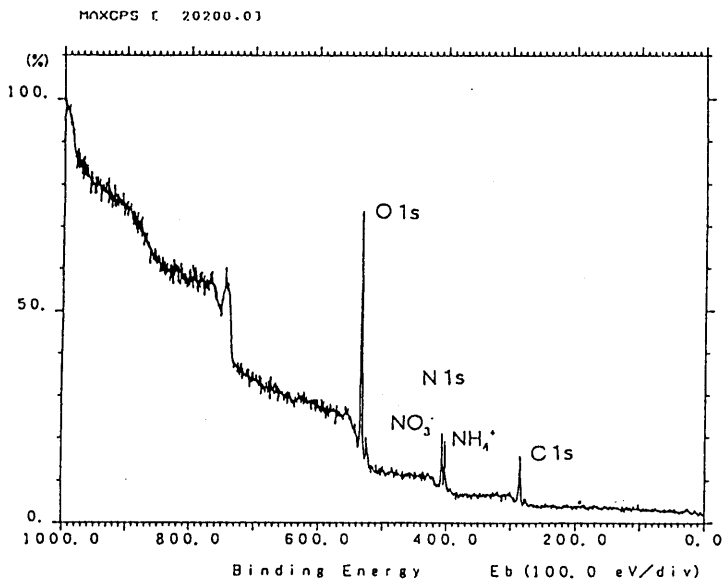


Fig. 7 硝酸アンモニウムのワイドスペクトル

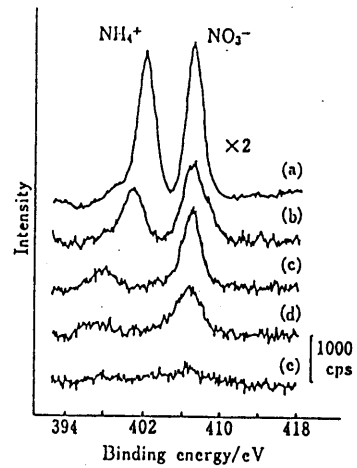


Fig. 8 Photoelectron spectra of N 1s obtained for (a) NH_4NO_3 powder as standard and for graphite specimens immersed in $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ solution after heating at (b) 100, (c) 200, (d) 400 and (e) 600 °C

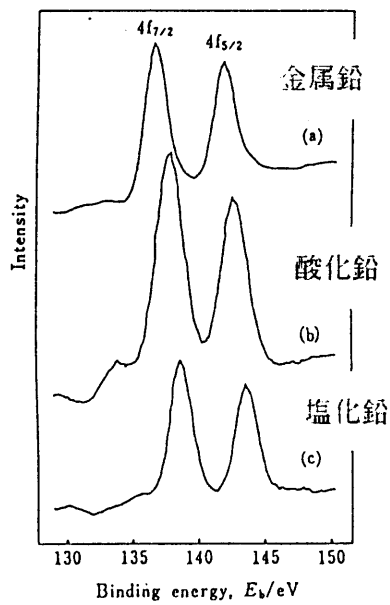


Fig. 9 Photoelectron spectra of Pb 4f for (a) Pb metal, (b) PbO and (c) PbCl_2

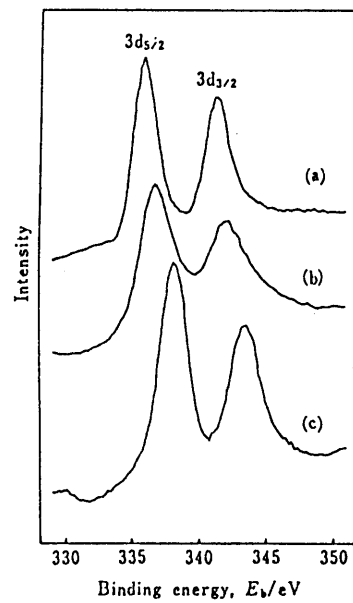


Fig. 10 Photoelectron spectra of Pd 3d for (a) Pd metal, (b) PdO and (c) PdCl_2

したカウント数または”cps” (counts per second) で示され、光電子スペクトルと呼ばれる。

測定した後で行わなければならないことは、試料のチャージアップ（帯電）補正である。測定中試料からは光電子が放出されるので、試料は電氣的にプラスに帯電する。特に試料が絶縁体の場合や、絶縁性の両面テープで固定したような場合には、プラスチャージが大きくなり、スペクトルは正確な位置より数eV高エネルギー側に現れるので、補正が必要である。補正方法は、金を試料表面にごくわずか蒸着してAu 4f_{7/2}の電子の結合エネルギー（84.0 eV）を基準にして行うか、あるいは試料表面に吸着している汚染層のカーボンのC 1s_{1/2}の電子の結合エネルギー（285 eV）を基準にして帯電を補正する。

[状態分析]

原子の結合状態が変わると、結合エネルギーが多くの場合数eV程度変化することから、定性分析の情報に加えて化学結合状態についての情報を得ることができる。

その例として種々の形態の窒素、鉛およびパラジウムの光電子スペクトルをFig. 8～10に示す。硝酸アンモニウムは硝酸イオンの窒素原子（酸素原子と結合）と、アンモニウムイオンの窒素原子（水素原子と結合）の2つの異なる状態の窒素原子を同一分子内に持つために、各々の窒素原子のケミカルシフト（化学シフト）が異なって現れ、2つのピークが生じる（Fig. 8(a)）。Fig. 8(b)～(e)は硝酸アンモニウムと塩化ナトリウムの混合溶液をグラファイト板にとり、同一試料について順に加熱温度を上昇させて測定したときの光電子スペクトルの変化を示したものである。アンモニウムイオンの窒素が硝酸イオンの窒素よりも速く消失することが認められる。

Fig. 9, 10に示すように、金属は金属状態、酸化物、塩化物の順に結合エネルギーが高いエネルギー側にシフトする。

参考文献

光電子分光法（ESCA）の基礎，島津製作所。

X線光電子分光法の操作法，利用法，岐阜大学工学部，櫻井治。

ナノテクノロジー・表面分析の科学，ブルーバックス，講談社，小宮宗治他。