

「硬 X 線光電子分光法における相対感度係数データベースの開発」

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

安野 聡

1 研究の背景と目的

硬 X 線光電子分光法(HAXPES)は、5 ~14 keV の硬 X 線を励起光として用いることから従来の軟 X 線を使用した光電分光法と比べて検出される光電子の運動エネルギーが数倍大きく、検出深さが大きくなる(図 1)。このため試料深部の電子状態や結合状態を非破壊で調べる事が可能であり、学術利用のみならず様々な産業分野への応用も進んでいる[1]。これまでに筆者らも勢力的に HAXPES 技術の高度化と適用分野の広範化に努めてきた[2]。一方で、純物質や化合物等の基礎的なデータに関する報告は少なく、特に組成の定量評価

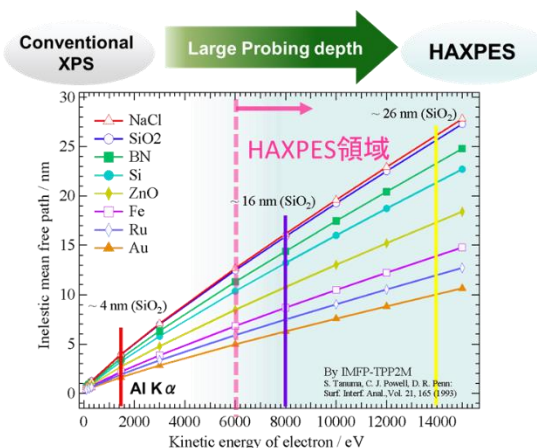


図 1. 各物質における光電子の運動エネルギーに対する検出深さ(非弾性平均自由行程)

に必要な相対感度係数のデータベースが整備されていない課題がある。このため、現状では光電子分光法の特徴の一つである組成の定量評価を行うことが出来ていない。評価技術として HAXPES の実用性を引き上げるためには、従来の軟 X 線光電子分光法とは異なる新しい専用のデータベースが必要である。本研究では硬 X 線領域における相対感度係数のデータベース開発によって組成の定量評価を実現させ、HAXPES の実用性をさらに向上させる事で研究開発における物理分析ツールとして定着化させることを目的とする。

2 研究方法・研究内容

相対感度係数の取得方法には様々な方法があるが、本研究では Wagner[3]らが提唱する、化合物中の異なる元素の光電子強度の比を相対感度係数とする方法を参考にする。単位立体角あたりの光電子の強度は以下の様に表される。

$$I = nFTDA\Delta\Omega(d\sigma/d\Omega)\lambda, \tag{1}$$

n は原子密度、 F は X 線強度、 T は分光器の透過関数、 D は検出効率、 A は測定面積、 $\Delta\Omega$ は検出器の立体角、 $d\sigma/d\Omega$ は光イオン化微分断面積、 λ は光電子の非弾性平均自由行程である。ここで、感度係数を以下のように仮定すると、

$$S = TDA(d\sigma/d\Omega)\lambda, \tag{2}$$

化合物を構成する元素 a、b の組成比は

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_a/S_a}{I_b/S_b}, \quad (3)$$

と表すことができ、対応する元素の光電子強度を感度係数で除することによって組成比を得ることができることが分かる。これら元素の感度係数の比(S_a/S_b)は

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{T_a D_a A_a (d\sigma/d\Omega)_a \lambda_a}{T_b D_b A_b (d\sigma/d\Omega)_b \lambda_b} \quad (4)$$

となり、これが相対感度係数となる。式(1)からも分かるように、光電子強度は光電子の非弾性平均自由行程(λ)に依存するが、式(4)の通り同一物質を構成する異なる元素から得られる相対感度係数には λ が比の形で含まれており、この比がマトリクスが変わっても大きな影響を受けないと考えられる事から、化合物から求めた相対感度係数では、 λ に関する補正を必要としない特徴がある。HAXPES は軟 X 線に比べて広い範囲の運動エネルギーの光電子が対象となる。このため、測定した準位の運動エネルギーに依存して λ が大きく異なるため、補正の必要のない同方法は簡便で扱いやすく HAXPES に適した方法と言える。本研究では始めに光電子分光法で一般的に使用される機会の多い 1s、2s、2p_{3/2}、3d_{5/2} 軌道を中心とした各元素の相対感度係数を実験的に求め、結合エネルギーに対する関係性を明らかにする。関係性を明らかにすることで、測定や入手が困難な元素の相対感度係数の推定が可能となり、多くの元素と軌道に関する(漏れの無い)データベースを完成させる事ができると期待している。

・測定試料

本研究では、相対感度係数を求めるための第一標準を O1s 軌道とし、測定試料には主に酸化物粉末試料を用いた。酸化物は帯電現象が測定の妨げとなることが予想された。このため、始めに酸化物粉末試料に対する帯電低減技術を確立することを目的として Cr₂O₃ 粉末に対して様々な帯電対策処理を施したものを測定し効果を確認した。帯電対策処理としては、Cr₂O₃ 粉末にグラファイト(粒径 200 μm)、カーボンブラック(粒径 50 nm)、コロイダルグラファイトを混ぜ合わせたもの。粉末保持材として、インジウムシート、カーボンナノチューブシート

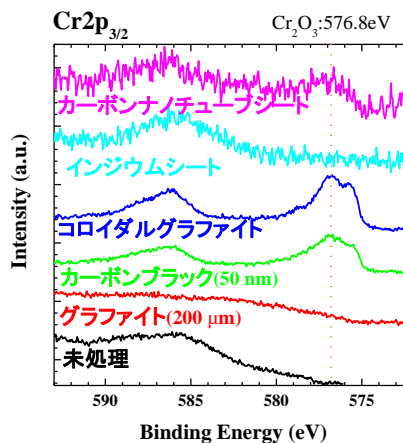


図 2. Cr₂O₃ 粉末試料の Cr2p_{3/2} スペクトル

を使用したものを準備した (未処理はカーボンテープを使用)。図 2 に Cr₂O₃ 粉末の Cr2p_{3/2} スペクトルを示す。この結果、酸化物粉末試料にカーボンブラックやコロイダルグラファイトを混ぜ合わせて導電性を付加処理が、ピーク位置や形状が文献値[4]に近い値を示し、有効な帯電対策であることが分かった。このため、試料帯電が認められる試料については、カーボンブラックやコロイダルグラファイトを混ぜ合わせたものを測定に使用した。今回の測定で用いた試料を以下に示す。LiF, SiC, GaN, AlF₃, NaCl, MgO, MgAl₂O₄, Al₂O₃, SiO₂, GaP, ZnS, KCl, KTaO₃, Sc₂O₃, TiO₂, SrTiO₃, VO₂, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, ZnO, Ga₂O₃, GeO₂, GaAs, ZnSe, SrO, ZrO₂, MoO₃, RuO₂, PdO, CdS, In₂O₃, SnO₂, InSb, HfO₂, Ta₂O₅, WO₃, IrO₂, PbO.

・測定方法

HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU に設置されている VG シエンタ社 R4000-10keV 硬 X 線光電子分光装置で実施した。励起 X 線エネルギーは 7.94 keV、入射ビームサイズは 20 $\mu\text{m} \times 2\text{mm}$ 、入射角度は試料表面から 10°、出射角 80°にてパスエネルギー 200 eV で測定を行い、各試料における 1s、2s、2p_{3/2}、3d_{5/2} 軌道の HAXPES スペクトルを取得した。

3 研究成果

図 3(a)–(d)に 1s、2s、2p_{3/2}、3d_{5/2} 軌道における相対感度係数を結合エネルギーに対してプロットしたものを示す。また計算値の相対感度係数も併せて図 3 に示している。計算値は以下の式(5)から求めている。

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{(d\sigma/d\Omega)_a \lambda_a \left(\frac{E_a}{E_b}\right)^{-1}}{(d\sigma/d\Omega)_b \lambda_b} \quad (5)$$

E は各軌道スペクトルの運動エネルギーを示している。また、 $d\sigma/d\Omega$ は参考文献[5-7]を参考に算出し、 λ は光電子は TPP-2M 式[8]から算出した値を用いている。

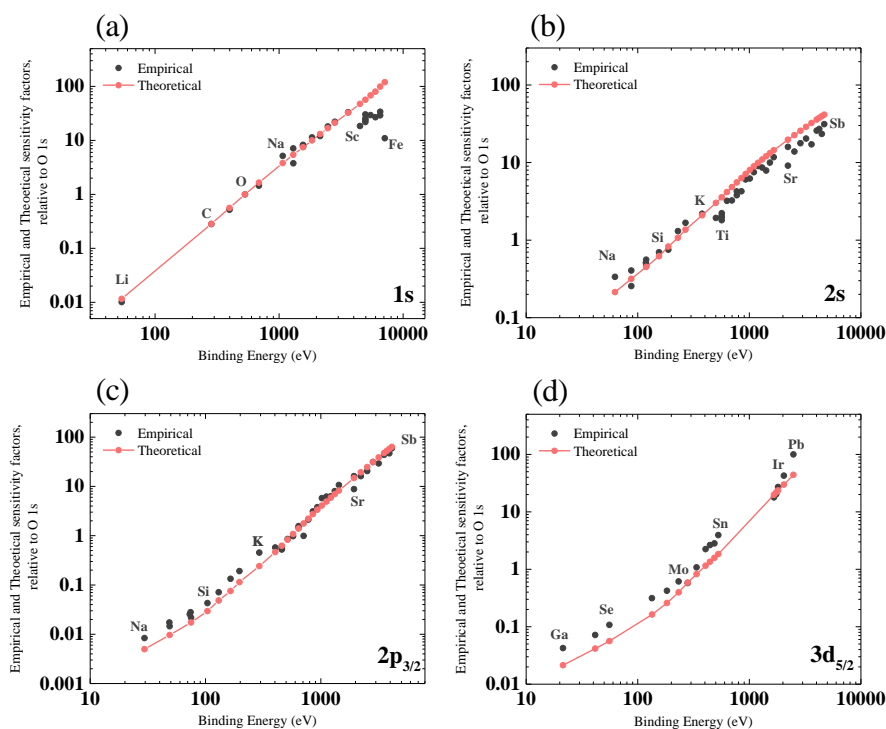


図 3. 実験値及び計算値の相対感度係数の比較 (a)1s, (b)2s, (c)2p_{3/2}, (d)3d_{5/2}

図 3 より、実験値及び計算値ともに結合エネルギーの増加に伴って相対感度係数の値が大きくなる傾向が認められた。特に、1s 軌道(高結合エネルギーを除く)と 2p_{3/2} 軌道(結合エネルギー 500 eV 以上の領域)は実験値と計算値の値が近い。一方で、2s 軌道の一部や 3d_{5/2} 軌道では値が大きく乖離しているものも見られており、現状では単純にイオン化断面積の文献値と TPP-2M 式による λ を使った計算値では硬 X 線領域における相対感度係数を完全に再現できない可能性があることがわかった。また、放射光 X 線を使用した HAXPES

はX線のエネルギーは固定ではなく、エネルギーを自由に選択できる事が特徴であるが、実験値のみで全ての X 線エネルギーの相対感度係数をデータベース化することは現実的ではない。このため、今後はさらに他の代表的な X 線エネルギーについてのデータ収集を行い、実験値と計算値を照らし合わせることによって、X 線エネルギーと対象とする元素軌道の情報から相対感度係数を算出できるような計算式や仕組みを確立させていく必要があると考えている。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本件研究では相対感度係数算出のための第一標準元素を O1s とし、酸化物試料を対象とすることを特色とした方法を用いた。これは多くの元素において酸化物が存在し、比較的簡便に試料入手できることも大きな利点であるためである。本研究によって HAXPES に最適で扱いやすい相対感度係数取得法が確立できれば、本データベースの開発が加速するだけでなく、他施設や使用者自体での相対感度係数取得に応用できると期待される。本研究が実用上の標準方法となれば、長期間に渡って広く使用されることが見込まれ、これを日本の放射光施設から提案する事ができれば日本の放射光 X 線分光技術の発展に寄与するとともに、実用的な研究開発技術として定着化させることにも繋がり、様々な科学技術・産業分野の発展や研究開発に貢献できると期待される。

参考文献

- [1] K. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A601**, 32 (2009).
- [2] S. Yasuno, H. Oji, T. Koganezawa and T. Watanabe, AIP Conf. Proc. **1741**, 030020 (2016)
- [3] C.D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, Surf. Interface Anal. **3**, 211(1981)
- [4] C. Sleight, A. P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens, and R.J. Meier, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **77**, 41 (1996)
- [5] J.H. Scofield, Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 KeV Lawrence Livermore Lab. Rept. 1973, UCRL-51326
- [6] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, and V. G. Yarzhemsky, Atomic Data and Nuclear Data Tables **77**, 97 (2001)
- [7] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, and V. G. Yarzhemsky, Atomic Data and Nuclear Data Tables **82**, 257 (2002)
- [8] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn Surf. Interf. Anal. **43**, 689 (2012)