

## 硬X線励起の深い内殻準位からの光電子計測の開発

極限計測ユニット 表面化学分析グループ 吉川英樹

### 1. 背景・目的

硬X線光電子分光法(HARd X-ray PhotoElectron Spectroscopy: HAXPES)は、20~30 nmの深さまでの試料の組成、化学状態、電子状態を非破壊で解析する手法として学術的にも産業的にもその有用性が広く認識されつつある。ただし、その硬X線光電子分光法で観察される主な光電子ピークは、結合エネルギー1.4 keV以下の浅い内殻準位からのものであり、それよりも大きな結合エネルギーを持つ深い内殻準位からの光電子ピークについては観察されることは少なかった。これは、浅い内殻準位からの光電子については、軟X線励起による光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)の長い歴史のおかげで各物質における光電子ピークの化学シフト量について文献値が既に存在しているのに対して、深い内殻準位からの光電子については、この化学シフト量について文献値が非常に少ないことに由来している。本研究は、硬X線光電子分光法における新しい計測モードとして、深い内殻準位を計測することの利点を明らかにすることで、深い内殻準位からの光電子スペクトルの利用を行い、深い内殻準位の化学シフト量のデータベース構築を推進することを目的としている。

### 2. 研究成果

図1にSe, Ti, Pt, Pd, Sの各元素の主要原子軌道の光イオン化断面積の励起X線エネルギー依存性の理論値を示す(縦軸と横軸は対数表示)。この図から分かるように、X線のエネルギーが大きくなると共に光イオン化断面積は指数関数的に減少している。通常、X線光電子分光では、結合エネルギー1.4 keV以下の浅い内殻準位(図中の"shallow core")を計測するため、X線のエネルギーが2 keV以下の軟X線光電子分光では、実用的な感度が得られても、X線のエネルギーが6 keV以上の硬X線光電子分光となると2桁以上も小さい感度しか得られない。その問題を解決する方法として、図1中の"deep core"と記載した深い内殻準位からの光電子を観察する方法がある。硬X線光電子分光で計測する"deep core"の光イオン化断面積は、軟X線光電子分光で計測する"shallow core"の光イオン化断面積と同程度の値を持つため、実用的に優れている。

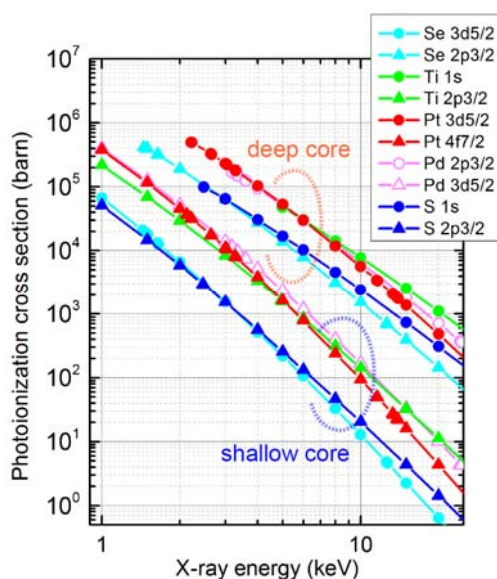


図1 Se, Ti, Pt, Pd, Sの各元素の主要原子軌道の光イオン化断面積の励起X線エネルギー依存性 [1]

図2に深い内殻準位を6 keVのX線を使った硬X線光電子分光で観察した例を示す。OH基で終端された異なる世代の dendrimer と Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子を水溶液中に共分散させた試料について、Pt<sub>3</sub>Ti ナ

ノ粒子が dendrimer 中に内包されているかどうかを実証するために行った Pt 3d 光電子ピーク (結合エネルギー 2122~2125 eV) の計測結果である[2]。なお、dendrimer は世代が大きくなるにつれてサイズが大きくなる。図 2 の結果から、第 5 世代の OH 基終端 dendrimer (G5OH) と Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子を共分散させた試料のみ Pt 3d ピークが高結合エネルギー側にシフトしている。これは微視的空間内でナノ粒子が基板から電気絶縁されている場合に起こる final state 効果であり、Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子が第 5 世代の OH 基終端 dendrimer に内包されていることを示している。通常、Pt の光電子スペクトルの観察には Pt 4f ピークを用いるが、Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子

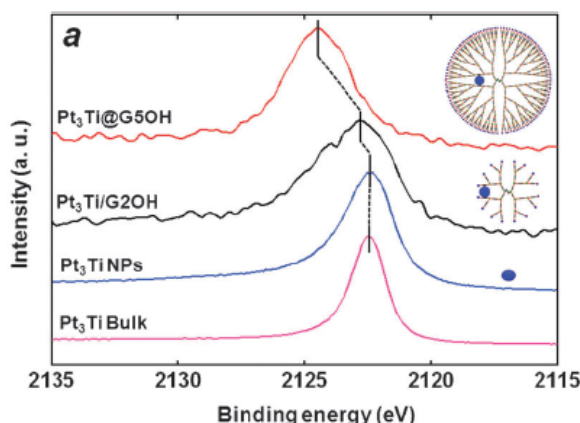


図 2 6 keV の X 線を使った硬 X 線光電子分光による Pt 3d の光電子ピーク。第 2 世代の OH 基終端 dendrimer (G2OH) や第 5 世代の OH 基終端 dendrimer (G5OH) と Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子を共分散した試料での結果。参照試料として、Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子と Pt<sub>3</sub>Ti バルクの結果も示している。[2]

の量が極微量であったため Pt 4f ピークは観察が困難であった。そこで、光イオン化断面積の大きな Pt 3d ピークを用いることでピークの検知と結合エネルギーの変化を観察することができた。このことは、図 1 にある 6 keV の X 線に対する Pt 4f と Pt 3d の光イオン化断面積の大きな違いから理解できる。

図 2 の結果は、深い内殻準位を観察することで極微量ナノ物質の電子状態を明瞭に観察したものであるが、組成の定量値については議論しなかった。硬 X 線光電子分光において定量分析は、実用上重要であるため、本研究では深い内殻準位の高感度観察だけでなく定量評価を行う基盤構築も行った。具体的には、光イオン化断面積および非対称パラメーターから各元素の各原子軌道からの光電子の感度係数を求め、それをデータベース化する作業を行った。光電子の光イオン化断面積については、式(1)~(3)の近似式[3,4]を用いた。

$$\sigma_{nl}(E) = \sigma_0 \cdot F\left(\frac{E}{E_0}\right) \quad (1)$$

$$F(y) = (y - 1)^2 y^{-Q} (1 + \sqrt{y/y_a})^{-P} \quad (2)$$

$$Q \equiv 5.5 + l - \frac{P}{2} \quad (3)$$

ここで、 $y = E/E_0$  で  $E$  は X 線のエネルギーで、 $E_0$ 、 $y_a$ 、 $P$  はフィッティングパラメーターで、 $l$  は方位量子数で、 $l = 0, 1, 2$  (s 軌道, p 軌道, d 軌道) となる。 $P$  と  $Q$  と  $l$  の間には、式(3)の関係がある。式(1)~(3)は、エネルギーの大きなところで Bethe and Salpeter の式  $\sigma_{nl}(E) \propto E^{-3.5-l}$  [5] に漸近するようになっており、この式を外挿で使用する事の妥当性を担保している。なお、文献[3,4]のオリジナルの式では、式(2)の  $(y - 1)^2$  の項が、 $(y - 1)^2 + y_w^2$  となっているが、フィッティングパラメーターの数を減らしたいので、現状では、X 線のエネルギーが吸収端の近傍になったときに必要になる  $y_w^2$

の項はゼロとして扱うことにした。 $y_w^2$  の項をゼロとして扱うのは、ある内殻準位の吸収端近傍にX線のエネルギーが近い場合、光電子の運動エネルギーは小さくなるが、このような運動エネルギーの小さ

テーブル 1 原子番号 13~19 における光イオン化断面積を定式化した際の各パラメーターの値

atomic No	atomic Name	orbit	BE	L	E0	P	logK	Ya	Q
13	Al	1s	1564	0	43.28598	4.166632	13.39887	27.69956	3.416684
13	Al	2s	121	0	14.05922	6.454782	10.02993	35.82905	2.272609
13	Al	2p1	77	1	27.8708	5.742222	12.14132	30.91211	3.628889
13	Al	2p3	77	1	25.02976	5.846478	12.9711	32.23618	3.576761
14	Si	1s	1844	0	50.73378	4.043611	13.29767	29.56235	3.478194
14	Si	2s	154	0	17.47061	6.250218	9.993924	36.77814	2.374891
14	Si	2p1	104	1	28.85355	5.791611	12.25425	33.66178	3.604194
14	Si	2p3	104	1	26.14049	5.881123	13.08601	34.65611	3.559438
15	P	1s	2148	0	56.92038	3.984503	13.22908	31.35865	3.507748
15	P	2s	191	0	25.14529	5.885764	9.967253	34.49598	2.557118
15	P	2p1	136	1	35.03793	5.775835	12.19521	30.54603	3.612083
15	P	2p3	135	1	27.43783	5.796323	13.18703	39.7976	3.601839
16	S	1s	2476	0	57.83146	4.114748	13.24157	31.6487	3.442626
16	S	2s	232	0	18.51029	7.909012	9.588755	20.76989	1.545494
16	S	2p1	170	1	34.28296	5.535382	12.36517	43.00588	3.732309
16	S	2p3	168	1	28.82202	5.780107	13.26017	43.41605	3.609946
17	Cl	1s	2829	0	58.71994	4.23949	13.2459	31.92524	3.380255
17	Cl	2s	277	0	31.0606	5.833509	9.865552	36.10855	2.583246
17	Cl	2p1	208	1	35.87531	5.45836	12.45073	49.14392	3.77082
17	Cl	2p3	206	1	30.34825	5.777057	13.33387	45.89834	3.611472
18	Ar	1s	3206	0	59.79887	4.350817	13.23906	32.29519	3.324592
18	Ar	2s	326	0	35.52112	5.872572	9.787815	34.12983	2.563714
18	Ar	2p1	251	1	36.79574	5.52569	12.54636	50.58713	3.737155
18	Ar	2p3	248	1	33.48177	5.542489	13.38657	54.0148	3.728755
18	Ar	3s	29	0	16.71885	4.62593	8.957056	173.5405	3.187035
19	K	1s	3611	0	60.89201	4.463326	13.21255	32.74766	3.268337
19	K	2s	381	0	28.7534	6.164586	9.76075	40.14012	2.417707
19	K	2p1	299	1	43.18747	5.440653	12.42853	50.70682	3.779674
19	K	2p3	296	1	41.71724	5.375978	13.20452	53.37552	3.812011
19	K	3s	37	0	11.12709	4.817393	9.338802	249.8075	3.091303

い光電子を HAXPES では扱う必要が無いためである。

この近似式を使って、軟X線光電子分光から硬X線光電子分光まで利用できる光イオン化断面積の値のテーブルを作成したので、その一例をテーブル 1 に示す。このテーブルに加えて、多極子遷移まで考慮した光電子の非対称パラメータ、光電子の非弾性平均自由行程までを考慮して、光電子の感度係数を求めた。なお、感度係数の算出にあたり、電子分光の感度係数に関する国際標準規格である ISO 18118 "Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy - Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials" に準拠した。この結果は、論文として発表すると共に、データベースとして一般公開する予定である。

### 3. 展望

硬X線光電子分光において深い内殻準位の光電子ピークの利用は、%オーダーに留まっている XPS の微量元素の化学状態分析の検出下限を大幅に下げる可能性につながり、学術利用だけでなく工業利用の面でも重要である。本研究によってデータベース化する感度係数は、微量元素の化学状態分析の定量分析に直結しており、それを組み込んだソフトウェアの開発を行うことで、将来の微量元素の化学状態の high-throughput 計測が実現すると期待される。

### 参考文献

- [1] H. Yoshikawa, I. Matolínová, V. Matolín, J Electron Spectrosc Relat Phenom 190 (2013) 127.
- [2] G. Saravanan, T. Hara, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi and H. Abe, Chem. Commun. 48 (2012) 7441.
- [3] D. A. Verner and D. G. Yakovlev, Astron. Astrophys. Suppl. Ser. **109**, 125-133 (1995).
- [4] D. A. Verner, G. J. Ferland, K. T. Korista and D. G. Yakovlev, Astrophysical Journal **465**, 487-498 (1996).
- [5] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms (Springer, Berlin, Heidelberg, New York)