

# 用語解説(3)

## 『X線が関与した表面分析法』

ARXPS (Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy; 角度分解X線光電子分光法)\*

軟X線 (Al K $\alpha$  線, Mg K $\alpha$  線またはシンクロトン放射光など数 100~1500 eV 程度の単色光) を固体表面に照射し, 放出される光電子をエネルギー分析して固体表面に関する情報 (組成と状態) を取得する方法である XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) において, 光電子の放出角度分布を角度分解型光電子分光装置により測定する方法を ARXPS という。

ARXPS は通常, 測定目的により 2 種類に分類される。すなわち, 一般の固体試料に対して, 測定される表面深さが放出光電子の取出し角度により変化することを利用して, 試料の表面深さの方向の不均一性に関する情報を得ようとする方法と, 単結晶試料を用いて光電子の回折現象を測定し, 結晶表面の構造情報を得ようとする方法である。

後者の方法は特に, XPED (X-ray Photoelectron Diffraction; X線光電子回折) または XPD と呼ばれるが, 特定原子 (元素) から得る光電子を光源とする電子 (線) 回折法として解釈することができ, ①表面から数 10 $\text{\AA}$  の結晶構造の規則性, 対称性, ②結晶中の特定原子 (構成成分原子, 拡散原子, 不純物原子などを含む) の原子位置, ③結晶表面の吸着原子 (分子) の位置などに関する情報を与える。

\* 1) 河野省三: 表面科学, 2 (1981) 152.

2) 二瓶好正: おんせき, (1984) 628. (二瓶)

EDX, WDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; エネルギー分散形 X線分光器, Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer; 波長分散形 X線分光器)\*

X線を分光する方式にエネルギー分光と波長分光がある。EDX では, 半導体 (Si(Li) や Ge) の p-n 接合部に X線を入射させ正孔-電子対を発生させ, カスケード現象により電子を増殖しながら電極に導き電気パルスとして取り出す。その出力パルスの高さは X線のエネルギーにほぼ比例するので, 波高分析器でパルス高き毎にすなわちエネルギー毎に分離検出することができる。WDX は, 分光素子 (LiF といった単結晶やステアリン酸鉛の積層膜など) を用いてブラッグの回折条件により分光した後, 比例計数管等により電気パルスとして検出する。EDX は MC-PHA (多チャンネル波高分析器) と組み合わせることにより多元素同時検出が可能で, 分析時間も概して短い。しかしエネルギー分解能 (すなわち元素分離能) や S/N 値が WDX より 1 桁以上悪く, 多元素試料の微量元素の検出には不向きである。WDX は機械的分光器を動かして時系列的に検出して

いくので概して時間がかかるが, 分析精度は高い。両者の性能・操作・保守には一長一短あり使い分けが望ましい。なお, 最近では EDX の定量性の向上や WDX における分析時間の短縮が計られている。

\* 副島: 物理分析法講座 I (1982), 日刊工業新聞社

(副島)

PSD (Photon Stimulated Desorption; 光刺激脱離)\*

光子を固体表面に照射した時, その表面に吸着している分子や原子は励起され脱離する。この脱離を PSD あるいは PID (Photon Induced Desorption; 光誘起脱離) という。PSD は最初, 光による熱の影響とも考えられたが, 脱離に必要なエネルギーに下限があることや熱入力低減化にもかかわらずおこること等から, 光そのものによる励起に起因すると認められるに至った。PSD のモデルは大別して 2 種ある。Menzel, Gomer, Redhead によるモデルでは電子衝撃脱離と同様に, 吸着分子が光照射により反結合軌道へ電子が励起され, 励起中性粒子状態, イオン化状態をへて, 10<sup>-10</sup> 秒程度の時間で脱離する。Feibelman, Knotek のモデルでは, 光照射により下地金属 (あるいは吸着原子自身) にホールが発生しオージェ遷移に伴う電荷移動が吸着原子におこる。このため陽イオンあるいは中性粒子となって吸着原子が脱離する。脱離粒子の内 0.1% 程度はイオンとして, 残りは中性粒子として脱離し, 脱離確率は 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> ions/photon である。200 eV 以下のエネルギー領域の光は表面 EXAFS や角度分解型 PSD 等表面科学研究の手段として発展中である。keV 領域以上の光による PSD も測定されているが, 光源に制約されていたこともありその数は多くない。シンクロトン放射の利用により PSD の研究は今後大きく発展すると予想される。(小林)

Scanning ESCA (Scanning Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)\* と Imaging XPS (Imaging X-ray Photoelectron Spectroscopy)\*

ESCA (XPS と同義) は, あらゆる固体表面を非破壊で, しかも元素分析だけでなく状態分析もできるという利点を持っているが, 一方軟 X線励起法であるため, 電子やイオンのように照射ビームを絞りにくく, 微小部の分析ができないという欠点も併せ持っている。もし ESCA で微小部の分析ができれば, 飛躍的に ESCA の利用価値が上ると期待を込めて, 関係者の間でしばしば総称的に Micro ESCA という言葉が使われているが, この言葉はまだ一般的でない。Scanning ESCA は, 薄膜ターゲットと薄い試料を密着させ, ターゲットの後方から細く絞った電子ビームを走査する方法である。Imaging XPS は, エネルギーアナライザの出口に位置敏感型検出器を置き, 入口に置かれた試料の像その上に作って, 試料の 2 次元情報を得ようとする方法である。その他, 磁場投影型光電子顕微鏡や, X線自身をゾンプレートや全反射鏡で絞り, 微小部分析を行うという試みもある。いずれも微小部分析のための ESCA として実用段階に達していないが, 今後の発展が期待される領域である。

\* C. T. Hovland: Appl. Phys. Letters 30 (1970) 274.

\*\* N. Gurker, et al: Surf. Interface Anal. 3 (1980) 13.

(山内)

**SEXAFS** (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure; 表面 EXAFS)\*

オージェ電子, 2次電子, 光脱離イオン等の収率の励起エネルギー依存性を測定することにより表面に敏感な EXAFS が得られるが, これらを総称して SEXAFS と呼ぶ。集光・単色化されたシンクロトロン放射光を超高真空中で試料に照射し, オージェ電子は通常 CMA (Cylindrical Mirror Analyser) で, 2次電子はスパイラルトロンで, また光脱離イオンは TOF (Time of Flight) 法による質量分析で検出するが, いずれも通常の透過吸収スペクトルに比して極めて高い表面感度を有するため表面・界面・吸着種の有力な構造研究手段になりつつある。オージェ電子による検出法は脱出深さが電子の運動エネルギーに依存するため表面感度を制御することができ, 信号対バックグラウンド比も大きい。これに対し C, N, O 等軽元素では励起エネルギー走査により光電子ピークとオージェ電子ピークが重なるため2次電子検出法を用いる。光イオン脱離はまだその機構が充分解明されてはいないが, 最も表面感度が高く“サイト敏感”な性質を有するため表面吸着種の研究に適している。光電子収率は放出される光電子の強い角度分布のため EXAFS を得るには広い立体角(4 $\pi$ )にわたってこれを測定しなければならぬが, 最近では, CIS (Constant Initial state) モードで光電子収率を測定する試みも始められており, 将来, 光電子収率の角度分布を積極的に構造研究に利用して情報量を増やすことも期待される。

\* 1) J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau, and P. Pianetta: Phys. Rev. B 20 (1979) 664.

2) R. Jaeger, J. Stöhr, J. Feldhaus, S. Brennan, and D. Menzel: Phys. Rev. B 23 (1981) 2102, (大柳)

**SXAFS** (Soft X-ray Absorption Fine Structure, 軟X線吸収微細構造)\*

X線の吸収スペクトルを吸収端より上, 0.5~1 keV までの広い領域を測定すると, 吸収係数は微細な構造 (EXAFS) をもつ。このスペクトルの解析から物質の局所構造に関する情報が得られる。これは軟X線領域 ( $h\nu=0.1\sim 5$  keV) においても同様であり, SXAFS と呼ぶ。軟X線領域に K 吸収をもつ元素としては, 金属, 半導体やその表面に関係の深い C, N, O, F, Si 等, 生体試料で重要な役割を果たす S, Ca, K, P 等がある。

実験の面では, 硬X線の EXAFS に比べてはるかに難しい。それは, 軟X線領域では空気による吸収が大きいために, 試料を真空中におかなければならないからである。また, 軟X線領域の連続で明るい光源は通常の実験室では得にくく, 放射光を光源とすることによって初めて可能となる。測定法としては, 透過法を使うことは稀であり, 吸収と等価な二次電子収量, オージェ電子収量, あるいは光脱離イオン収量の測定を用いる。これらは主として表面近傍の原子だけをサンプリングしており, 得られたスペクトルの解析によって表面近傍の局所構造解析が可能となる。これまで, Ni, Al, GaAs, Si 単結晶上の酸素, Ni 上の硫黄など限られた系しか報告されていない。

\* J. Stöhr, R. Jaeger, J. Feldhaus, S. Brennan, D. Norman, and G. Apai: Applid Optics 19 (1980) 3911.

J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta: Phys. Rev. B 20 (1979) 664. (太田)

**SXANES** (Soft X-ray Absorption Near Edge Structure; 軟X線吸収端近傍構造)\*

一般に内殻単位の吸収端近傍の吸収係数は急激な立上がりと顕著な構造を示す。これは, 内殻電子が束縛空準位, あるいは, 連続状態に励起されることによって生ずるものである。金属のような導電体では, 内殻空孔の電荷が伝導電子によってスクリーニングされる為, 吸収端構造はそのまま伝導帯のバンド構造を反映すると考えられる。しかし, 半導体や絶縁体物質では, 内殻空孔のポテンシャルに起因する特徴的なスペクトルを与える。これはしばしば遷移確率が異常に大きくなる共鳴現象として現われる。

軟X線領域の吸収端近傍構造は, 通常の線源でも測定可能なことから実験室系で古くから行なわれてきている。しかし, 表面に関連した SXANES は放射光を光源として初めて可能になった。原子分子が金属表面に吸着した系で, 原子分子の K 吸収端近傍の吸収スペクトルをオージェ電子収量法で測定すると, 表面近傍の SXANES が得られる。特に, 放射光の偏光性を利用して, 金属表面と入射光の角度を変えて測定すると, 吸着原子・分子と金属原子のなす角によって吸収係数が変化する。多重散乱を考慮した理論計算との比較から, 原子・分子の表面配位に関する情報が得られる。

\* J. Stöhr and R. Jaeger: Phys. Rev. B 26 (1982) 4111.

A. Bianconi, M. Dell' Ariccia, P. J. Durham and J. B. Pendry: Phys. Rev. B 26 (1982) 6502.

"EXAFS and Near Edge Structure" ed. by A. Bianconi, L. Incoccia, and S. Stipeich, Springer-Verlag, Berlin 1983. (太田)

**SXAPS** (Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy; 軟X線出現電圧分光法)\*

SXAPS は加速電子を固体試料に当て放出された軟X線総量を加速電圧の関数として検出する方法である。加速電圧 (普通 1~2 kV 以下) を増加すると連続X線量の増加とともに内殻電子軌道レベルの結合エネルギーと等しい加速電圧で特性X線が放出されはじめるため, X線総量が急激に増加する。この特性X線が出現する電圧値から表面原子の同定や状態分析が可能である。軟X線のかわりにオージェ電子を検出する方法は AEAPS (Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy) とよばれ区別されている。出現電圧以上ではスペクトルは空の状態密度 (unoccupied density of states) の self-convolution に比例する。従ってスペクトルの半値幅や微細構造から試料の空のバンド構造 (電子状態) を調べることが出来る。APS (SXAPS, AEAPS の総称) はX線吸収分光法と同様の分光法であることから出現電圧以上に微細構造が現われる。これは EAPFS (Extended Appearance Potential Fine Structure) とよばれ EXAFS と同様に局所構造の解明に利用される。この方法の長所は装置が簡単に作れることである。短所としてはある元素では (Cu など) スペクトル強度が弱い点があげられる。

\* R. L. Park: Surf. Sci., 48 (1975) 80. (福田)

用語解説委員会

井村 泰三, 大島 忠平, 副島 啓義, 中山 景次,  
福田 安生, 富崎 榮三 (五十音順)