

第2章 X線光電子分光法とレーザープラズマX線源

本章では、X線光電子分光法とレーザープラズマX線源の特徴を示す。また、本研究で用いる装置の光電子顕微鏡における位置付けについて述べる。

2-1 X線光電子分光法 (XPS)

物質から放出される光電子は、様々な運動エネルギーを持っている。光電子の運動エネルギー E_K は、照射するX線のエネルギーを $h\nu$ 、光電子が物質内で束縛されていたときの結合エネルギーを E_B 、装置の仕事関数を ϕ とすると、

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2-1)$$

という関係になる (図2-1)。このことから、照射するX線のエネルギーをあらかじめ決めて光電子の運動エネルギーを測定することにより、物質の結合エネルギー E_B を知ることができ、すなわち物質の電子状態を知ることがわかる。

XPSの特徴としては、まず第一にX線というエネルギーの高い電磁波で励起するために、結合エネルギーの高い内殻準位の電子状態を調べることができる点である。また、結合エネルギーは元素固有の値をとり、その値はおおよそ元素番号の自乗に比例して大きくなるので、ピークの位置から元素を特定することができる。図2-2に本研究で用いた装置で得られた酸化シリコンからの光電子スペクトルを示す。このスペクトルでは、2s、2p軌道、及び価電子帯から放出された光電子の信号が見られる。このように、内殻準位から放出された光電子による信号は、シャープなピークとして観測される。

第二に結合状態を知ることができる点である。電子は原子核とのクーロン力で束縛されているが、原子が分子を形成している場合、結合に関与している外殻電子の振る舞いによって原子核と内殻電子のクーロン力に影響を与え、内殻

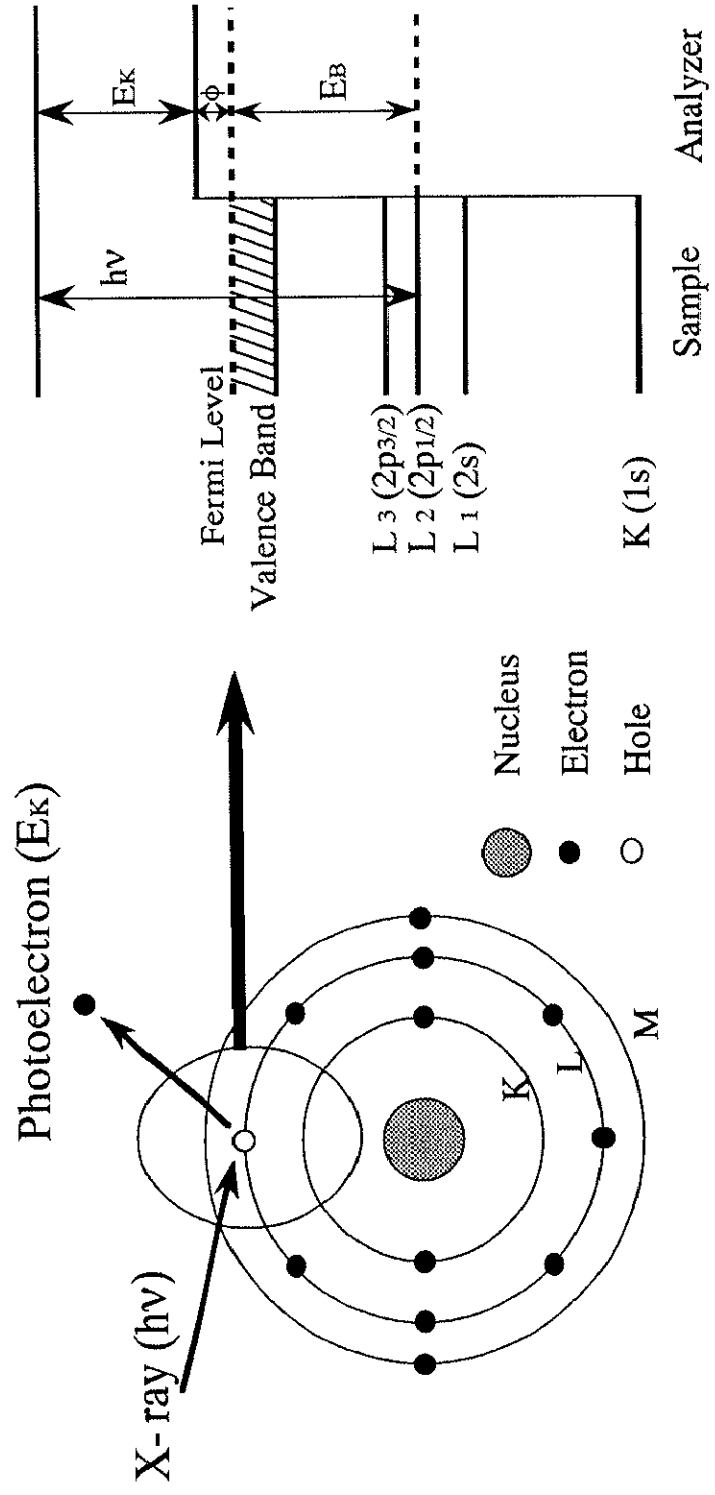


図 2-1 光電子発生の様式図とエネルギー準位

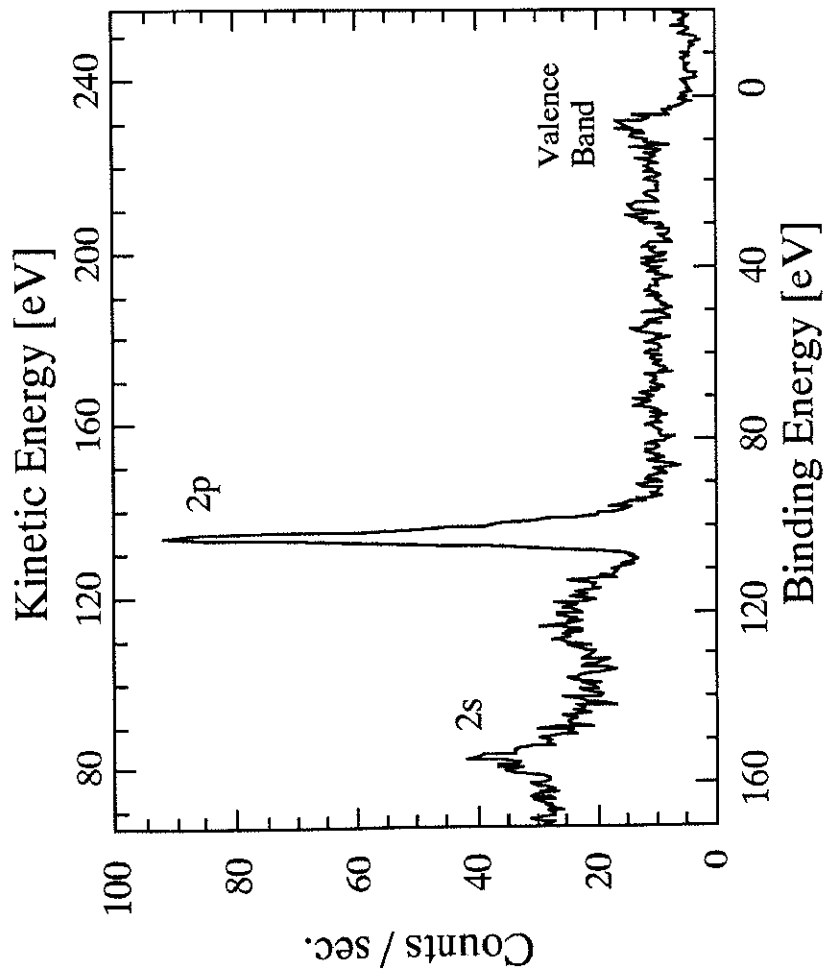


図 2 - 2 SiO₂の XPS スペクトル

電子の結合エネルギーが変化し、これがピーク位置の変化となってスペクトルに表れる。このエネルギーの変化は化学シフト (Chemical Shift) と呼ばれており、酸化状態、周辺の原子、格子位置の違いなどによってこの様な現象が起こる。この現象は、電気陰性度を用いて説明できる。

例えば、元素Aと元素Bが結合するときを考える。このとき電気陰性度の大きさは $A < B$ とする。元素Bの方が電気陰性度が大きいので、元素Aの外殻電子は元素Bの方に引き寄せられる。これにより、元素Aのクーロン力のバランスが崩れ原子核の静電荷を遮蔽できなくなる。このため、安定になるように元素Aの内殻電子が原子核に近づき遮蔽しようとするため、結果的に内殻電子の結合エネルギーが大きくなる。また、シフト量 ΔE_i は電荷ポテンシャルモデルを用いて、

$$\Delta E_i = E_i - E_{i0} = kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2-2)$$

と表せる[1-1]。ここで E_i は原子 i のある内殻準位のシフトした結合エネルギー、 E_{i0} は基準の結合エネルギー、 q_i は原子 i の電荷、 r_{ij} は原子 i とその周りの原子 j との距離であり、よって右辺第二項は原子 i が周辺にある原子 j から及ぼされるポテンシャルの総和である。

図2-2の酸化シリコンのXPSスペクトルにも化学シフトによるピークのシフトが認められる。2p軌道を見てみると、ピーク的位置は約 103 eV である。本来、Si 2p軌道の結合エネルギーは 99 eV であるので約 4 eV の差が生じている。この差は、 SiO_2 の時に生じるエネルギー差であることが既に知られており、測定した試料は SiO_2 であることが分かるわけである。同じ様なことがSi 2s軌道についても言える。ただし、2s軌道のシフト量は結合エネルギーの大きい方に約 2 eV である。

なお、上で説明したモデルは2つの原子の結合した状態という最もシンプル

なモデルであるが、固体の場合はより複雑になる。また、式(2-2)は簡単に表すための仮定が入っており、緩衝効果を含んだものでないため必ずしも実際とは一致しない。

第三の特徴としては、XPSは表面分析法の一つであるという点である。物質内で発生した光電子は表面に出るまでに物質内の原子に衝突する。この時光電子の中には運動エネルギーを一部失うことがある。この目安になるのが脱出深さである。脱出深さの定義は、電子がエネルギーを失うことなく表面から飛び出すことのできる電子の割合が $1/e$ になる深さで、SeahとDenchが実験データから求めたものを図2-3に示す[2-1]。横軸が電子のエネルギー、縦軸は脱出深さを単原子層で表している。この図の中の点は実験データであり、曲線は実験データをもとにして求めたユニバーサルカーブ(universal curve)である。電子のエネルギーを E としたとき、

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0.41 \times \sqrt{aE} \quad [\text{monolayers}] \quad (2-3)$$

という関係を導いている。ここで、 a は単原子層の厚さである。

これを見ると、電子の脱出深さは、電子のエネルギーが数十eVから100eVの領域で最も浅く数原子層(数Å)となり、電子のエネルギーが高くなるほどまた低くなるほど深くなっている。電子がエネルギーを失う要因としては電子間相互作用や電子-フォノン相互作用があるが、電子-フォノン相互作用は無視できるほど小さく、電子間相互作用が支配的である。その内、プラズモン励起によるエネルギー損失は、物質によって多少異なるが数十eVである。図2-3において、数十eV近辺が最も浅いことからこれが大きな要因であることが分かる。また、脱出深さは深くても数十原子層(数nm)であり、このことがXPSが表面分析に適した分析法である理由である。この特徴は逆に試料表面を常にきれいにしておく必要があるということの意味している。汚れが表面についていると、測定したい物質から出た光電子は更に汚れの層を通ら

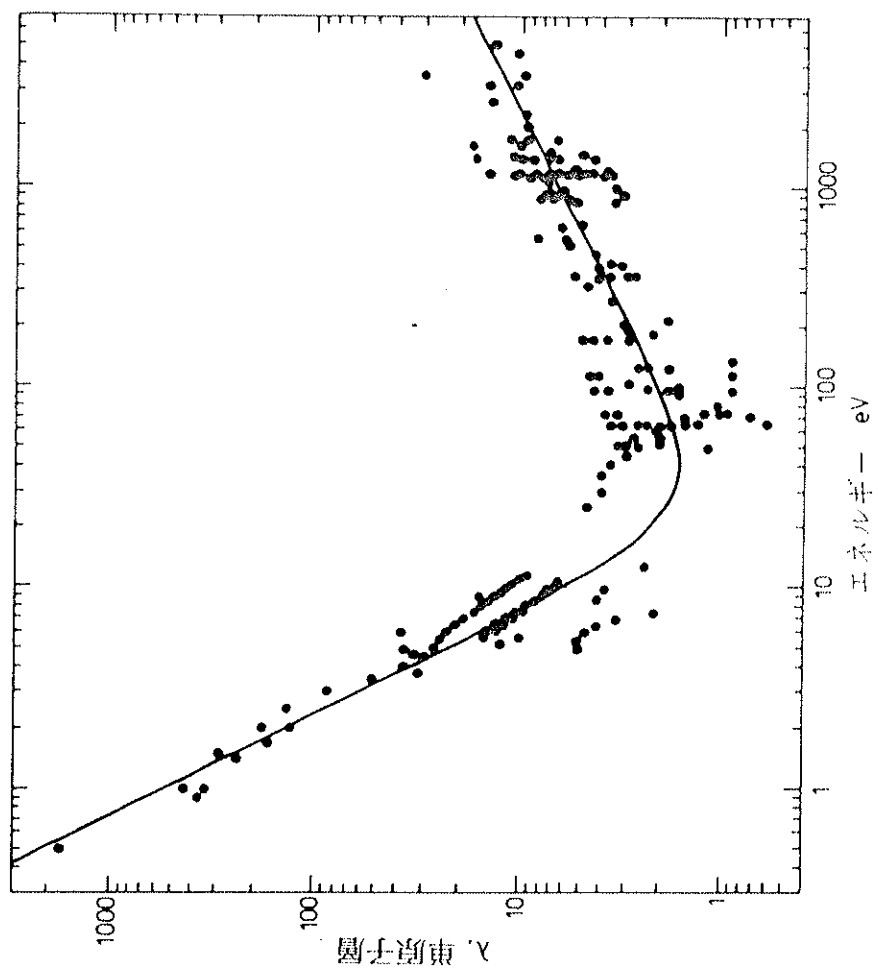


図 2-3 電子の脱出深さ [2-1]

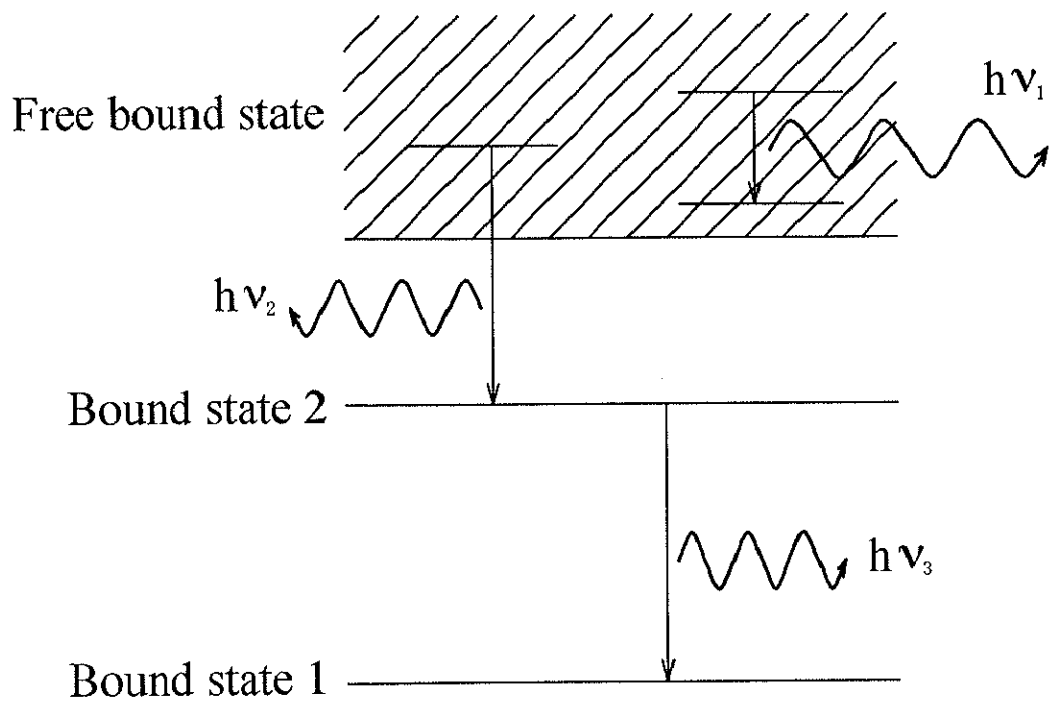
なければいけなくなる。そうするとエネルギーを失う光電子の量が増え、ピークの高さが低くなったり、汚れそのものしか見ることができなくなってしまふ。そして、エネルギーを失った電子は低運動エネルギー側にバックグラウンドとして測定され、その結果他の軌道からの光電子の信号を見にくくする。

2-2 レーザープラズマX線源[2-2,3]

X線の発生方法には、主に電子線衝突X線源、放射光、プラズマX線源がある。電子線衝突X線源は古くからある最も一般的なX線源であり、低コストで実験室規模の光源である。放射光は輝度の高いX線を発生させる光源であるが、光源の規模が大きいためコストが高くまた利用するに当たり時間に制約があるため実験室向きでない。それに対して、プラズマX線源、特にレーザープラズマX線源はコスト面では放射光より安く、輝度の点からは電子衝突X線源より高い。そして現在高出力レーザーでも小型になってきており、実験室規模の実験に適している。以上の点から、本研究ではレーザープラズマX線源を用いることにした。

レーザープラズマX線源のX線の発生原理は以下のような過程で行われる。高出力のパルスレーザーを固体ターゲット上に集光すると、レーザーのエネルギーは電子の運動エネルギーの増加や多光子吸収過程などによって吸収され、自由電子ができターゲットの構成原子はイオン化する。電離した自由電子はレーザーの電場によって振動させられる(プラズマ振動)が、イオンとのクーロン衝突により振動の位相にズレが生じ、これがレーザーのエネルギーの吸収を引き起こす(逆制動輻射)。この吸収によって、自由電子が大量に発生し加熱され、更に原子との衝突によって原子を多価のイオンに電離していく。このような過程により高温高密度のプラズマになる。

X線の発生は、生じたプラズマ中でイオンと電子の相互作用により起こる。発生過程には自由-自由遷移 (Free-Free Transition)、自由-束縛遷移 (Free-Bound Transition)、束縛-束縛遷移 (Bound-Bound Transition) がある(図2-4)。自由-自由遷移は、プラズマ中を動きまわる自由電子がイオンとの衝突によって運動エネルギーを失ったときに発生する制動輻射によるX線であり、このスペクトルは連続である。自由-束縛遷移は、自由電子がイオンの電子軌道に捕獲された時余剰エネルギーがX線として放出されるもので、このスペクトルは本質的に連続だが、電子軌道が不連続なためノコギリの刃のようになる。束縛-束縛遷移は、イオン内の電子軌道に束縛されていた電子が



$h\nu_1$: Free-free transition X-ray

$h\nu_2$: Free-bound transition X-ray

$h\nu_3$: Bound-bound transition X-ray

図 2 - 4 レーザープラズマ X 線の発生過程

下のエネルギー準位に遷移した時余剰エネルギーがX線として放出されるもので、軌道間のエネルギー差でX線のエネルギーが決まるので線スペクトルになる。また、このスペクトルは電子軌道のエネルギー状態がイオン状態の原子の時と中性原子の時とで異なるため、電子線衝突X線源で中性原子から発生する特性線と違い、同じ軌道間の遷移でもエネルギーの高いX線が発生する。

この光源の特徴としては、変換効率が電子線衝突X線源より高く、数%から中には数十%になることもある。また、レーザーのエネルギー密度が高くなれば価数の大きいイオンができ、より高エネルギーのX線が発生させることができたり、ターゲットを違う物質に変えることによりスペクトルが変わるため、波長を選ぶこともできる。しかし、この光源はX線だけでなくイオンや電子、ターゲットの構成原子からなる飛粒（デブリ）も発生する。特に、デブリは光学素子などに付着し反射率の低下を招くため、光電子の測定を行うためにはこれらを取り除く必要がある。

2-3 本実験装置のXPSにおける位置付け

本研究で用いたX線の波長は、以下でも述べるが5.24 nm (236.4 eV)である。これは、市販の装置で良く用いられているAlやMgのK特性線 (Al K α = 0.834 nm (1486.6 eV) ; Mg K α = 0.989 nm (1253.6 eV)) より長波長側、つまり低エネルギー側のX線である。この波長を用いる理由としては、発生する光電子の発生効率が高くなること、ピークの信号がより表面の原子から発生した光電子に限定される点である。

光電子の発生数Nは、図2-5のような配置に対して以下のような式で表すことができる[2-4,5]。

$$N = \sigma_0 n I_0 A S (R / \sin \theta) \left\{ 1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right\} \times \int_0^z e^{-z'/\lambda \cos \psi} dz' \quad (2-4)$$

ここで、 σ_0 は光イオン化断面積 (Photoionization cross section)、 n は単位体積当たりの原子数、 I_0 は単位面積当たりのX線の光子数、 A はX線の照射領域、 S は装置関数、 R は試料表面の粗さ、 β は電子の角度分布関数における角度非対称性因子 (Angular Asymmetry Factor)、 λ は脱出深さである。このうち光イオン化断面積は図2-6 [2-6]に示すようにX線のエネルギーと電子の結合エネルギーが近いほど広くなるため、同じ電子軌道を観測する場合X線のエネルギーを小さくした方が発生する量が多くなるのがわかる。例えば図2-6で2p軌道の光イオン化断面積を見ると、Al K α 線に比べ本研究で用いるX線の方が約二桁広くなっている。

二番目の理由に関しては、図2-3で示した脱出深さに関係がある。これも同じようにSi 2p軌道からの光電子について考えると、光電子の運動エネルギーはAl K α 線を用いると約1387 eVになるのに対し、本研究で用いるX線では約137 eVになる。これらを比べたとき本研究で用いるX線で励起

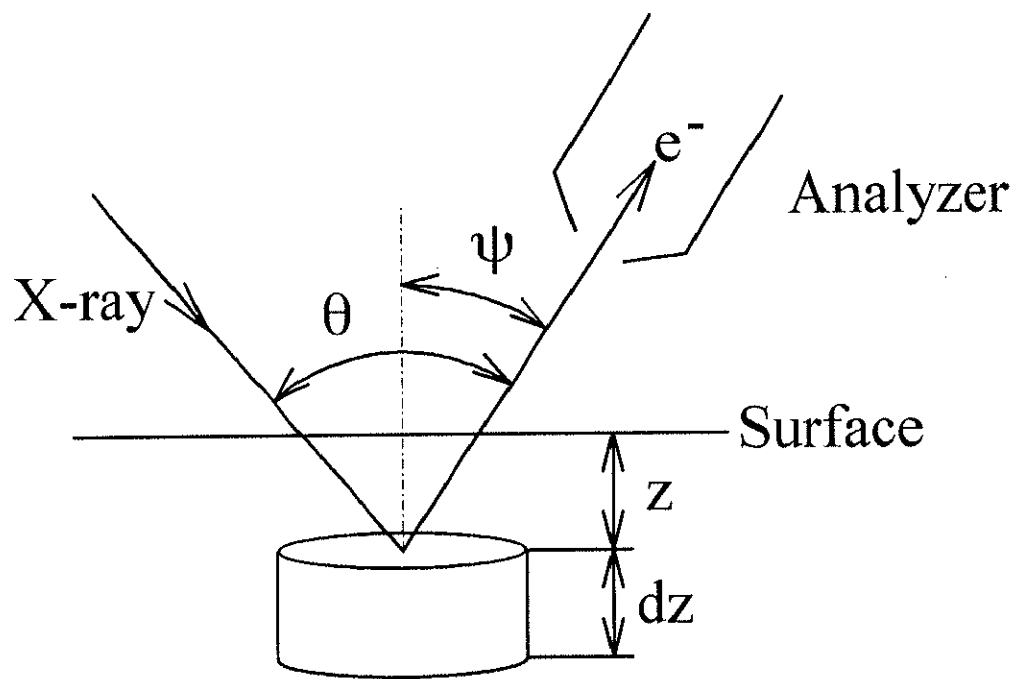


図 2 - 5 入射光と光電子の方向の関係

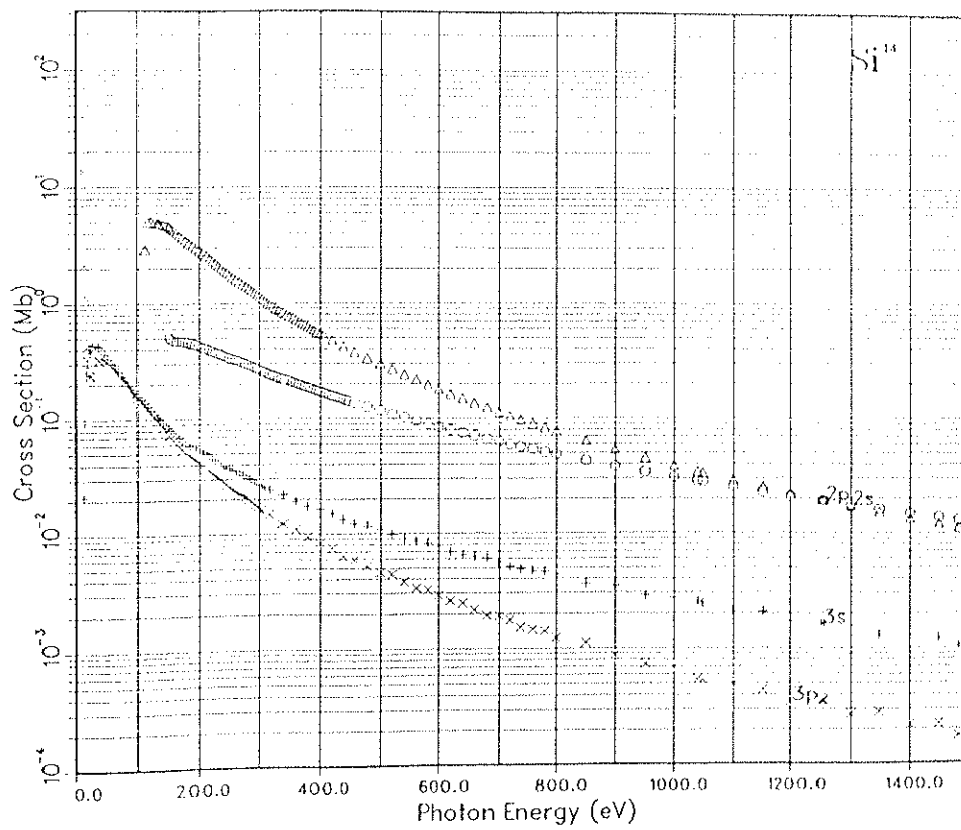


図 2-6 シリコンの光イオン化断面積 [2-6]

した光電子の信号の方がより浅いところから放出されることになり、より表面の分析が可能になるわけである。

以上の点から、本研究では市販の装置とは違う波長の X 線を用いることにした。

参考文献

- [2-1] M. P. Seah and W. A. Dench : Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2.
- [2-2] 望月孝晏 : 応用物理 **56** (1987) 2.
- [2-3] A. G. Michette and C. J. Buckley : X-ray Science and Technology (Institute of Physics Publishing, 1993) Chapter4.
- [2-4] 相原惇一、井口洋夫、里子允敏、管野暁、中村正年、石井武比古、原田義也、関一彦 : 電子の分光 (共立出版、1978) 141.
- [2-5] 日本表面科学会 編 : 表面科学の基礎と応用 (フジ・テクノシステム、1991) 291.
- [2-6] J. J. Yeh and I. Lindau : Atomic Data and Nuclear Tables **32** (1985) 1.