

# 表面化学分析に関わる用語解説 (TASSAのたまご)

## 第5回

標準化活動部会

### TASSA-Vocabulary-074t

英用語: interface

和用語: 界面

定義: 異なる化学的, 元素的, または物理的特性を有する二相の境界.

解説: 界面とは, 化学的に, 元素的に, あるいは物理的に異なる特性, すなわち構成元素や組成あるいは結晶構造・化学結合状態, 気相・液相・固相の相など, 異なる特性・物性を有する二相の境界である. 気体, 液体, 固体の3つの相から区別すると, 界面は5つに分類ができる. すなわち, (1) 気相/液相, (2) 液相/液相, (3) 気相/固相, (4) 液相/固相, (5) 固相/固相である. なお, 気相同士では, 通常, 界面は存在しない[1]. 特に, 固相(凝縮相)と気相(蒸気相または真空)との界面を, 表面と呼ぶ[2].

界面や表面は, 拡散反応, 合金化反応, 原子や分子の吸着・脱離, 触媒反応, 結晶成長, 電気伝導, 分極, 光の吸収・発光, 潤滑, 電気化学反応, 腐食反応などの産業応用上重要な物性が現れる領域である.

実際, 多くの固体機能性デバイスでは, 異なる性質・機能を有する薄膜を一層あるいは複層形成されているし, 構造材料としての表面処理材料でも, 基板上にめっき皮膜, 化成処理皮膜や樹脂皮膜などの表面処理皮膜が組み合わせて形成されている. これら薄膜・表面処理皮膜/基板あるいは薄膜・表面処理皮膜/薄膜・表面処理皮膜の境界が, まさに固相/固相の界面である. これらデバイスや材料が実際に使用される時には, 曝されている環境とその材料との界面現象がその機能を左右していることが多い. 例えば, 自動車の防錆鋼板では, 下地薄鋼板中に, 鋼の異なる結晶方位の結晶粒同士の粒界, 微細な析出物(TiC など)と鋼の結晶との界面がある. この鋼板とZn系めっき皮膜(FeZn合金やNiZn合金など)との界面, めっき皮膜

と化成処理皮膜(リン酸塩など)との界面, 化成処理と塗膜との界面などがある. それぞれの相の特性と界面の制御によって, 強度特性や耐食性など様々な特性を生み出している. さらに, 実際に走行している自動車車体では, 大気と防錆鋼板上に付着した水との界面を通じて, 大気から水中に溶解した酸素が, 水と防錆鋼板との界面で鋼板の腐食を引き起こす.

参考文献: [1] “表面・界面工学体系”, 本田健一編, フジ・テクノシステム (2005) p.1.

[2] 橋本哲, J.Surf. Anal., **11** 153 (2004).

執筆: 橋本 哲 査読: 吉原 一紘

### TASSA-Vocabulary-075t

英用語: sputter depth profile, SDP

和用語: スパッタ深さ方向分布, SDP

定義: スパッタリングにより物質を除去しながら, 表面組成の変化をスパッタ深さあるいはスパッタ時間の関数として測定することによって得られる深さ方向の組成分布.

解説: 試料の表面から内部に向かう, 深さ方向の組成の分布を深さ方向分布と呼ぶ. 深さ方向分布の測定には大きくわけて非破壊法と破壊法があり, 破壊法のひとつにイオンビームによるスパッタリング現象と表面分析技術を組み合わせたスパッタ深さ方向分析法 (sputter depth profiling) がある. この方法によって得られる組成分布がスパッタ深さ方向分布である. Dynamic-SIMS のようないくつかの分析法では, 分析に用いられるイオンビームによってスパッタリングが起こるが, 他の分析法ではイオンビームが付加的に必要となる. この場合, 分解能の良い測定を行うためにスパッタ用のイオンビームと分析用ビーム (電子ビームなど) との位置あわせ

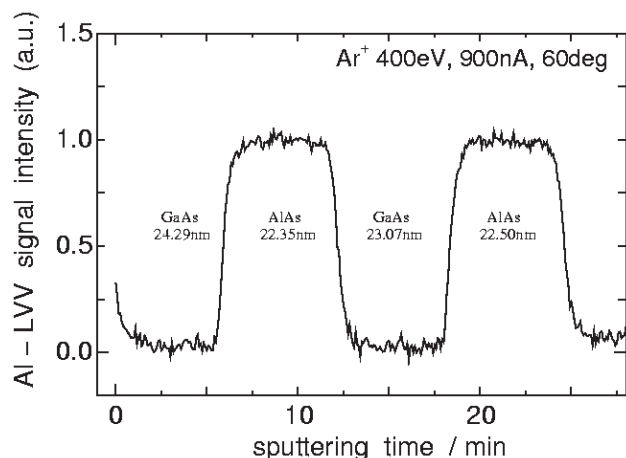


図1. Ar<sup>+</sup>イオンビームを用いたGaAl/AlAs超格子標準物質[3]のオージェ電子分光法によるスパッタ深さの方向分析の一例. Ar<sup>+</sup>イオンビームのエネルギーは400 eV, ビーム電流900 nA, 入射角60度. 縦軸はAl-LVVオージェ電子強度.

が重要となる. AESやXPSなど電子分光法を用いる場合は, 信号ピークのケミカルシフトを利用して状態深さ方向分析を行うこともできる.

一般に測定データはスパッタ時間の関数として得られる(図1参照)が, これをスパッタ深さの関数に変換するにはスパッタエッチングレートの情報が必要である. スパッタエッチングレートは物質の組成に依存して変化するため, 試料内部で連続的に組成が変化している場合や, 異種の物質が急峻な界面を持つ層構造を形成している場合であっても界面付近のスパッタエッチングの遷移領域が広がった場合にはスパッタ時間のスパッタ深さへの換算は一般に難しい. 任意の組成で化合物を作ることのできる試料であれば, あらかじめ各組成比の試料を用意して組成比とエッチングレートの関係を実験的に求めておく方法が有効である. またMRIモデル[1]では, 試料を構成する各元素が純物質を構成する場合のエッチングレートに各元素の組成比を重みとしてかけた線形結合を取ることで近似している. 例えばAという元素とBという元素が層構造を形成しているとする. 元素Aのエッチングレートを $R_A$ , 元素Bのエッチングレートを $R_B$ とする. これらの層間の遷移領域における元素Aの組成比を $x$

とすると, その時のエッチングレートは

$$R(x) = xR_A + (1-x)R_B \quad (1)$$

と近似される.

また, MRIモデルは, イオンスパッタリングに誘起されるミキシング, 表面荒れ, 信号の情報深さをパラメータとして, 実測した深さ方向分析を試料本来の分布に変換する手法の一つである. AES, XPS, SIMSにおけるスパッタリングのためのイオン種, イオンビーム条件などは文献[2]に表としてまとめられている.

参考文献:[1] S.Hofmann, Surf. & Interf. Anal., 21, 673(1994).

[2] ISO14606;2000, Surface chemical analysis -- Sputter depth profiling -- Optimization using layered systems as reference materials; JIS K 0146:2002, 表面化学分析—スパッター深さ方向分析—層構造系標準物質を用いた最適化法

[3] GaAs/AlAs 超格子標準物質 NIMC CRM 5201-a

URL <http://www.sasj.jp/>

e-mail [standard-material@sasj.jp](mailto:standard-material@sasj.jp)

執筆者: 井上 雅彦

査読者: 鈴木 峰晴

TASSA-Vocabulary-076t

英用語: beam current

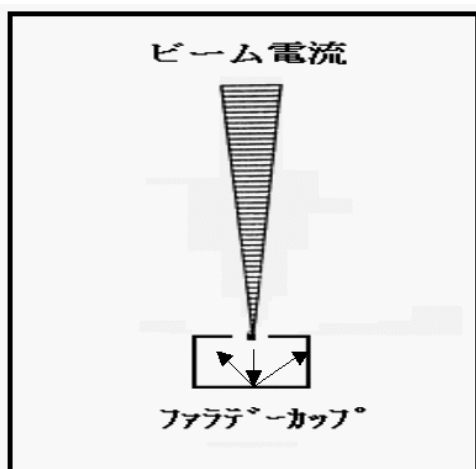
和用語: ビーム電流

定義: 電荷量 $dQ$ を時間 $dt$ で割った量. ここで $dQ$ は時間 $dt$ の間に通過したビームに含まれる特定極性の電荷量. ビーム電流 $I$ は $I=dQ/dt$ となる.

解説: 電子銃またはイオン銃等から発生した荷電粒子の量を表すもので, 電荷量 $dQ$ を時間 $dt$ で割った量となる. ビーム電流が安定して流れている場合には, この定義にて表せる. もし電流が時間とともに変化するビーム電流においては, 平均ビーム電流値を用いる. パルスビームの場合, ビーム電流の瞬時値と時間平均値は一般には異なっている. したがって, パルス化されたビームは直流電流に換算して表わされる. すなわち, 定義により, パルスに含まれる全電荷( $dQ$ )をパルスの継続時間( $dt$ )で割ることにより求められる. たとえば $1 \mu$ クーロン/ $1 \mu$ 秒のパルスであれば $1$

A となる。

図にビーム電流の測定に用いるファラデーカップ(電子的暗箱;完全吸収体)を示す。これは最も優れた方式である。ファラデーカップに流れ込むビーム電流値が $10^{-13}$ A から数 A 程度なら電流計を接続して測定できる。もし、 $10^{-13}$ A 程度より少ないビーム電流なら、2次電子増倍器(チャンネルトロン, チャンネルプレートなど)を用いて、粒子計数測定法等が用いられる。 $10^{-13}$ A では約60万カウントとなる。なお、最高級のエレクトロメーターを細心の注意で用いれば $10^{-16}$ A あたりまでアナログ的に計測できる。



執筆: 境 悠治 査読: 後藤 敬典

TASSA-Vocabulary-077t

英用語: energy loss

和用語: エネルギー損失

定義: 粒子が試料との相互作用によって失うエネルギー。

解説: 電子やイオンなどの粒子は試料内で試料と相互作用することでエネルギーを失う。これをエネルギー損失という。まず粒子が電子の場合について考える。一般に表面分析で信号として用いられる100~数千eVの電子のエネルギー損失は主に固体内電子との相互作用によって起こる。図1は固体内電子の励起過程の模式図である。これらのうち最も寄与の大きいエネルギー損失過程は価電子の励起で、価電子

一個を励起する個別励起と、価電子を集団的に励起するプラズモン励起がある。図2(a)に示すように、プラズモン励起はAlなどの自由電子様金属において最も顕著に見られ、スペクトルに鋭い損失ピークが現れる。これに対して遷移金属などの電子エネルギー損失スペクトルでは、図2(b)に示すようにプラズモン励起や価電子の個別励起による複雑なエネルギー損失構造が見られる。また価電子励起に比べ寄与は小さいものの、内殻準位にある電子を励起することでもエネルギーを失う。これら試料内電子との相互作用によって失われたエネルギーにより二次電子が励起されることになる。

電子(粒子)は固体内電子との相互作用だけでなく、格子振動を励起することによってもエネルギーを失う。各エネルギー損失過程によるエネルギー損失量は、格子振動では1 eV以下、上述の荷電子励起では1~100 eV、内殻励起では100 eV以上と大別できる。一般には格子振動によるエネルギー損失の寄与は非常に小さい。

粒子がイオンの場合にも電子(粒子)の場合と同様、固体内電子との相互作用によるエネルギー損失が起き得るものの、通常の表面分析で用いる数十 keV以下のイオンではその寄与は非常に小さい。図3はイオンに対する阻止能(イオンが単位長さ走った時に損失するエネルギーの平均値)をイオンのエネルギーの関数として模式的に示したものである。イオンに対する阻止能は、試料内原子の原子核との弾性衝突による核阻止能と、固体内電子との相互作用による電子阻止能の和として与えられる。核阻止能は衝突相手の試料内原子へイオンの運動エネルギーが与えられるエネルギー損失過程に相当し、いわゆるスパッタリング現象の基本となる。電子阻止能は上述の電子(粒子)のように固体内電子を励起することでエネルギーを失う過程である。数十 keV程度までのイオンでは核阻止能が大部分を占め、電子阻止能の寄与は非常に小さい。

イオンのエネルギー損失過程では、イオンの質量が原子核と同程度のため弾性

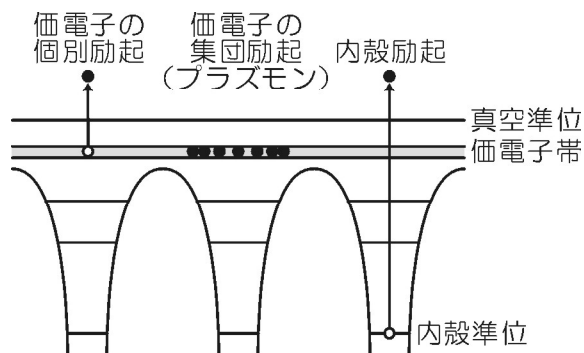


図1 固体内電子の励起過程の模式図。

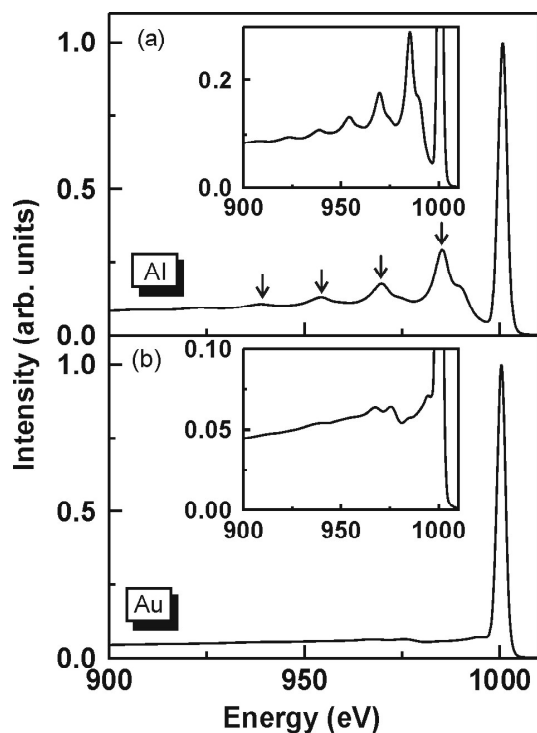


図2 (a)Al並びに(b)Auの反射電子エネルギー損失スペクトル。電子の入射エネルギーは1 keV。(a)の矢印はバルクプラズモンピーク。

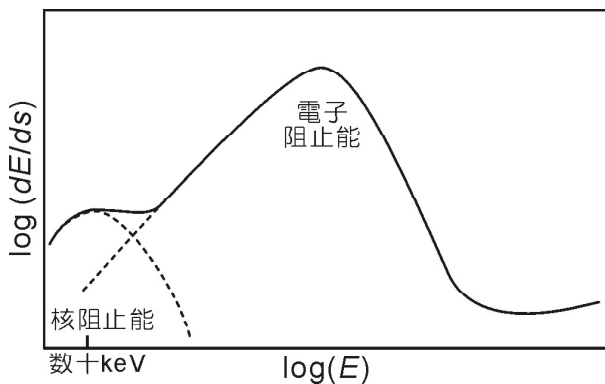


図3 イオンに対する阻止能 ( $dE/ds$ )。

散乱によるエネルギー損失過程(核阻止能)の寄与が考慮される。一方、電子のエネルギー損失過程を考える場合には、電子と原子核との質量差が大きいため弾性衝突によるエネルギー損失は無視できるとされるが、近年では弾性散乱による電子(粒子)のエネルギー損失(数~数十 meV程度)の測定例も報告されている。

参 照：特性電子エネルギー損失，プラズモン  
 執筆者：永富 隆清 査読者：田沼 繁夫

TASSA-Vocabulary-078t

英用語：X-ray ghost line

和用語：X線ゴースト線

定 義：光電子スペクトル中に現れるX線管のX線アノードから発生される励起X線( $K\alpha_{1,2}$ 線)以外の不純X線により励起された不純光電子スペクトル。

解 説：X線光電子分光法では励起源としてアノード材にAlおよびMgの2種類を備えたデュアルターゲットX線管が一般に広く用いられており、使用目的に応じてそれぞれを切り替え、AlあるいはMgの特性X線 $K\alpha_{1,2}$ 線が励起X線として利用されている。デュアルターゲットX線管から発生されるX線には $K\alpha_{1,2}$ 線以外の特性X線(不純X線)が含まれており、この不純X線により励起された電子が光電子スペクトル中のゴーストピークである。

一般的な不純X線は、アノード材の電子線励起に伴い生じるシェイクオフ過程による多重励起状態の緩和による放射である。表1にK系列X線スペクトルのエネルギー値および相対強度を示す。尚、強度比はX線スペクトルの値であるため光電子ピーク強度との対応には対象とする電子軌道の各X線エネルギーに対する光電断面積を考慮する必要がある。典型的なゴーストピークの例として、励起源にMgターゲットX線管を使用して測定した銀の3dスペクトルに現れる $K\alpha_3$ 線および $K\alpha_4$ 線励起によるゴーストピークを図1に示す。

また、デュアルターゲットX線管に生じるフィラメントからの電子ビームの交錯(クロストーク)により、Mg線源を使用す

表1 K系列特性X線のエネルギーと相対強度

線種	Mg		Al	
	エネルギー[eV]	相対強度	エネルギー[eV]	相対強度
$K\alpha_{1,2}$	1253.60	100.0	1486.60	100.0
$K\alpha'$	1258.30	2.099	1493.13	1.928
$K\alpha_3$	1261.96	7.868	1496.35	7.774
$K\alpha_3'$	1263.57	4.712	1498.48	2.373
$K\alpha_4$	1271.04	9.017	1506.82	6.139
$K\alpha_5$	1273.93	1.129	1510.49	0.634
$K\alpha_6$	1302.20	0.538	1557.40	0.376

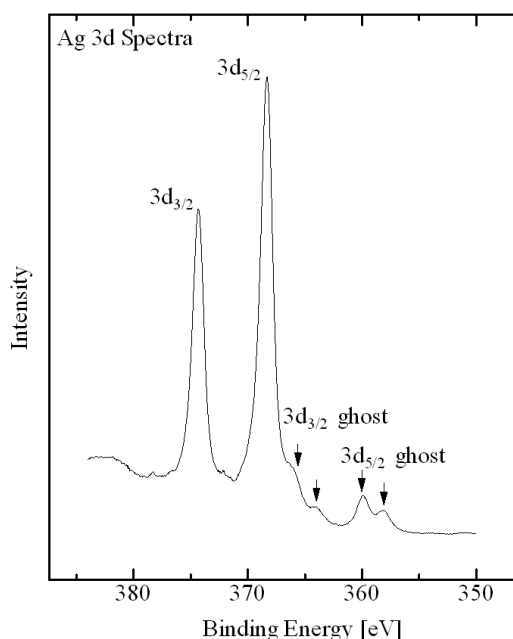


図1. Ag 3d スペクトルに見られる  $K\alpha_3$  線および  $K\alpha_4$  線によるゴーストピーク.  
 (励起源は Mg ターゲット X 線管を使用)

るときは弱い Al の X 線により励起される弱いピークが現れ、又はその逆も起こる。そのほかのゴースト線としてはコーティング材が酸化したときの O の特性 X 線 ( $K\alpha$  524.9 eV), 又はコーティング基板からの Cu の特性 X 線 ( $L\alpha_{1,2}$  929.7 eV) に起因するものがよくみられる。特に、 $OK\alpha$  線励起によるゴーストピークは、X 線管の Al 窓が破れたときに強く現れる。

- 参考文献 : [1] Y.Cauchois and C.Senemaud, "Wavelength of X-Ray Emission Lines and Absorption Edges"; International Tables of Selected Constants, (1978)  
 [2] "X-Ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables" second Edition, Prepared by E. W. White and G. G. Johnson. Jr, ASTM Data Series DS 37A (1970)  
 [3] J.A.Bearden, Rev.Mod.Phys., 39, 78 (1967)  
 [4] 河合 潤, "薄膜作成応用ハンドブック", (株)エヌ・ティー・エス (1995)  
 執筆: 二澤 宏司 査読: 河合 潤

TASSA-Vocabulary-079t

英語: X-ray line width

和用語: X 線幅

定義: 特性 X 線のエネルギー幅

解説: X 線光電子分光法の励起 X 線として Al あるいは Mg の特性 X 線 ( $K\alpha$  線) が励起 X 線として一般的に利用されている。  $K\alpha$  線は K 殻 (1 s) ホールに L 殻 (2 p) 電子が遷移することにより放射され、そのエネルギーは K 殻および L 殻のエネルギー差に相当する単色 X 線である。実際には、ホールの寿命幅、電子準位の自然幅などに起因するエネルギーの広がりを持っており、この広がりがエネルギー幅 (energy width) と呼ばれる。特性 X 線のエネルギー幅 ( $\Delta E_x$ ) は X 線スペクトルのピーク  $h/2$  高さに

おけるスペクトルの全幅で定義され、線幅(line width)とも呼ばれる。

X線光電子分光法の励起X線に使用されているAlおよびMgのK $\alpha$ 線はエネルギーの隣接する2本のK $\alpha_1$ 線(2p $_{3/2}$   $\rightarrow$  1s電子遷移)およびK $\alpha_2$ 線(2p $_{1/2}$   $\rightarrow$  1s電子遷移)からなり、それぞれが0.4 eV程度のエネルギー幅を持つ。しかし、2p $_{3/2}$ 軌道および2p $_{1/2}$ 軌道のエネルギーセパレーションが非常に狭いため、K $\alpha_1$ 線およびK $\alpha_2$ 線のエネルギーは非常に隣接している。このため、2本のスペクトルは実際には重なって放射されるように観測されることから、K $\alpha_{1,2}$ 線とも呼ばれる。このようなK $\alpha_{1,2}$ 線のエネルギー幅( $\Delta E_x$ )は図1に示すように観測されたスペクトルのピークh/2高さにおけるスペクトルの全幅で定義される。AlおよびMgのK $\alpha_{1,2}$ 線のエネルギー値およびエネルギー幅を表1に示す。

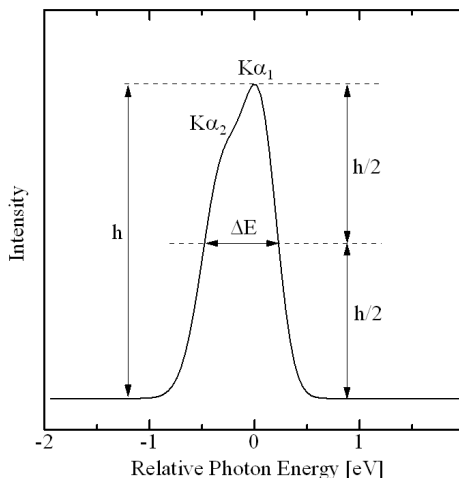


図1 特性X線 (K $\alpha_{1,2}$ 線) のエネルギー幅 ( $\Delta E_x$ ) の定義。

表1 Al-K $\alpha_{1,2}$ およびMg-K $\alpha_{1,2}$ のエネルギーとエネルギー幅

線種	エネルギー[eV]	エネルギー幅[eV]
Mg-K $\alpha_{1,2}$	1253.6	0.7
Al-K $\alpha_{1,2}$	1486.6	0.85

X線のエネルギー幅は観測される光電子スペクトルの線幅( $\Delta E_{obs}$ )に寄与する。電子アナライザのエネルギー分解能を $\Delta E_{obs}$ 、内殻軌道の自然幅を $\Delta E_{orbit}$ とすると観測される光電子スペクトルの線幅 $\Delta E_{obs}$ は、  

$$\Delta E_{obs} = (\Delta E_x^2 + \Delta E_{obs}^2 + \Delta E_{orbit}^2)^{1/2}$$
 となる。

X線モノクロメータX線源のエネルギー幅については、ISO番号: 5.325, 和用語: X線モノクロメータを参照のこと。

参考文献: M.O. Krause, *Chem. Phys. Lett.* 10, 65 (1971).

執筆: 二澤 宏司 査読: 河合 潤

TASSA-Vocabulary-080t

英用語: Fermi energy/Fermi level

和用語: フェルミエネルギー/フェルミ準位

定義: 絶対0度における価電子帯電子の最大エ

ネルギー。

備考1: 絶縁体や半導体に対しては、フェルミエネルギーは通常価電子帯と伝導帯の間にある。

解説: 原子あるいは分子が単独で(真空中・ガス状態・液体固体中でも希薄な分布でお互いに相互関係を持たないくらいに孤立している状態)存在している状態では、それぞれの原子・分子は電氣的に中性でこれらに属する電子の状態、エネルギー準位、はエネルギーの最も低い基底あるいは励起状態にある。孤立した状態では電子のエネルギーは同じ値を取りえる。ところが、原子・分子が近づいて相互作用を持つようになると、パウリの排他律により、その系では同じ電子状態(エネルギー準位)は存在できず禁止される。言い換えると、その系に属する原子・分子の数( $6 \times 10^{23}$ 個/モル)だけの電子のエネルギー準位が自動的に存在するようになり、無限大とみなせる準位の数が狭いエネルギー範囲に重なることなく分布するので、通常感覚では塗りつぶした‘帯(バンド)’のように見える、いわゆる価電子帯(Valence Band)である。このエネルギー分布(確率)を表したのがフェルミ・ディラック分布であり、次のように表せる。

$$f(E) = [\exp\{(E - \mu)/kT\} + 1]^{-1}$$

ここでEは価電子帯の底(図のエネルギー軸で‘0 eV’のところ)から測った電子のエネルギー、 $\mu$ はフェルミエネルギー(価

電子帯の底から測った値),  $k$ はボルツマン定数,  $T$ は絶対温度(K)である.  $\mu$ はまたケミカルポテンシャルともよばれる(Kittel). 通常  $E$ と  $\mu$ は電子ボルト[eV]で,  $kT$ はジュール[J]の単位で扱われるので,  $kT$ を電荷素量  $1.602177... \times 10^{-19}$  Cで割っておく必要がある(eVかJのどちらかに合わせる).  $f(E)$ を  $\mu=4.5$  eV,  $k=1.3807 \times 10^{-23}$  J/K,  $T=0$  K, 300 K(室温), 3000 K(タングステン陰極)について模式的に Fig.1 に示す. 図はフェルミエネルギーのエネルギー位置で確率が0.5となり, この点に対して対称である. 絶対温度0 Kでは矩形であるが, 温度が上がってくると熱で励起された電子は高いエネルギー準位に上がり高いエネルギー側に尾を引く(Boltzmann Tail). 一方, フェルミエネルギー以下のエネルギーの電子はこの分だけ数が減ることを示している. 実際の電子の分布は,  $f(E)$ に状態関数(Density of States)を掛け合わせて求められる. 金属の様に, 価電子帯の一番上のフェルミエネルギー位置に伝導帯がありそこに自由に動ける自由電子が存在する系では Fig.1 の様な特性, 即ち温度を上げていくとボルツマンテールの先が真空準位を越え(絶対0 K以外では確率的に), この越えた部分にいた電子が真空中に放射

される確率が大きくなる. するとこの分は電子放射として観測される. 半導体や絶縁体のように電子の存在が禁止されているバンドギャップが存在する系では様子は少々異なる. これを金属との比較でみたのが Fig.2 である. 金属(a)では  $E_F$ は真空準位(V.L.;0 基準)以下にあつて伝導帯と一致しており, 自由電子はこの辺りを熱エネルギーで動きまわっている. 不純物半導体には伝導に寄与するキャリアの種類により  $n$ 型と  $p$ 型がある.  $n$ 型半導体では価電子帯の上にバンドギャップ(エネルギー;  $E_g$ )を隔てて伝導帯(C.B.)があるが常温では価電子帯の電子はここに移れず従って動けない. 伝導帯のすぐ下にはドナーの準位がある. ここにある電子はこの準位では動けないが, エネルギーを得て伝導帯に励起されると自由に動けるようになる. 従って,  $E_F$ は伝導帯とドナー準位の間にある. ドナーは不純物により形成された準位であるので励起過程が進むと枯渇してしまう. ここで温度( $T$ , 一般にエネルギー)をあげると, 価電子帯から励起された電子も伝導帯に飛躍出来る. この様な状態になるとフェルミエネルギー( $E_F$ )はバンドギャップの中央に移っていく. 次に (c)の  $p$ 型半導体を見てみよう. ここでは不純物準位(アクセプタ)は価電子帯のすぐ上

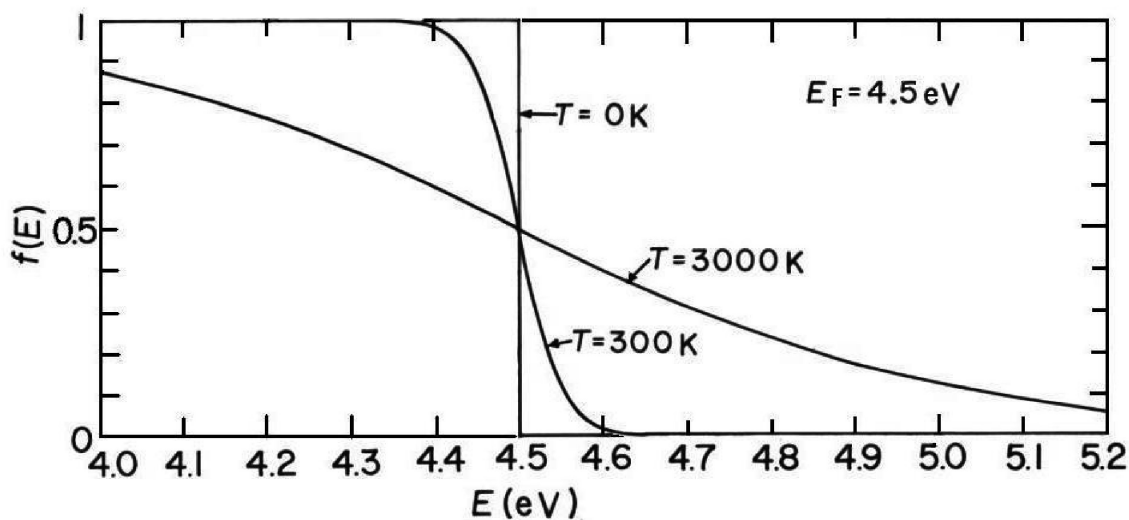


Fig.1 フェルミエネルギー( $E_F$ )を4.5 eVとしたときのフェルミ分布.

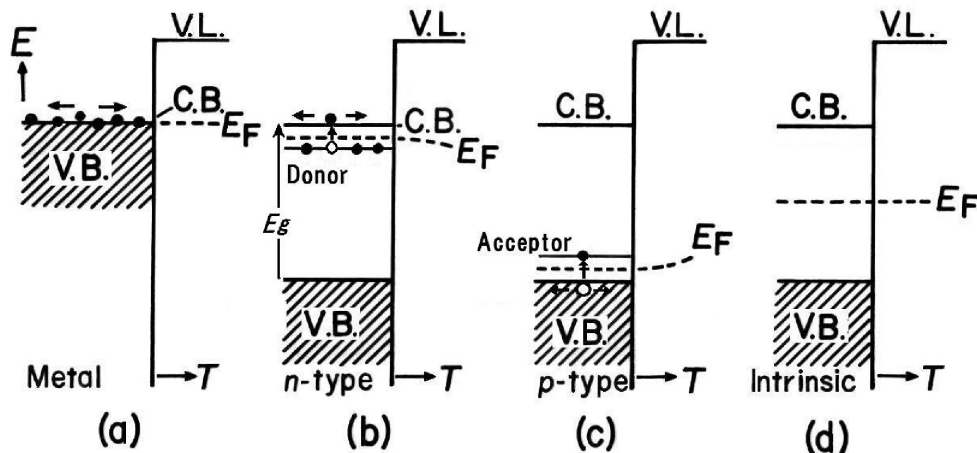


Fig.2 フェルミエネルギーの位置 ;(a)金属, (b) *n*型半導体, (c) *p*型半導体, (d)真性半導体(絶縁体).

り通常は‘空’であるが、価電子帯からはわずかのエネルギーでこの準位に励起できる。しかし、この準位に励起された電子はアクセプタの原子に強く束縛されて動けないが、価電子帯に空いた‘ホール’は移り動くことができる。この時はフェルミエネルギーの位置は両者の間にくる。励起エネルギーをあげていくと、アクセプタ準位は充満してしまい価電子帯からの電子をもはや受け入れられなくなる。更に励起エネルギーをあげていくと、価電子帯からの電子は伝導帯に飛躍するようになる。このようになるとフェルミエネルギーの位置は、*n*型とは逆に高いエネルギー側にずれていく。図(d)に示す真性半導体では不純物準位がないのでフェルミエネルギーの位置は最初から価電子帯と伝導帯の間にある。更にバンドギャップが広がったのが絶縁体であるが、この場合も同様に両者の中間に来る。

- 参考文献 : [1] C.K.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley, 1956)  
 [2] A.J.Dekker, *Solid State Physics* (Prentice Hall, 1957)  
 [3] Van der Ziel, *Solid State Physical Electronics* (Prentice Hall, 1957).

執筆 者 : 後藤 敬典      査読 者 : 河合 潤

TASSA-Vocabulary-081t

英用語 : Fermi level referencing

和用語 : フェルミ準位基準

定 義 : XPS 又は UPS のスペクトルの解析により、フェルミ準位に対応した運動エネルギーを結合エネルギーのゼロ点として、特定の試料に対する結合エネルギー軸と決めること[1].

備考 1. 単結晶上のファセットの仕事関数は一般に各々異なる。これらの仕事関数は又結晶面の清浄度によっても異なる。

解 説 : XPS または UPS で放射される電子スペクトルは慣例で電子の運動エネルギーではなく‘結合エネルギー’で表される。この様な表し方をするのは、一つには、XPS または UPS は一般に原子の結合状態を観測するために使われるからであり、他の理由は電子の運動エネルギーが容易に計測できないことにある。現代でも運動エネルギーの基準となる真空基準の‘0’は試料・分光器・検出器の表面電位(仕事関数)を容易に決めることができないためであるが、しかしこれらの電子分光に限らず AES でも同一の問題を抱えている。電子分光でのエネルギー関係を模式的に Fig.1 に示す。電磁波(X線)はエネルギー  $h\nu$  (Al  $K\alpha_1$ ; 1486.7 eV, Al  $K\alpha_2$ ; 1486.3 eV, Mg  $K\alpha_{1,2}$ ; 1253.6 eV) を有しているが、これを試料に照射すると光電効果により原子の電子を励起(イ



オン化)する。このとき放出される最も高い運動エネルギーの電子は原子の最外殻あるいは固体ならば価電子帯の最上部(結合エネルギーの最も低い)を励起してこのエネルギーの分だけエネルギーを失って、弾性的に放射されるものである。この電子はエネルギー分布ではフェルミ端(Fermi Edge)として“観測”される。ここを基準点として、すなわちフェルミ準位の位置、エネルギーの低い側に目盛をつけたのがフェルミ基準目盛である( $E_F$ )。図では、X線が3pと3sをイオン化した時、その殻にあった電子が放出されスペクトルとして観測されたものである。この表示はエネルギーの損失(Loss)を示しているので、励起源を変えても同じ値を示す。一方同時に観測されるオージェ電子(図ではLMM)は電子の運動エネルギー( $E_k$ )で示される。オージェ電子のスペクトル位置は励起源のエネルギーが変わっても変化しない。運動エネルギー、即ち電子の速度“0”を基準とするが、通常は真空“0”を基準として目盛がつけられる。2つのエネルギー基準の得失についてもう少し見てみよう。

フェルミ基準の特筆すべき点は、これが観測可能なスペクトルであることである。これは度量衡的に重要である。観測できないものは基準にできないのである。

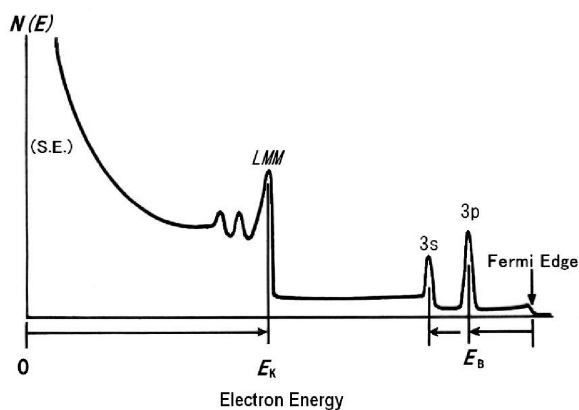


Fig.1 Energy distribution of XPS; binding energy  $E_B$  and kinetic energy  $E_k$ .

この基準は観測はできるが、果たして正しくフェルミ端を検出しているかとなると、おそらく0.1 eVの不確かさがあると思われるがいまだに結論は得られていない。未解決の問題の一つは、電磁的エネルギーから電子へのエネルギー変換の機構であり、他の一つはフェルミ端の検出と解釈である。前者については理論的解明による補正量の算出を待たねばならない。後者は実務的である：1. フェルミ端は一般に小さなスペクトルで感度よく検出するのが困難なこと、2. スペクトルの位置と形状(非対称)が物質・結晶面に固有のもので、検出信号はこれらの項目と分光器の特性とのコンヴォリューションであり、どこをフェルミ端とするかには何らかの操作が必要である、3. 熱運動によるスペクトルだけでも室温で約26 meV( $kT$ )の広がりを示すので精密な計測では影響してくる、4. XPSの装置は一般に大掛かりなもので電子の軌道は1 mくらいになり残留磁場の影響を受けやすいことに加えて磁場遮蔽が困難なこと、5. フェルミ端が決まったとしても、通常‘0’とそれに続く2次電子(S.E.)領域は計測されず、エネルギー軸の目盛を決める他の基準がないことであるが、なんとはいなしに決められており、したがって結合エネルギーが大きくなるにつれ誤差は大きくなるはずである。これらの困難さを避けて目盛用の基準を得るためにX線のエネルギーを変えて同様の計測を行い、2点の“差”を用いることも過去に行われている。6. 項目2とも関係するが、基準に使う物質(一般に多結晶)は機関・時代により好みがあるようで、Au, Ag, Cu, Ni, Pdなどが使われてきている。‘0’基準の優れている点は、電子の運動エネルギーを表示していることで直感的に分かりやすい。しかしながらエネルギー‘0’点には、現代のところ、観測可能な信号が存在するかどうか不明である。一般にはここに信号はなくこの点から2次電子が立ち上がるだろうと思われているに過ぎない。通常装置のエネルギー掃引電圧‘0 V’をエネルギーの‘0 eV’と仮定しているに過ぎない。特にCMAなどE・

$N(E)$ のような感度特性の装置では‘0’では感度がなくなり信号が出てこなくなる。もう1つの基準点としては、AESなど電子銃を1次プローブとして使える系では、弾性散乱電子を観測してこの加速電圧と熱放射電子のエネルギー分布を考慮して決めたエネルギー一点が使える(SIの電圧)。  
‘0’基準では、試料と分光器の各所に存在する仕事関数の違いも考慮しなければならない。

参照：真空準位基準

執筆者：後藤 敬典

査読者：河合 潤

#### TASSA-Vocabulary-082t

英用語：work function

和用語：仕事関数

定義：フェルミ準位とある特定の表面外側の最大ポテンシャルとの間の電子のポテンシャル差。

備考1. 単結晶上のファセットの仕事関数は一般に各々に異なる。これらの仕事関数は又結晶面の清浄度によっても異なる。

備考2. 多結晶表面はタイプと表面に露出した単結晶ファセットによっても異なる平均的な値を示す。

解説：仕事関数の定義は少々抽象的でわかり難い。定義で分かりにくいのは‘表面外側の最大ポテンシャル’であるが、これは従来‘宇宙的基準の真空準位(0)’と表現されていた。一般にポテンシャルは絶対的な値ではなく、常にある基準を決めてそこからのポテンシャルの差(電位差)を言う。たとえば銅の仕事関数を考えてみると、この物質が鉱山の地中、電子回路、または100万ボルトの送電線に使われていても、同じ結晶ならば存在場所によらず同じ仕事関数を示す。真空準位基準の表現は分かりやすいが静電的・量子力学的に矛盾を抱えていたのでより正確な定義となったといえる。

物体(固体)は離れて眺めると中性であり、電気的には区別できない(Fig.1(a))。固体の系は全体としては、1 nm以上はなれて眺めると、中性に見える。しかしながら1 nm位まで近づくと、表面の上に霧か雲

のように電子が浮いており、固体内に電子の抜け殻の正に帯電したホールが見える。電子が表面近傍に局在して仕事関数なるポテンシャルを形成する基となるこの現象は、固体中を動き回る自由電子(の波動関数；固体表面より外にもはみ出す)とそれと対になっている動き難いホールの量子的運動にある。この対は電氣的ダイポールを形成するが、これによる電場は距離とともに急速に減衰し1 nmも離れば感じなくなるといわれている。電子が物質外に飛び出すにはその運動エネルギーはこのポテンシャルより大きくなければならない。以前の‘定義’ではこのポテンシャルの頂点を真空準位‘0’としていたが、このようにすると物質全体が正の電荷に帯電していることになり電氣的常識と矛盾する。ならば‘真空’準位はどこにあるのか：おそらくポテンシャルの頂点とフェルミ準位との間にあると思われるが、量子力学的解釈が必要になる。

異種物質あるいは仕事関数の異なる結晶面を組み合わせる時の仕事関数の効果を見たのがFig.2である。図の(a)は、これらの物質を遠くから眺めたときであるが、仕事関数の高い物質( $m_H$ )も低い物質( $m_L$ )も、すべて中性(電位0)に見える。ここでよく起こる短絡的誤りは“・・・したがって、電子分光において仕事関数は問題にしないでいい！”という発想であるがこれは正しくない。2つの物質を電氣的につないだとき(導線でつないでも同じ)の様子を図の(b)に示す。このようにつなぐと両物質のフェルミ準位は、自由電子の海で、一致し同電位となる。フェルミ準位が一致すると、それぞれの物質は仕事関数の‘差’の分だけ異なって見えることになる。このためには電荷(電子)が実際に移動しなければならず、電子は仕事関数の低いほうから高い方へ移動して負に、一方、仕事関数の低いほうには電子の抜け殻のホールが残り正に帯電する。移動する電荷の量は、その環境での、静電容量を充電(あるいは放電)して仕事関数差を満足するような量である；すなわち大きな静電容量を形成しておれば大きな電流

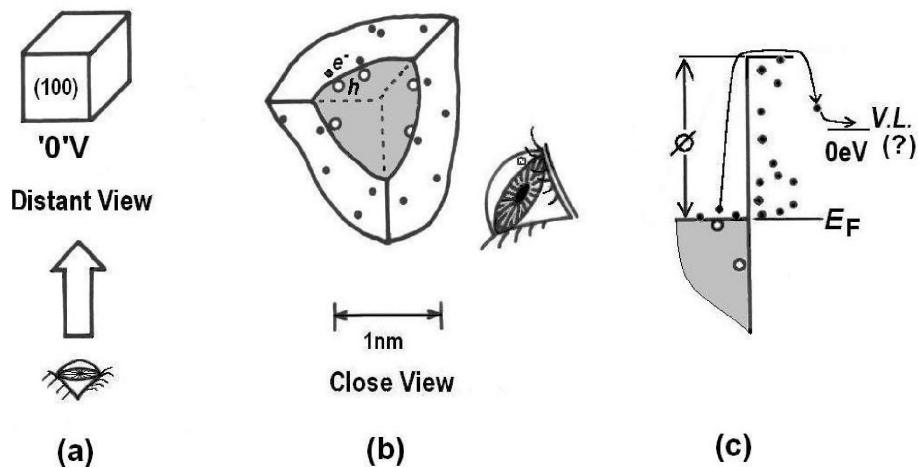


Fig.1 Work function and charges near the surface; (a) material viewed from distance, (b) view close to the surface, and (c) electrons (wave function) around the surface which make the surface potential, i.e., the work function,  $\phi$ .

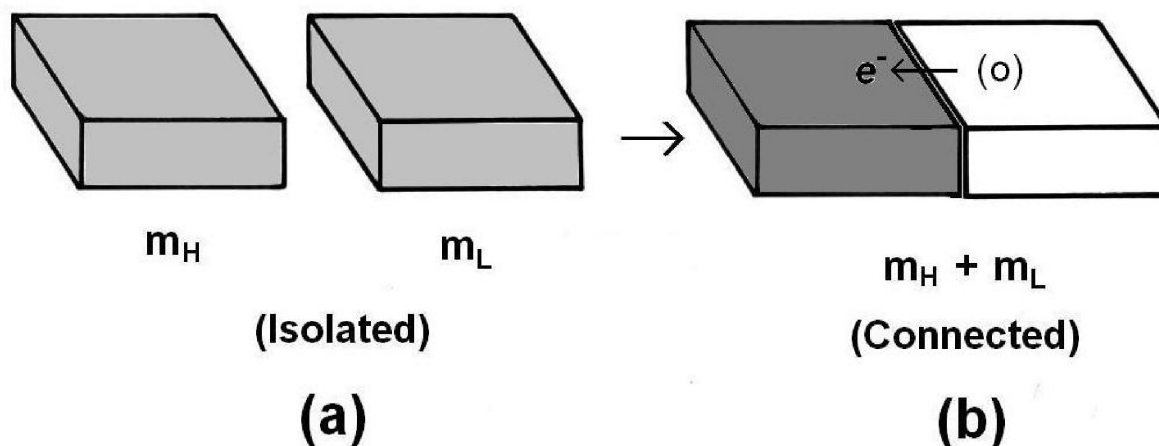


Fig.2 Different materials of work function with high ( $m_H$ ) and low ( $m_L$ ); (a) separated and (b) connected.

が流れるし、あるいは中空に孤立しているような系であればそれは極めてわずかである。電流が流れる時間はその系の時定数(静電容量×抵抗=時間)であるが通常感覚では瞬間である。このような異種物質の組み合わせの例は、電子分光器などに普通に見られる；分析器を構成している異種材料、試料、表面吸着・変質などもろもろ。このように仕事関数差で帯電した空間を電子が飛行すると、その軌道はこの電場により、曲げられてしまう。したがって正しい分析を行うには、これ

ら仕事関数の相互の差を補償しなければならぬが、ほとんど不可能に近い至難の作業である。また、たとえ全体を同一物質で構成しても、表面脱吸着や汚染により仕事関数は複雑に変化する。

仕事関数は物質の重要な物性常数であるが、発表されている値には大きなばらつき(典型的には±0.5 eVあると思っているべきであろう)がある。これは表面状態にもよるが、計測方法によるところが大きい。最も確実な計測法は、アインシュタインの光電効果を応用した光電子放出を

応用したものである。これは単色化した光を試料に当て光電子放射の閾値(弾性的光電効果)を読むことによりそのエネルギーを仕事関数とするものである。この計測法は簡単に見えるが、いくつかの困難さがある。信号の $S/N$ (信号対雑音比；雑音はバックグラウンドとも言われるが、信号検出器の固有のエレクトロニックなもの、真空系の各種検出器、スパッターイオンポンプからの電子・イオン・X線、環境からの放射線や宇宙線などによる)が悪いと閾値は必ず高いエネルギー側にずれ、また逆に $S/N$ がよすぎると( $10^4$ 以上；このように優れた装置は特殊)、フェルミ分布の‘尾’(JIS解説5.149を参照；ボルツマン分布の高エネルギー側の成分)をいくらでも感度よく検出してしまい、低い値を示す。信号が大きくないと高い $S/N$ は得られないが、通常の実験室で得られる光源(Xeアーク灯、重水素ランプなど)には限界があり、したがって高感度検出法に頼ることになるが、これは電子計数法でしか実現できない。より正確な仕事関数を求めるには、価電子帯の構造(Density of States)、温度、装置の利得特性と $S/N$ などを総合して決めなければならないが未だ解決されていない。

もう1つのよく使われる方法に静電電位を計測する、すなわち仕事関数差、ケルヴィン法がある。ケルヴィンは極めてインピーダンスの高い( $10^{20} \Omega$ ?)コンデンサーを用いて、これにつないだ電極(参照)と試料の間で容量を形成して電極に電荷を帯電させ、これを他のコンデンサーに移して(今日のCCD)、この操作を100回以上繰り返して信号を貯め、これを静電電圧計で測って求めた。現代では、このような操作は機械的振動電極を用いて(電極の振動により容量が変化するのでそれに伴い電荷の量が変化し、したがって交流電流が得られる：なお電氣的振動を加えても対応する交流は得られるが、仕事関数に対応するものは得られない)電子的にケルヴィンがやったのと同様の操作を高速(1周期の時間がミリ秒の単位であり、絶縁抵抗がこの分楽になる)で行い、ロック・

イン増幅器などを用いて積算し容易に仕事関数差を求めることができる。この計測法で求まるのは仕事関数差であり、したがって参照電極の仕事関数が分かれば、相手試料のそれも絶対的に求まることになる。通常、参照電極の仕事関数値は明確ではない。なお、ロック・イン増幅器を用いれば $\mu V$ のオーダーでも求まるが、これは参照電極のそれとの差であり、仕事関数差に意味があるとき以外はほとんど用をなさない。参照電極として一般的には‘金’が使われるが、物質としては大変安定であるが、その表面は状況により異なるといわれている。

執筆者：後藤 敬典 査読者：福田 安生

#### TASSA-Vocabulary-083t

英用語：Valence band spectra

和用語：価電子帯スペクトル

定義：光(X線、紫外線)照射により試料の価電子帯から放出された光電子の各エネルギーにおける強度分布。

光照射により固体の価電子帯から放出された光電子の運動エネルギーは電子エネルギー分析器で分析され、エネルギー分布図を作成することにより、価電子帯スペクトルを得ることが出来る。通常、電子の束縛エネルギーに対してスペクトル強度がプロットされる。束縛エネルギーのゼロ点はフェルミレベル( $E_F$ )が用いられる。

実験室で一般的に用いられる光源としては、紫外線領域では水素( $h\nu = 10.2 \text{ eV}$ )、Ar I( $h\nu = 11.8 \text{ eV}$ )、Ne I( $h\nu = 16.8 \text{ eV}$ )、He I( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ )、He II( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ )などがあり、X線領域では通常Mg K $\alpha$ ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ )、Al K $\alpha$ ( $h\nu = 1486.4 \text{ eV}$ )がある。現在ではシンクロトロン放射光を用いることにより、紫外光からX線領域までの波長を自由に選択することが出来るようになった。

価電子帯の電子状態は物質の性質(物性)を決めるので、逆に価電子帯スペクトルを測定することにより、物性を知ることが出来る。以下にその例を示す。

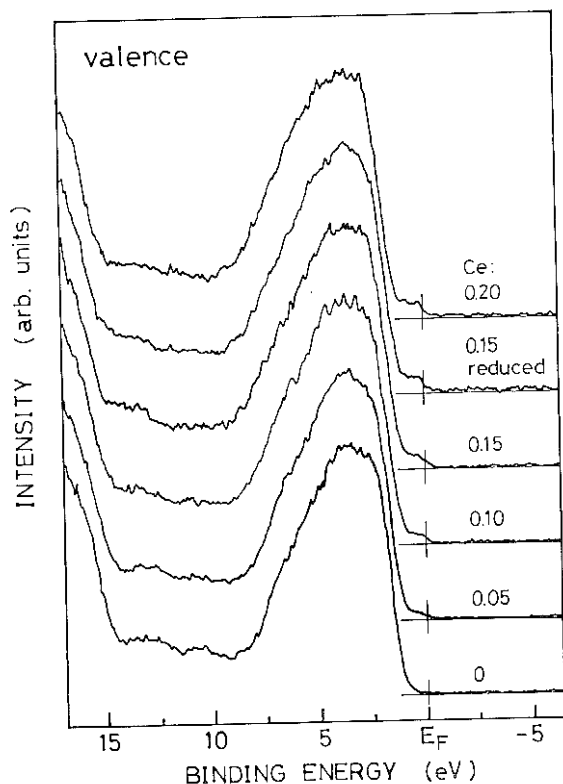


図1  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-d}$  の価電子帯スペクトル(AlK $\alpha$ 線を用いて測定)

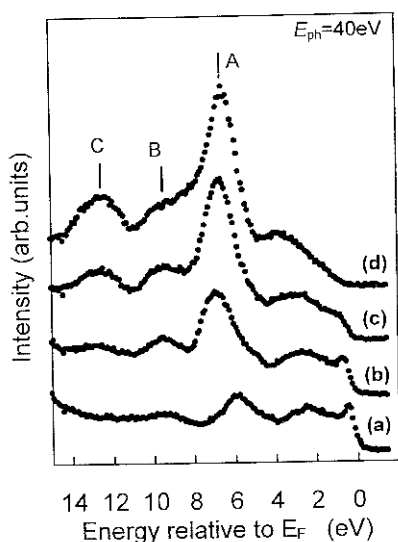


図2  $H_2S$  吸着 InP(001)-(2 $\times$ 4)表面の価電子帯スペクトル ( $h\nu=40$  eV)

図1に高温超伝導体である  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-d}$  の Al K $\alpha$  線を用いて測定した価電子帯スペクトルを示す.  $x=0$  では絶縁体であるが Ce をドーピングすることにより金属となり, 超伝導性が発現することを示している[1].

図2に InP(001)-(2 $\times$ 4)表面に 140 K で  $H_2S$  を吸着したときのシンクロトロン放射光 ( $h\nu=40$  eV)を用いた価電子帯スペクトルを示す[2]. (a)は清浄表面でフェルミレベル ( $E=0$ )以下, 0.7 eVに P のダングリングボンドによるピークが見られる. (b)–(d)に  $H_2S$  の吸着量を変化させたときのスペクトル変化を示す. これより 6.7, 9.4, 12.4 eV にピークが出現することがわかる. これらのピークは  $H_2S$  分子の分子軌道 2b1, 5a1, 2b2 に対応する. このスペクトルの解析から  $H_2S$  は分子状態で吸着しており 2b2 軌道と下地 InP 表面との間で強い相互作用があることが分かった.

このように価電子帯スペクトルを調べることで, 分子の吸着状態及び電子状態を知ることができる. その他に光源の波長(エネルギー)を変化させて, 又放出光電子の検出角を変化させてピークエネルギーの変化を調べることで, 固体の詳しい電子状態構造(バンド構造)を調べることも出来る.

文献: [1] T.Suzuki, M.Nagoshi, Y.Fukuda, K.Oh-ishi, Y.Syono, M.Tatiki, Phys. Rev. B42, 4263(1990).  
 [2] M.Shimomura, P.J.Moller, N.Sanada, Y.Fukuda, Appl. Surf. Sci., 121/122, 237(1997).

執筆者: 福田 安生 査読者: 飯島 善時

TASSA-Vocabulary-084t

英用語: chemical shift

和用語: 化学シフト

定義: 酸化数や配位数などの化学状態の変化によって X 線光電子スペクトルのピークエネルギーが変化すること.

解説: 化学シフトの原因は, X 線光電子を放出する原子が, 結晶ポテンシャルや有効電荷の変化に応じて内殻のエネルギー準位が変化し, 観測される光電子の運動エネルギーが変化することを指すのが最も一般的である. NMR などの化学シフトと同じ

意味で使われる。オージェ電子スペクトルのピークのシフトやEPMAの発光X線スペクトルのピークシフトについても同様に化学シフトと呼ばれる。

遷移金属のように酸化数の変化がスピン状態の変化を伴うときには、スピンの多重度に起因する多重項分裂によってスペクトル形状が変化するので単純なピークシフトとは言えない。この場合でも、最も強いピークの位置のシフトを意味するのが一般的である。ただし、物理的には多重項分裂したスペクトルの重心が有効電荷の変化に対応する。測定スペクトルから重心を求めると、ばらつきが大きく、一般には数値的なスムージング処理後のピークの頂上のエネルギー値を用いることが多い。ばらつきが小さい経験的なパラメータとして、半値幅の中心のエネルギー値(図1)を用いることも多いが、化合物によるシフト量が小さくなりすぎたり、ピークの位置とは少しずれることがある。経験的には9/10強度の中央値(図1)を用いると、ばらつきも小さく、シフト量も大きく、頂上のエネルギー値にも近いので、化合物の微小な差異を反映したシフト値を得られるとともに、直感的なピークシフトに合う値が得られるといわれている。このように半値幅の中心や9/10強度の中心の値を決めるためには、図1のようにバックグラウンドを差し引く必要があり、どのような関数を使うか、どの範囲・スペクトルの左右のどの位置をバックグラウンド決定に用いるかというような任意性が伴う。従って一連の比較測定では同じパラメータになるように気をつける。

配位数による化学シフトは次のように理解される。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はAlの周りに酸素がO<sub>h</sub>対称に6個配位しており、リン酸アルミニウムAlPO<sub>4</sub>はSiO<sub>2</sub>のSiがAlとPに交互に入れ替わった構造で、AlもPも酸素がT<sub>d</sub>対称に4配位している構造である。このようにAlはどちらも形式的にAl<sup>3+</sup>の酸化数であるが、配位数の違いによって化学シフトが観測される。Al<sup>3+</sup>のイオン半径は0.40 Å、O<sup>2-</sup>のイオン半径は1.30 Åとすれば(ポーリング[1]によればAl<sup>3+</sup>は0.50 Å、O<sup>2-</sup>

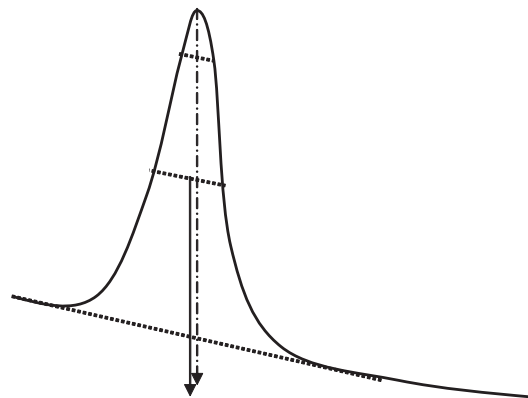


図1 光電子ピーク位置の決め方。実線矢印：半値幅の中心。一点鎖線矢印：9/10強度の中心(頂上の位置にかなり近くなることが多い。ばらつきも小さい)。

は1.40 Åである)、Al-O原子間距離は、AlPO<sub>4</sub>では1.70 Å、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではO-O原子間距離は1.70 Å × √2 = 2.40 Åであるが、O<sup>2-</sup>どうしの立体障害のためO-O原子間距離が2.60 Å以下には近づけないので2.60 Å ÷ √2 = 1.84 ÅがAl-O原子間距離になる(図2)。このように6配位酸化物は立体障害のためにAl-O原子間距離が遠く、そのためイオン結合性が強い。一方4配位酸化物は立体障害が無いのでAl-Oが近づくことができ、やや共有結合的になる。そのため有効電荷は6配位の方が4配位より大きく、ケミカルシフトも大きくなる。表1にNichollsとUrch[2]によるアルミニウム2s、2pスペクトルの化学シフトを引用した。微斜カリ長石は酸素4配位の化合物で、AlPO<sub>4</sub>と同様である。酸素4配位と酸素6配位の間のケミカルシフトはAl 2pで1.4 eVとなる。これは4配位と6配位の原子間距離の違いに起因するイオン結合性の違い、言い換えれば、有効電荷の大きさの違いによるものと解釈できる。酸素6配位に対してフッ素6配位は2.4 eVのケミカルシフトがあるが、これはフッ素と酸素の電気陰性度の違いによるものと解釈できる。フッ素の方が電気陰性度が大きく、フッ化物中のAlは酸化物よりもより完全な3+に近い。

結晶のポテンシャルの違い、すなわち、目的元素が化合物中で2価のイオンに囲

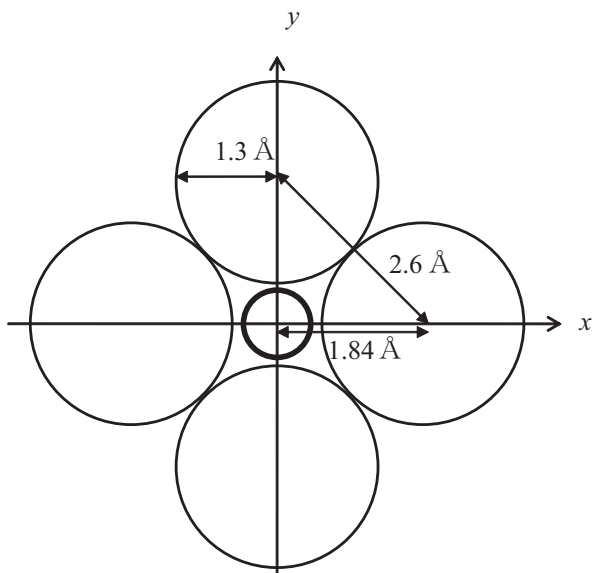


図2 Alが中心でその周りに6個の酸素が配位した $\text{Al}_2\text{O}_3$ をxy平面で切った断面。 $\text{Al}^{3+}$ と $\text{O}^{2-}$ イオンの剛体球が酸素どうしの立体障害のため接触できない。

まれているか1価のイオンに囲まれているか、結晶構造はCsCl型(8配位)かNaCl型(6配位)かなどによって結晶ポテンシャルが変化し、化学シフトが出現するはずであるが、化学シフトの合理的な説明には結晶ポテンシャルの違いを用いることは少ない。

清浄表面の第1層が2層目以下のバルクと違う結合エネルギーになることもある。GaAsの最表面がGaかAsかを見分けることも原理的に可能である。表面内殻準位シフト(surface core level shift)と呼ばれている。シフトの原因は、結晶ポテンシャルが上半分なくなるからとも説明できるし、上半分の結合がない分だけ有効電荷が変化するためであるとも説明できる。

有効電荷が変化すると、軌道のエネルギー位置がシフトするのは、以下のように説明できる。外殻の軌道(Al 3s, 3p)であってもその外殻電子は、内殻(Al 2p)と原子核との間にもある一定のゼロではない有限な確率で存在している。外殻電子がイオン結合によって原子から離れ $\text{Al}^{3+}$ になると、原子核と2p軌道との間に存在していて、2p軌道を原子核の+電荷から遮蔽していた3s, 3p電子の影響が消える

ため、2p軌道は原子核にその分だけ強く引っ張られるため結合エネルギーが増加する。従って、化学シフトは+イオンでは結合エネルギー増加の方向、-イオンでは結合エネルギー減少の方向となる[3]。

表1 NichollsとUrch[2]による配位数や配位元素による化学シフトの例。

配位数と配位元素	配素4配位	酸素6配位	フッ素6配位
化合物	微斜カリ長石 microcline	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$
Al2p	75.0 eV	76.4 eV	78.8 eV
Al2s	119.9 eV	121.0 eV	124.6 eV

スズは金属(0価)、SnO(2価)、 $\text{SnO}_2$ (4価)というように大きく酸化数に変化するののでそれだけケミカルシフトも大きいと思いがちである。Pbも同様である。これらの元素は周期律表ではC, Siと同じ族でありながら、そのケミカルシフトはきわめて小さい。どの軌道の電子のケミカルシフトを測るかにも依存するが、C 1sのケミカルシフトの範囲は12 eVであるのに対して、Sn 3dはSnOと $\text{SnO}_2$ との間にシフトはない。Pb 4fはPbOと $\text{PbO}_2$ との間のシフト差は1.5 eVであるが報告者によるばらつきが大きい(図3には鈴木によってまとめられたPbのケミカルシフトのばらつきを示す)。SnやPbでは酸化数をX線光電

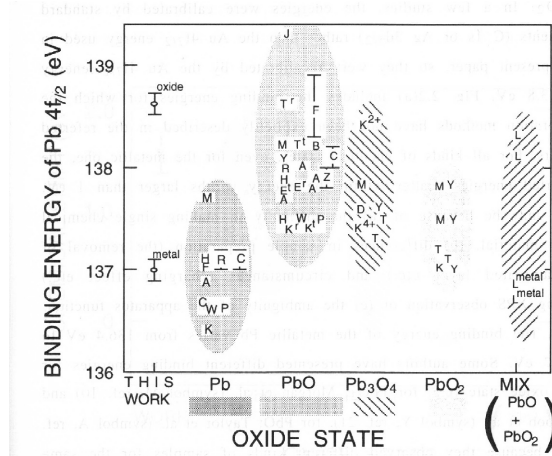


図3 鈴木によってまとめられたPbケミカルシフト[4]。

子分光だけから決めることは不可能な場合が多い[4,5].

化学シフトという場合、0 価を基準にとる場合も多い。

参考文献 : [1] L. Pauling: The size of ions and the structure of ionic crystals, J. Am. Chem. Soc., **49**, 765-790 (1927)[Linus Pauling, Selected Scientific Papers, Vol. I, Physical Sciences, Eds. B. Kamb, L. P. Kamb, P. J. Pauling, A. Kamb, L. Pauling, Jr., World Scientific, World Scientific Series in 20<sup>th</sup> Century Chemistry-Vol.10 (2001) pp.256-281にはTable 2にO<sup>2-</sup>が1.40 Å, Al<sup>3+</sup>が0.50 Åと出ている. J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol.2, Symmetry and Energy Bands in Crystals, McGraw-Hill New York (1965) p.312 (Appendix a, Interatomic distances and crystal structures)には Al-O = 1.85 Åと出ている。

[2] C. J. Nicholls, D. S. Urch: Determination of coordination number in some compounds of magnesium and aluminium: a comparison of X-ray photoelectron (ESCA) and X-ray emission spectroscopies, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1198-1199 (1972).

[3] 合志陽一編, 宮村一夫, 早川慎二郎, 河合潤, 工藤正博, 渡辺訓行著: 「化学計測学」, 昭晃堂, 東京 (1997) p.88.

[4] 鈴木峰晴: Studies on lead alloy oxide layers for tunnel barriers in Josephson devices, 京都大学大学院工学研究科博士論文 (1995).

[5] Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai: Comparison of the Sn L edge X-ray absorption spectra and the corresponding electronic structure in Sn, SnO, and SnO<sub>2</sub>, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **135**, 155 (2004).

執筆者: 河合 潤 査読者: 小島 勇夫

TASSA-Vocabulary-085t

英用語: shake-off, shake-up

和用語: シェイク・オフ, シェイク・アップ

定義: 光電子が放出される時, ついでに外殻電子が離散空軌道へ励起されるか(シェイク

・アップ), 連続伝導帯へ電離される(シェイク・オフ)現象. 2 個以上の電子が励起される. ついでに励起される電子の分だけ, 観測している光電子の運動エネルギーが減少するので, 親ピークより高い束縛エネルギー側にスペクトル成分が現れる。

解説: 図1に示すように, 内殻電子が光電子として電離されるとき, 外殻電子がその電離の衝撃で離散空軌道へ上がる現象をシェイク・アップ, 連続空軌道へ上がる現象をシェイク・オフと言う. 第2の電子が使うエネルギーだけ光電子の運動エネルギーが減少するので, 図2に示すように高結合エネルギー側に離散的なピークとしてシェイク・アップ・サテライトが観測される. さらに高結合エネルギー側にはシェイク・オフ・サテライトが観測される. ついでに原子から振りだされる電子が2 個以上の場合もある。

シェイク・アップはもとの軌道と上がった先の軌道の対称性が同じで, モノポール遷移と呼ばれる. 原子で考える場合, 3s 軌道電子がシェイク・アップされる先は, 空いた 4s, 5s, 6s 軌道など. 分子軌道としての軌道対称性が同じとして解釈する方が良い場合もある。

シェイク・アップ・サテライトは離散的なので強度は大きいと感じるが, 実際にはシェイク・オフ・ピークの方が全体の積分強度を合計すると1桁程度強い. シェイク・アップとシェイク・オフを合わせると, 親ピークの強度の30 - 50%くらいになる[1].

Al X線管でXPSを測定するとき,  $K\alpha_{3,4}$  ピークに起因する光電子ピークが出現するが, これはアルミニウム・ターゲット中で, 1s 電子が電離する際に2p 電子がシェイク・オフされ, それに引き続いて2p → 1s 電子遷移によって放射されたX線( $K\alpha_{3,4}$ )が光電子を電離するためである.  $K\alpha_{3,4}$  はAl  $K\alpha$  線の10%であるが, 実際には3s 電子などの振り出されるので, 合計30%程度の原子で2電子励起が起こっている. 金属アルミニウムの場合には3s 電子がシェイクされる(振り出される)確率よりは後



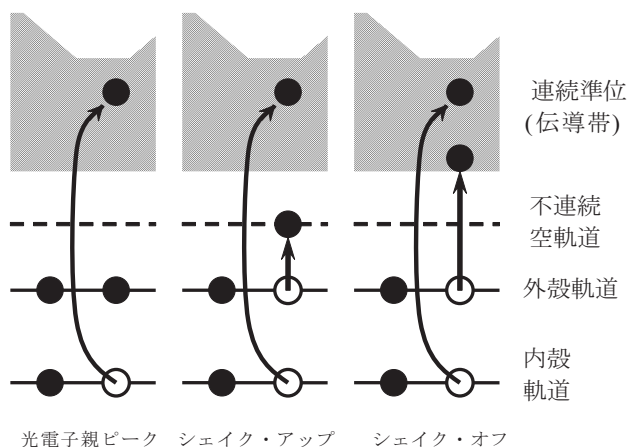


図1 シェイク・アップとシェイク・オフの電子遷移。

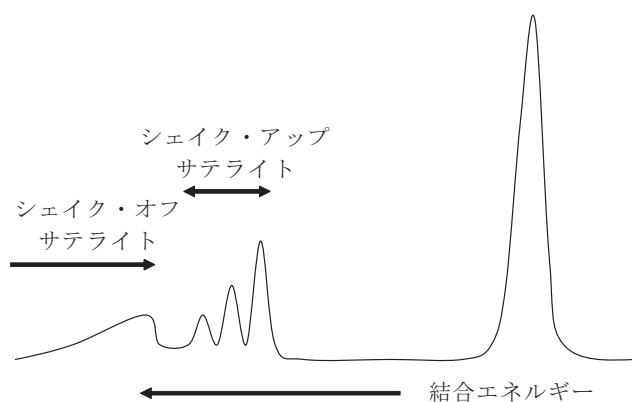


図2 シェイク・アップとシェイク・オフ。

述するようにプラズモンや伝導電子の集団励起の起こる確率の方が大きい。たとえ3s電子がシェイク・オフしても $K\alpha_{1,2}$ 線に与える影響は小さく、 $K\alpha_{1,2}$ 線のシフトは観測できないくらい小さい。3電子励起は2電子励起よりさらに1桁弱い。

プラズモン・サテライトは内殻空孔が突然発生したことに起因する電子の海にできた縦波であるが、一種のシェイク・アップと考えることができる。金属のXPSピークでは、高結合エネルギー側が裾を引いてやや広がる[2]のは、多数の伝導電子が空いた伝導帯へごくわずかのエネルギーで励起されるからである(非常に多くの電子の集団的なシェイク・アップ)。内殻の光電子放出に対して、これら多電子

励起の全体の強度の和が一定に保たれると考えてよい。内殻電子が電離した際に、外殻の別の電子が振り出される確率が大きければプラズモンは弱くなる。親ピークが高エネルギー側へゆがめば(多電子の集団励起)、プラズモンも一電子のシェイクも弱くなる。後述する遷移金属や希土類の電荷移動サテライトも総計で全体の強度が保存されると考えることができる。これは総和側(sum rule)の一種。このサム・ルールは配置間相互作用の係数としてManneとÅbergが1977年に証明した[3]。従って、半導体、絶縁体、有機物、金属によって、どの励起が起こりやすいかの順位が変化するので、シェイク・サテライトの強度や形が変化する。内殻電子のシェイクは、物性によらず、ほぼ一定と考えてよい。プラズモン・サテライトは、光電子が固体中を進行しながら順次プラズモンを励起してゆく現象と理解され、モンテカルロ計算の対象となっているが、AlやSiのプラズモン・サテライトの線幅は次数に関わらずほぼ一定なので、主要なプラズモン成分は、最初の光電子放出に際して生じた空孔によって電子の海にできた縦波とその2倍波、3倍波...と解釈すべきである。高次のプラズモンはそれでも少しずつ線幅が広がるので、その分は、モンテカルロ計算可能な時間の経過、あるいは電子の経路の長さに応じて発生するプラズモンと考えられる。この割合は小さい。

一方、光電子放出の瞬間には、プラズモン・サテライトは生じず、光電子が固体中を移動する間にプラズモンを順次励起して行くという考え方もある。さらにこの両者が区別できないので量子力学的に共鳴しているとする考え方もある。

遷移金属、例えばCuOの2p光電子ピークの高結合エネルギー側にサテライトが出現する。このサテライトは1981年ころまでシェイク・アップ・サテライトと信じられていたが、その後、電荷移動によることがわかった[4-8]。昔のXPSのテキストにはシェイク・アップと書かれているが、今となっては間違い。文献[9,10]以降の教科

書には正しい帰属が書かれている。今でも古い教科書で勉強した人は間違った帰属で論文を書いたり、新説を知らず、旧説を信じている人もある。遷移金属の場合には、内殻電子の電離後の空軌道は、電子占有軌道より深いエネルギー位置に存在するので、強いて言うなら、シェイク・ダウンという方が合っている。希土類のXPSピークが複数に分裂する場合も電荷移動[11]である。

- 参考文献:[1]河合潤, 合志陽一, 二瓶好正: 蛍光X線スペクトルのサテライトの化学結合効果, X線分析の進歩, **19**, 1-43 (1988).
- [2] S. Doniach, M. Sunjic: Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals, J. Phys. C: Solid State Phys., **3**, 285-291 (1970).
- [3] R. Manne and T. Åberg: Koopmans' theorem for inner-shell ionization, Chem. Phys. Lett., **7**, 282-284 (1970).
- [4] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G. A. Sawatzky: Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides, Phys. Rev., **B23**, 4369-4380 (1981).
- [5] 河合潤: 銅化合物のX線光電子スペクトルと蛍光X線スペクトル, 理学電機ジャーナル, **23**, 29-34 (1992).
- [6] 河合潤: 後期遷移金属化合物のX線光電子スペクトル, ぶんせき, **1992**, No.11, 919-920 (1992).
- [7] 河合潤, 足立裕彦: DV - X $\alpha$ 分子軌道法による銅XPSスペクトルの解析, 表面科学, **14**, 23-29 (1994).
- [8] 河合潤: 内殻電子スペクトルの多電子効果について, J. Surf. Anal. **3**, 687-698 (1997).
- [9] 名越正泰: X線光電子分光法, 日本表面科学会編, 丸善 (1998) p.149.
- [10] 黒田晴雄, 太田俊明: 「電子回折・電子分光」, 三宅静雄編, 共立 (1991) pp. 357-419.
- [11] 河合潤: X線光電子スペクトルのサテライト: 希土類化合物および吸着系, X線分析の進歩, **22**, 145-159 (1991).

執筆者: 河合潤 査読者: 吉武道子

#### TASSA-Vocabulary-086t

英用語: Charge Neutralisation

和用語: 帯電中和

定義: 電子, イオンなどの一次粒子や光子を照射することにより, 絶縁性又は電気伝導度の低い試料の表面電位をある値, 通常はほぼ中性に維持すること。

解説: X線光電子分光法における帯電中和

X線光電子分光法を用いて物質を測定する際には, 試料表面から光電子や二次電子が放出され, 正電荷が生じる。絶縁物ないしは電気伝導度の低い物質を測定する場合, この正電荷を補う電子がアースから供給されにくいため, 試料表面が正に帯電する。この状態では, 試料の表面と分光器の間にいくらかの不確定な電位差が生じるため, 本来の値とは異なるエネルギー値で光電子が観測され, 元素種や化学状態の同定が困難になることがある。また, 空間的・時間的に不均一な帯電が生じた場合には, ピーク形状が崩れ, 試料の化学状態が正しく判別できなくなる場合がある。

この帯電を抑えるには, 外部から帯電部分に電子を供給して電荷を中和する必要がある。単色化しないX線源を励起源として使用する場合は, 電子フラッドガンなどの電子源を用いなくても, 問題なく測定できることが多い。これは, X線銃の窓(アノード部からの高エネルギー電子や白色X線成分が試料に届くのを抑えるためのもの。通常は薄いアルミ箔でできている)や, 試料以外の場所(試料ホルダーやチャンバー内壁)がX線照射を受け, そこから発生した低エネルギー電子が帯電部位に供給されて, 帯電を中和する効果が得られるからである[1]。

単色化X線源を使用する場合は, 試料の周辺に上記のような電子供給源がないため, 電子フラッドガンなどを用いて外部から低エネルギー電子を供給する必要がある(図1参照)。単色化X線源は, 空間的に不均一な帯電を生じやすいため, これを中和することが容易ではない場合が多い。また, 試料内部に電気伝導度の分布がある場合も不均一帯電が生じやすいため,

均一な帯電中和が困難である。空間的に不均一な帯電が生じた場合、ピークエネルギー値が変化するのみならず、ピークの形状そのものが変化する可能性がある[2].

近年、不均一帯電を中和するための中和電子供給方法に関して様々な工夫が試みられている。例えば、低エネルギー電子と低エネルギーイオンを同時に帯電部位に照射するものや、磁場レンズによる磁場と電子の相互作用を利用したものなど、簡単な調整で効果的な帯電中和が達成される仕組みが考案され、市販されている[3,4].

オージェ電子分光法における帯電中和  
 オージェ電子分光法では、励起源に電子を使用するため、試料から放出される二次電子の数と試料に入射した一次電子の数が不均衡になると帯電が生じる。一次電子の数が多き場合には負に帯電し、二次電子のほうが多い場合には正に帯電する。この帯電を中和するためには、一次電子数に対する二次電子数の割合(二次電子収率)が1よりも少し大きくなるようにする必要があり、一般的には、一次電子の入射角を小さくする、一次電子のエネルギーを低くする、一次電子のビームサイズを大きくする、などの処置によって達成されることが多い[5, 6](図2参照)。近年では、低エネルギーイオンビームを用いて正電荷を供給し、帯電を中和する手法も試みられている[4].

英同義語 : Charge Compensation, Flooding

- 参考文献 : [1] D. Briggs and M.P. Seah (eds), "Practical Surface Analysis (Second Edition)", volume 1., John Wiley & Sons. (1990)  
 [2] C.E. Bryson, III, *Surf. Sci.*, **189/190**, 50 (1987)  
 [3] J.B. Metson, *Surf. Interface. Anal.*, **27**, 1069 (1999)  
 [4] 岩井秀夫, *J. Surf. Anal.*, **7**, 37 (2000)  
 [5] 日本表面科学会編, 「オージェ電子分光法」, 6.3章, 丸善 (2001)  
 [6] M.P. Seah, S.J. Spencer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **109**, 291 (2000)

執筆者 : 高橋 和裕 査読者 : 田中 彰博

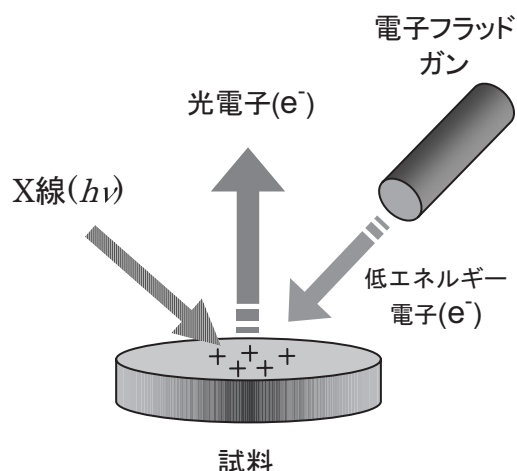


図1 XPSにおける基本的な帯電中和方法

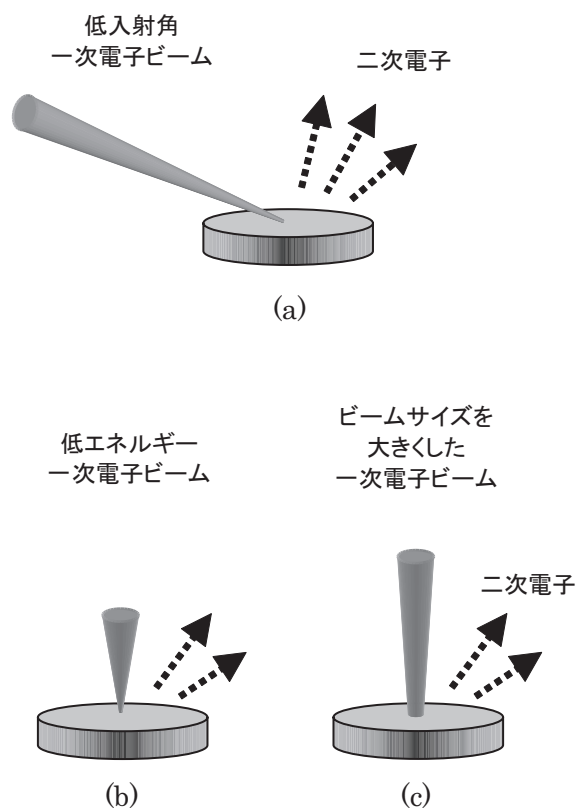


図2 AESにおける帯電中和方法の例  
 (a)一次電子の入射角度を低くする  
 (b)一次電子のエネルギーを低くする(電子銃の加速電圧を下げる)  
 (c)一次電子のビームサイズを大きくする(入射電子の電流密度を下げる)

TASSA-Vocabulary-087t

英用語: X-ray monochromator

和用語: X線モノクロメータ

定義: 狭いエネルギー幅を持った単色X線のみを取り出す装置。

解説: X線光電子分光装置に使用されているモノクロメータの原理を図1に示す。X線管、結晶および集光点が半径Rのローランド円上に設置された集中回折法を利用したモノクロメータである。結晶に曲げ半径2Rの二重湾曲結晶を用いることによりX線ビームをラインあるいは点収束させることが可能となっている。

この配置のモノクロメータの分散能 $\lambda/\Delta\lambda$ はローランド円半径R, 集中式光学系の分解能は光源の大きさ $\Delta x$ , 結晶の完全さ(回折ビームの広がり) $\omega_c$ , 非点収差による集光誤差をbとすると,

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2R \tan \theta}{\Delta x + R\omega_c + b}$$

で与えられる。集光誤差bは光源の大きさ $\Delta x$ だけでなく結晶サイズにも依存するため、光学系のデザインには細心の注意が払われている。一般にはX線源にAlのアノードを用いたX線管が用いられ、分光結晶には $\alpha\text{-SiO}_2(10\text{-}10)$ が用いられ、その面間隔は0.425 nmである。R=300 mm程度のモノクロメータでは図1に示したように、自然幅0.85 eVのAl-K $\alpha_{1,2}$ を $\Delta E \leq 0.2$

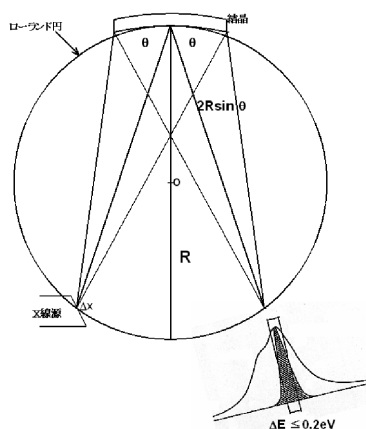


図1 モノクロメータの原理

eVまで単色化することが可能となる。モノクロメータを使用するメリットを以下に示した。

- 1)モノクロメータで分光することにより、サテライト線、K $\beta$ 線などの不純線および制動X線の成分を除去することができる。これにより、S/B比が大きく改善される。
- 2)特性X線のエネルギー幅を結晶の回折ビームの広がりにも小さくできるため、高分解能測定が可能となる。
- 3)二重収束型の湾曲結晶を用いることにより、X線ビームをラインあるいは点収束させることができる。
- 4)制動X線による照射損傷や輻射熱の影響が少ない。

参考文献:L. V. Hamos, Ann. Phys. Lpz., 17, 716 (1933)

宇高 忠, 伊藤秋男, X線分析の進歩, 21, 193(1989)

執筆: 二澤 宏司

査読: 田中 彰博

TASSA-Vocabulary-088t

英用語: primary electron

和用語: 一次電子

定義: 電子源から引き出されて、試料に向かう電子。

解説: 電子源から引き出されて、試料に入射する電子を一次電子と呼ぶ。電子源は電子を放出する陰極と特定方向に電子ビームを引き出す陽極から構成される。この電子源に、電子レンズを組み合わせて、試料上に電子ビームを収束させることで一次電子線として利用される。電子源を電子銃と呼ぶ場合が一般的だが、電子レンズを含んだ装置の総称として使われる場合もある。陰極のタイプとして、タングステン製のフィラメント等を加熱して発生させる熱電子放出タイプやフィラメントとエクストラクターとの間に高電界を印加することで電子を発生させる冷陰極電界放射タイプまたは、これら両方の特性を備えた熱電界放射タイプが利用されている。陰極と陽極との間には同軸上に円板電極または円筒状電極をおいて、電子ビームの径や強度を制御している。たとえば、熱電子型電子銃ではウエネルト電

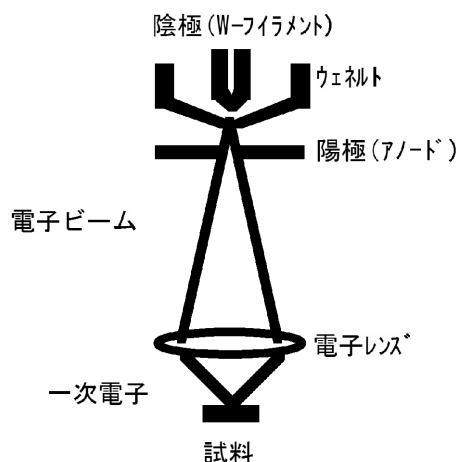


図1 電子銃による一次電子の発生・照射

極に負電圧を印加することで、電界放射型電子銃ではエクストラクター電極に正電圧を印加して電子ビームの引き出し制御が行われる。電子レンズには静電レンズまたは電磁界レンズが利用される。ブラウン管等の小形の電子銃には静電レンズタイプが、電子顕微鏡などの装置には電磁界レンズが利用されている。

さらに、一次電子が試料表面に衝突した場合に試料から放出される電子が二次電子と呼ばれる。図1に熱電子型電子銃から発生した電子ビームが試料へ入射する場合を示す。

執筆：境 悠治 査読：橋本 哲

TASSA-Vocabulary-089t

英用語：backscattered electron

和用語：背面散乱電子

定義：オージェ電子分光法や電子エネルギー損失分光法において入射電子を試料へ照射した時に、試料との相互作用によって試料表面から散乱(背面散乱)してくる入射電子。

解説：図1は固体表面へ入射電子を照射した時に試料表面から放出される電子のエネルギー分布の模式図である。入射電子と同じエネルギーで検出される電子を弾性散乱電子、弾性散乱電子によるピークを弾性散乱ピークという。弾性散乱電子は、固体内で非弾性散乱によるエネルギー損失

を受けることなく弾性散乱のみ被った後に試料表面から放出された入射電子である。弾性散乱ピークの低エネルギー側は、非弾性散乱によるエネルギー損失を被った後に試料表面から放出された入射電子によってスペクトルが形成される。さらに低エネルギー領域には電子線照射によって固体内で生成された後試料表面から放出された二次電子によるピークが現れる。なお、オージェ電子も二次電子の一種である。

以上より、図1に破線で示すように、放出された電子によるスペクトル(実線)は (i) 弾性的に散乱された入射電子 (ii) 非弾性的に散乱された入射電子 (iii) 二次電子 によって構成されることになる。背面散乱電子とは(i)及び(ii)の試料表面から散乱(背面散乱、あるいは後方散乱ともいう)された入射電子を意味する。(iii)の二次電子の大部分は~50 eV以下のエネルギーを持つものの、低エネルギー領域のスペクトルを背面散乱電子と二次電子に明確に分離することは不可能である。そのため便宜上、50 eV以上の電子を背面散乱電子、50 eV以下の電子を二次電子と考える。また二次電子との対応から入射電子は一次電子(一次ビーム)、背面散乱電子は背面散乱一次電子とも呼ばれる。

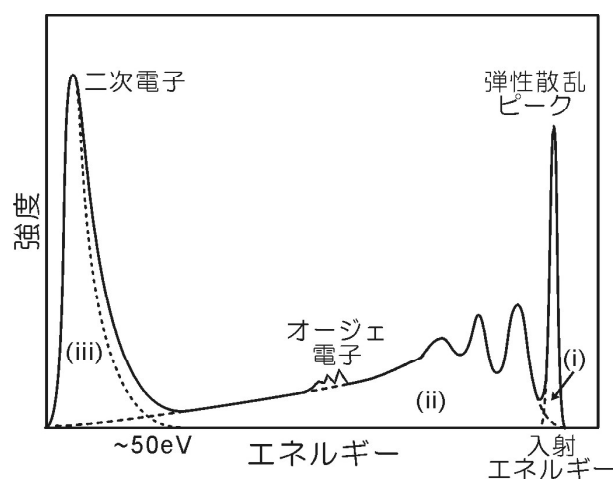


図1 固体表面へ入射電子を照射した時に固体表面から放出される電子のエネルギー分布の模式図。

執筆：永富 隆清 査読：一村 信吾