

SASJ XPS-WG 活動報告

1. XPS-WG発足について
2. 2008年度
Ag3dスペクトル ピークシフトについて
3. 2009年度
Ag2O2粉末試料の測定による損傷評価
4. 2010年度
Ag2O2粉末試料の初期Ag3dスペクトル形状

XPS分析の流れ

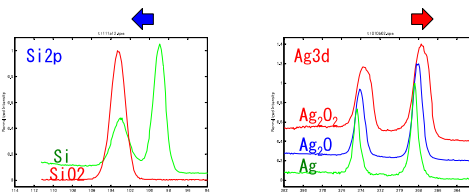
本当に正しい？
本当に信用できる？



SASJメーリングリストでの質問

同じAgでも物質によって結合エネルギーが異なるのはケミカルシフトとして理解できるのですが、**金属状態 (0価) のAgの方が酸化しているAgより高エネルギー側に出ているのです。**
 酸化状態にある原子では0価の原子より電子が原子核に強く引きつけられるため高エネルギー側に出ると理解していたのですが、Agについては逆のデータが見られ、困惑しております。

光電子スペクトルのエネルギーシフト



一般的な光電子スペクトル
 酸化により高結合エネルギー側にシフト

Agの光電子スペクトル
 文献値では酸化により低結合エネルギー側にシフト...一般的なシフトの方向と逆
 →文献値は正しい？
 →実際に測定して確認

XPS-WG / Ag酸化物

- | | | | |
|----------|--------------|-----|--------------------------------------|
| 2008. 3 | SASJ31 (大宮) | ... | WG発足、RRT-0 提案 |
| 2008. 6 | SASJ32 (軽井沢) | ... | RRT-0 集計 |
| 2008. 10 | PSA08 (仙台) | ... | RRT-0 報告 (位置比較) |
| 2009. 6 | SASJ33 (軽井沢) | ... | RRT-1 (損傷) 提案 |
| 2009. 11 | PSA09 (甲府) | ... | RRT-1 (損傷) 中間報告
→ RRT-2 (同一装置) 提案 |
| 2010. 3 | SASJ34 (京都) | ... | RRT-2 中間報告
→ RRT-2+ (同一処理) |
| 2010. 6 | SASJ35 (軽井沢) | ... | RRT-2+ (処理) 中間報告 |

ラウンドロビンテスト-1 (2008年)

分析試料



- Ag₂O powder / Ag (I) (酸化第一銀)
高純度化学製, AG001PB, 粉末状, 純度99%以上
- Ag₂O₂ powder / Ag (II) (過酸化銀)
高純度化学製, AG002PB, 粉末状, 純度99%
- Ag foil (参考)
ニラコ製, 箔状, 純度99.98%

- 目的: テーマ設定のための標準スペクトル測定
標準物質の「真」のスペクトル取得よりは、
配布試料の「標準的な」スペクトル取得からはじめる。
- 測定条件
標準的なスペクトル取得のため、手順書はなし
各機関の一般的な方法での測定

各機関の測定条件

	X線源	出力			測定面積			検出器	Ag 束スリット	その他
		kV	mA	W	スリット	プローブ	角度			
YMA	非単色化 Mg-K α	10	30	300				○ 368.2eV		
BBQ	非単色化 Mg-K α	10	10	100	ϕ 8000 μ m		0	○ 368.3eV	Au 重合 (Au=94.0eV)	
IPS	視野制限型 mono-Al-K α	12	12	144	300x700 μ m		0	○ 368.3eV		
KPH	視野制限型 mono-Al-K α	18	20	300	ϕ 120 μ m		0	○ 368.3eV		
MKS	非単色化 Mg-K α	18	400	400	ϕ 1100 μ m		45	○ 368.3eV		
NHK	取束X線型 Al-K α	18	400	400	ϕ 1100 μ m		45	○ 368.3eV		
NHK	取束X線型 mono-Al-K α			25		ϕ 100 μ m	45	× 368.5eV	スベッティング前後測定	
TMP	取束X線型 mono-Al-K α			25		ϕ 100 μ m	45	× 368.2eV		

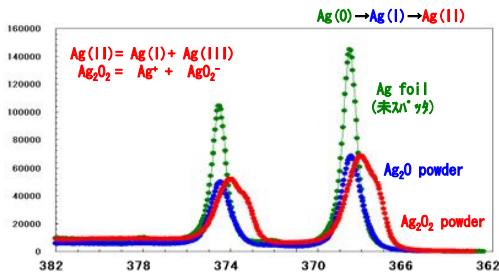
X線源、装置タイプ、出力等、様々な条件で測定

粉末試料の固定方法



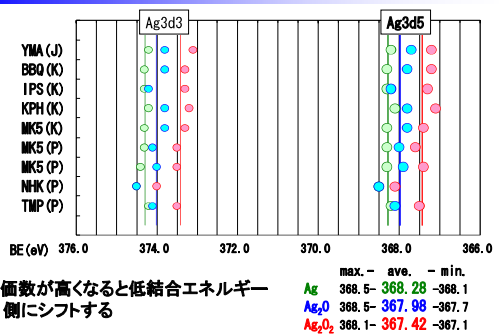
固定方法も機関により様々な方法で行っている

Ag3dスペクトル



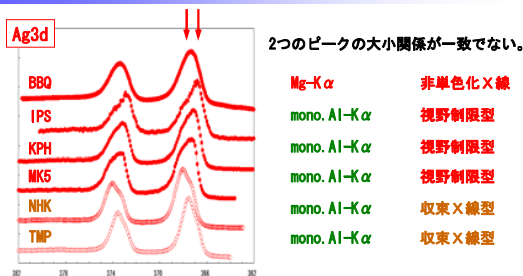
- 価数が高くなると低結合エネルギー側にシフト(?)
- Ag₂O₂ powderは(少なくとも)2つのピークが存在

Ag3d の結合エネルギー値



- 価数が高くなると低結合エネルギー側にシフトする

XPSスペクトル / Ag₂O₂ powder



取束X線型で高結合エネルギー側のピークが大きい
 → 還元されている可能性... → 測定中の損傷の可能性

XPS測定時の損傷要因

【損傷要因】

- X線による光損傷
- X線源からの輻射熱 (フィラメント)
- X線源からの二次電子 (フィルター)
- 連続X線 (制動放射)
- 中和に用いる電子銃, イオン銃
- 試料から発生する光電子

09年度

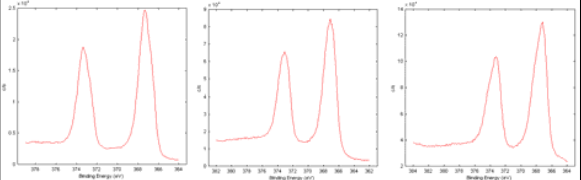
Ag₂O₂損傷要因を検討を目的とし参加者を募り
 ラウンドロビン試験を企画・実施

ラウンドロビンテスト-2 (2009年)

試料損傷評価手順

- 1) Arイオンスパッタリングを行ったAg板でAg3d強度の経時変化を示すことができるモードで1h程度ピーク強度の変化を測定する(装置安定性の確認)。
- 2) Ag₂O₂を清浄な乳鉢ですりつぶす。
- 3) Ag₂O₂を試料ホルダーに固定する。但し**固定方法はIn箔への埋め込みで統一**。また同時に1)で使用したAg板を試料ホルダーに固定する。
- 4) 試料を装置に導入する。
- 5) 試料導入前後と5min後の真空度をチェックする
- 6) 位置あわせ、帯電補正等を通常の業務で行っている手法で行う。位置あわせや帯電補正条件を決定する際にX線を照射する場合は測定位置とは異なる箇所で行う。
- 7) Ag3d AgMNN O1s Clsを任意条件で強度の経時変化を示すことができるモードで3~4h測定し、各ピークの変化を測定する。但し**測定順番はAg3d AgMNN O1s Clsの順で統一**。1サイクルは3~5minにする(但しノイズの状況によって変更可)。測定開始後1h程度は15minおきに真空度を確認する。
- 8) 損傷試験終了後、同時に試料ホルダーに固定したAg板をArイオンスパッタリングしAg3d5の強度を測定する。

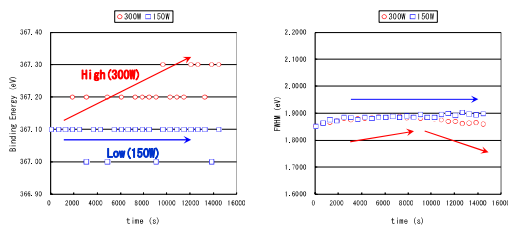
Ag₂O₂粉体試料のAg3dスペクトル (1サイクル目)



- ピークトップ 高エネルギー 非対称ピーク (●←)
- ピークトップ 中央 対称ピーク (○)
- ピークトップ 低エネルギー 非対称ピーク (→●)

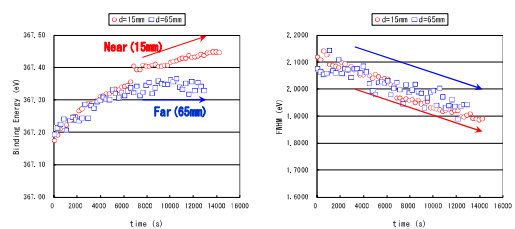
1*-RRT同様、3種類のピーク形状が確認された。

損傷要因検討(X線出力)



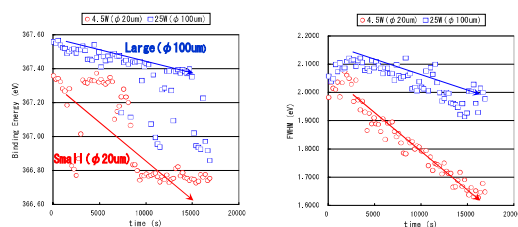
- X線出力大**
- ・高結合エネルギー側にシフト
 - ・半値幅減少傾向?

損傷要因検討(X線源-試料距離)



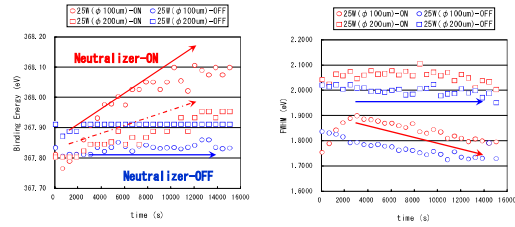
- X線源-試料間距離が近い (輻射熱、X線源からの二次電子の影響大)**
- ・より高結合エネルギー側にシフト
 - ・半値幅減少

損傷要因検討(X線密度)

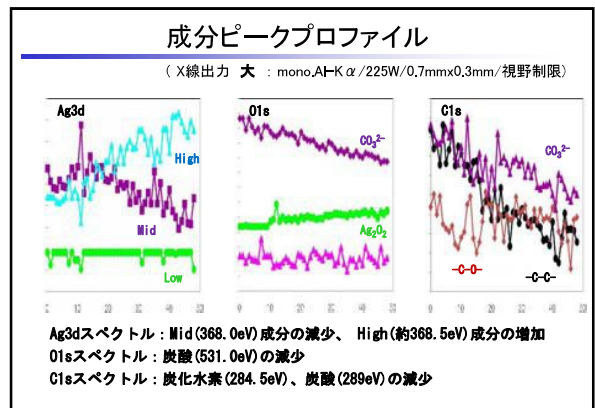
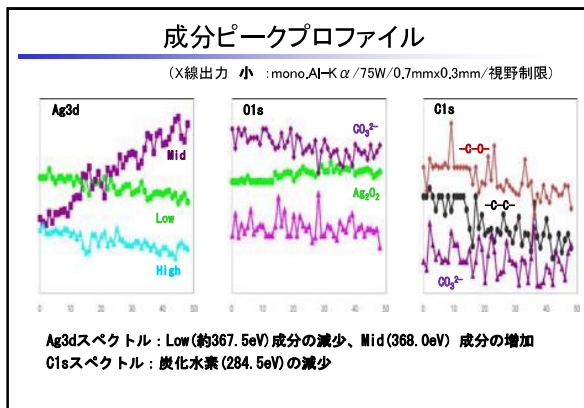
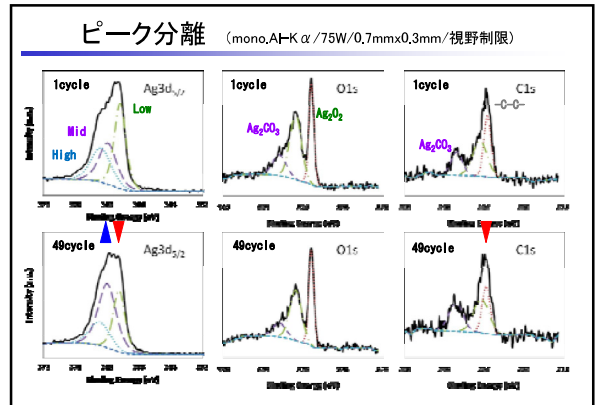
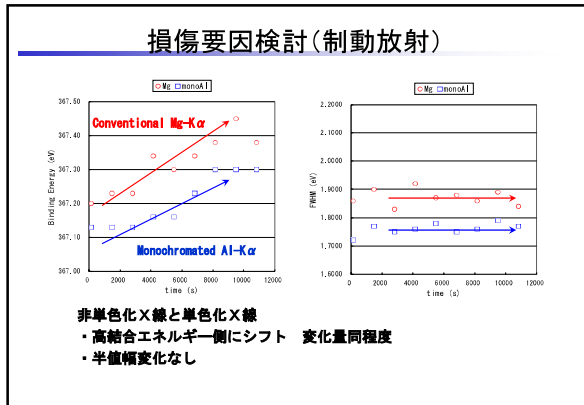


- X線密度が高い**
- ・低結合エネルギー側にシフト (変化量 大)
 - ・半値幅減少度 大

損傷要因検討(中和(電子+イオン))



- 中和(電子+イオン) 使用**
- ・高結合エネルギー側にシフト
 - ・半値幅減少



Ag₂O₂粉体の損傷過程

Soft Measurement Conditions

Degradation-1: 炭化水素の脱離
 Decrease in low energy peak (284.5eV) of C1s

Degradation-2: Ag₂O₂/Ag(III)の還元
 Decrease in low energy peak (367.5eV) of Ag3d as Ag₂O₂
 Increase in middle energy peak (368.0eV) of Ag3d as Ag₂O

Hard Measurement Conditions

Degradation-3: Ag₂CO₃の分解
 Decrease in middle energy peak (368.0eV) of Ag3d as Ag₂CO₃
 Decrease in high energy peak (531.0eV) of O1s as Ag₂CO₃
 Increase in high energy peak (368.5eV) of Ag3d as Ag⁺

Contamination: CO₃²⁻の吸着
 Increase in middle energy peak (368.0eV) of Ag3d as Ag₂CO₃
 Increase in high energy peak (531.0eV) of O1s as Ag₂CO₃

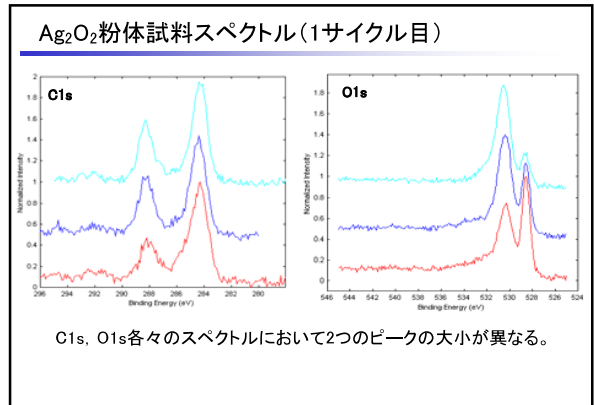
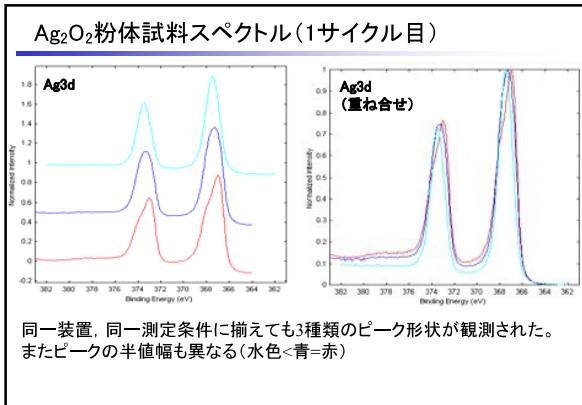
ラウンドロビンテスト-3 (2010年)

目的: 初期のピーク形状が3種類観測された収束X線型の装置で測定条件を同一にしたときのピーク形状が同じになるか検証した。

初期のピーク検出測定条件

装置	QuanteraSXM or Quantum
線源	monoAlKa
条件(出力/面積)	25W 15kV / φ 100 μm
検出角度	45°
固定方法	In箔埋め込み
中和銃	1V、20uA
イオン銃	10V、7mA
パスエネルギー	55eV
エネルギーステップ	0.1

6機関からデータ報告

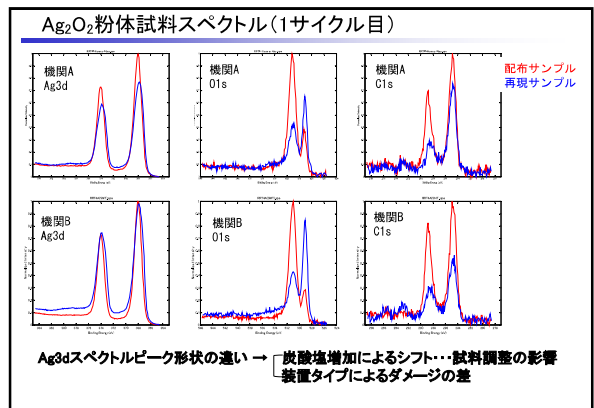


ラウンドロビンテスト-3(追加)

同一機関でサンプリングした試料を配布、各測定機関においても同一方法でサンプリングした試料を同時測定。

<サンプリング方法>

- ・ベリリウム銅の板に導電性の
- ・両面テープを2枚重ねて貼り、
- ・その上にIn箔を載せて、
- ・スパチュラの裏で少し表面を削る。
- ・Ag₂O₂粉末をメノウ乳鉢で十分にすりつぶし、In箔上に置く。
- ・薬包紙をおいて、その上から平らになるように押し込む。



まとめ

- ・いずれの機関の分析においても、Agは価数が高い方が低結合エネルギー側にシフトすることが確認された。DV-X α クラスター法による計算によっても同様の結果が得られた。
- ・Ag₂O₂粉体の測定においてX線出力、X線源-試料間距離、中和(電子+A_rイオン)の条件によりAg_{3d}ピーク強度・形状は変化する可能性がある。
- ・Ag₂O₂粉体の損傷過程は測定条件や粉体表面の初期状態により異なるが、以下の変化が起きていると考えられる。
 炭化水素の脱離
 Ag₂O₂/Ag(III)の還元
 Ag₂CO₃の分解 ←(CO₂の吸着)
- ・Ag_{3d}初期スペクトルピーク形状の違いは、装置タイプによるダメージの差、炭酸塩増加によるシフトが影響。

今後の計画

- ・現状のデータの解析の継続(収束X線型のデータ)
 → ピーク分離を含めた定量的な比較
- ・試料加熱後測定、グローブボックスサンプリングによる炭酸塩の影響を除去した上でのAg_{3d}初期スペクトルの形状確認、測定による損傷評価
- ・炭酸銀の測定による分解挙動(裏付)