

巻頭言

実用表面には深さがある

Each practical surface has its own thickness

数学的定義では「表面」は深さを有しない。しかし、表面分析となると「分析深さ」が存在する。この深さを知ることは分析手法を選択する上で大変重要になる。研究会では X 線光電子分光法 (XPS) が幅広い分野で利用されており、その分析深さに関してもこれまで種々提案されている。非弾性平均自由行程 (IMFP) を厳密に求めることは厳しいが、NIST のデータベース (Standard Reference Database 71) などが実用的に利用されている。それでは実用的な表面分析深さはどの程度であろうか。読者の皆様は筆者以上にご存じであろうと思うが、敢えてここで並べてみたい。

- ・原子間力顕微鏡 原子の表面を測定できるということを考えると原子半径以下となることが推定される。水素のファンデルワールス半径が 0.12 nm であるので、有機物の場合は 0.1 nm 程度としてもよいであろうか。原子の種類を同定できるテクニックでは原子の大きさになるであろう。
- ・二次イオン質量分析法 (SIMS, 飛行時間型 TOF-SIMS が多い) Ga, O₂, Au, C₆₀, Ar クラスタなどのイオンを照射し、二次的に発生する単原子や原子団イオンを分析する方法であり、分析深さは原子直径に相当し 0.数 nm となる。
- ・X 線光電子分光法 (XPS) ・オージェ電子分光法 (AES) 電子が表面から飛び出すことのできる深さとして考えてもよいが、確率的であるため分布が存在する。そこで IMFP を分析深さとすることが多いが、平均値より深い位置に存在する原子からの光電子も検出されるので、よく用いられている Al K α の場合は 10 nm 程度としてもよいであろう。さらに、試料によって IMFP が異なり、一般的に金属 > 無機物 > 有機物となる。なお、XPS の場合は IMFP 自体が電子の運動エネルギーに依存するため、照射 X 線のエネルギーも影響する。
- ・X 線分析 (電子線マイクロアナライザー EPMA, 蛍光 X 線分析法 XRF など) 試料から発生する特性 X 線のエネルギーから元素を同定するものであり、特性 X 線の検出深さが分析深さに相当し、1 μ m 程度と考えてもよいであろう。しかし、エネルギー、共存元素、媒体、加速電圧などで大きく変化する。特に加速電圧が低い場合は、電子線の侵入深さが浅くなり、必然的に特性 X 線の発生領域が浅くなるので、電子線の侵入深さが分析深さを規定することになる。

筆者の研究対象であるナノ粒子およびその複合材料の場合は、XRF で全体の元素組成を、XPS で特にその表面元素組成を求め、それらを比較することで、その構造を推定している。

また、物質の表面とは何かと考えると、バルクとは異なった性質や元素組成を有する領域としても「表面」を定義できるであろう。純物質固体であれば、最表面の元素が結晶位置から浮き上がり、密度が小さくなった領域とすることもできる (純液体の場合も同じ)。さらに、元素組成を考慮すると、金属における表面酸化物層も表面であるといえる。

以上のように「表面」という言葉はそれぞれの分野で異なったものであり、異なった深さを有している。対象に応じた最適分析法を選択するためには、個々の分析手法をより深く理解することが重要である。ここで示した分析深さは概略であり、ご指摘を頂ければ幸いである。

鈴木 昇 (宇都宮大学)