

ネットワーク討論

以下に最近のネットワーク上での質疑と討論を掲載する。今回はブラザー工業鈴木昭央氏によるものが2件、富士ゼロックス丸山達哉氏によるものが1件ある。前回と同じように、それぞれの問題提起者にまとめていただいたものを編集部でレイアウトしたので、添え字等の体裁で間違いなどあれば編集部の責任である。

装置の校正とNi酸化物の化学状態

について

ブラザー工業 (株) 研究開発C・研究2G
鈴木 昭央

私が、研究会を知ることになったのはインターネットの検索によるもので、全くの偶然です。分析とはあまり関係のない開発業務が普段の私の生業で、本誌読者あるいは本研究会会員の皆さんからすれば、まさに2足の草鞋を履いたもいところなのですが・・・、たまには分析のことも気にするもので、自分の出した数値(ピーク値等)が世間様に通用するものか不安を感じておりました。

当時は、次表の数値に基づいて装置の校正をして(たつもり)あったのですが、特に高BE側でのデータに些か心許ないものを感じていたものです。

当時用いていた基準値

	Au4f	Ag3d	Cu2p
Al	83.96	368.26	932.67
Mg	84.00	368.27	932.66

そんな矢先でしたので、第9回研究会の内容には得るものがあると感じ、気が付いたときには既に出張命令書を切っていたわけです。

しかし、見ると聞くとでは大違いとはこのこ

とで、私にはカルチャーショックでした。会員の皆さんには当たり前の世界なのでしょうが、私のような半端者にはショック³!でした。と、同時に現有システムにおいても、より適切な方法でキャリブを試してみたいと思ったことも確かです。

以下に示しますのは、校正に関してアルバック・ファイ社の田中さんと交わしたMAIL内容です。また、その次は、恐る恐るSASJ-ONLINEで質問してみましたNi酸化物の化学状態に関するもので、住友金属社の薄木さんと京大の河合さんに答えていただいたものです。

1:装置の校正法で

次の質問時では、NiとZnは、比較的シャープなピークを有し安定そうな感じを受けていましたので、補助的校正用試料として好適ではないかと考えていました。

問い:

「現有システムにおいて、適切な手順でキャリブを試してみたいと思っています。エネルギー軸の校正用試料(金、銀、銅)のピーク値はJSA4-1に記載されていました。昔のSeahの値とちょっと違っているようですが・・・。この値を基に行いたいと思いますが、もう少し広いエネルギー範囲により細かく基準点があれば、より正確な合わせ込みが可能になるのではと予想されます。そこで、これら3元素の他にNiとZnなんかどうかと考えています。あくまで、参考値として用いるつもりですが、適当な数値

データを持っていらっしゃれば教えてください。

今の所、次の値を考えています。

元素	AlK α	MgK α
Ni-Auger	640.5	407.5
Ni2p	852.8	852.8
Zn-Auger	494.5	261.5
Zn2p	1021.7	1021.7

なお、この考え方自体をどう思われますか。」

田中さんから：

「校正基準を増やそうとお考えなのだと理解いたしました。このお考えは基本的に正しい方向であると思います。評価する基準となるデータが、Au 4f 7/2、Cu 2p 3/2、Ag 3d 5/2だけでは、エネルギー範囲に偏りを感じられたのだらうと思います。実験を行う上で大切な感覚であると思います。

今回のお尋ねに関しては、データの位置づけをもう少し明確に意識なさるとさらに良いと思いました。

以下、小生の考えているところを申し上げます。

エネルギー校正の手順は、三つの段階からなっています。

(1)二つのピークエネルギー値を用いて装置における直流増幅アンプのGainの調整

(2)ピークエネルギー値を一致させる Offset の設定

(3)多くのピークを元にして、エネルギー設定の直線性と誤差の評価

これらの中で、最も精度を要求され、校正に当たって配慮せねばならないのが(1)で、このときには出来る限り有効桁数の高いエネルギー基準値が要求されます。この意味では、Seah による Au 4f 5/2 光電子ピークのエネルギー値と Cu 2p 3/2 光電子ピークのエネルギー値は良く測られていると思います。この段階の調整に他のピークを利用すべき根拠は、現在のところほとんどないように思います。

(2)以下の作業は、Au 4f 7/2 と Cu 2p 3/2 を用いて調整した後の作業になるかと思えます。この段階では、多くのピークを用いてどのエネルギー領域ではどの程度の誤差があるかを評価し、装置における設定エネルギー値の直線性を検討します。そうして、最小自乗法によってGainの誤差と Offset の誤差を評価することになるでしょう。

この目的を達成するには、参照するデータの値が出来る限り正確である必要が在ります。そこで例に挙げられた値ですが、その誤差がどの程度であるかという点については十分に気をつける必要があるでしょう。小生の手元にあるデータでは、Ni 2p 3/2 光電子ピークの結合エネルギー値として 852.8eV を用いている結果は少数派のようです。多いのは、852.7eV でした。Zn 2p 3/2 の場合には、1021.8eV もしくは 1021.9eV で 1021.7eV という値は在りませんでした。このような点からは、参照値の誤差について検討しておくことが必要でしょう。また、校正した直後の装置を用いてこれらのピークのエネルギー値をご自身で測定しておくことによっても、大切なデータを得ることが出来ると思えます。

校正とその後の測定は一度だけではなく、間隔を開けて何度かなさると良いと思います。それによって、装置の経時変化に関する詳細なデータを得ることに繋がると思えます。

実験的な意味では、Zn はやや取り扱いが難しい金属ではないかと思えます。一方 Ni はそれほど難しいということは在りませんので、妥当な金属であると思えます。」

*** 数値データに関する引用文献 ***

(Ni 2p 3 / 2)

・ 852.8 eV

(1) C.J.Powell, E.N.Erickson, and T.Jach, J. Vac. Sci. Technol. 20, 625 (1981)

・ 852.7 eV

(1) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, and G.E.Mullenberg, Handbook of

X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics MN 55344, (1979)

(2) R.B.Shallvoy, P.J.reucroft, . Vac. Sci. Technol. 16, 567 (1979)

(3) A.Lebugle, U.Axelsson, R.Nyholm, and N.Martensson, Phys. Scr. 23, 825 (1981)

(4) C.R.Anderson, R.N.Lee, J.F.Morar, and R.L.Park, J. Vac. Sci. Technol. 20, 617 (1982)

(5) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, and K.D.Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics MN 55344, (1992)

(Zn 2p_{3/2})

· 1021.8 eV

(1) S.P.Kowalzyk, R.A.Pollak, F.R.McFeely, L.Ley, and D.A.Shirley, Phys. Rev. B, 8, 2387 (1973)

(2) G.Schoen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 2, 75 (1973)

(3) S.P.Kowalzyk, L.Ley, F.R.McFeely, R.A.Pollak, and D.A.Shirley, Phys. Rev. B, 9, 381 (1974)

(3) C.D.wagner, Discuss. Faraday Soc., 60, 291 (1975)

(4) S.W.Gaarenstroom, and N.J.Winograd, J. Chem. Phys., 67, 3500 (1977)

(5) D.A.Shirley, R.L.martin, S.P.Kowalzyk, S.P.McFeely, and L.Ley, Phys. Rev. B, 15, 544 (1977)

(6) J.M.Mariot, and G.Dufour, Chem. Phys.Lett. 50, 219 (1977)

(7) C.D.wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, and G.E.Mullenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics MN 55344, (1979)

(8) J.C.Klein, and D.M.Hercules, J.Catal., 82, 424 (1983)

(9) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, and K.D.Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron

Spectroscopy, Physical Electronics MN 55344, (1992)

· 1021.9 eV

(1) L.Ley, S.K.Kowalczyk, F.R.McFeely, R.A.Pollak, and D.A.Shirley, Phys. Rev. B, 8, 2392 (1973)

(2) A.Lebugle, U.Axelsson, R.Nyholm, and N.Martensson, Phys. Scr. 23, 825 (1981)

その後の対応：

上記、田中さんのコメントを受けまして、自分なりにキャリブ手順を考えてみました。

1:装置DACの直線性の確認

コンピュータ指示値とDVM(電圧計)表示値との直線性について

2:試料(Au、Ag、Cu、Ni、Zn)のクリーニング

3:AuとCuを用いたDVM表示値と装置仕事関数の調整

4:KE-BEの調整

5:コンピュータによる仕事関数の調整

なお、現有装置では、1~2日でAgとNiに目に見えるピークシフトがありましたことを付け加えておきます。

2:Ni酸化物で

手元に適切な判定資料がないのも原因ですが、遷移金属の分析はどれも苦手です。いざという場合には、十分な対応ができず限界を感じていました。使用前後のNi膜の分析をした折りのことです。

問い：

「最近、水系インク中への浸漬前後のNiメッキ膜の分析をしましたが、表面がどのような化学状態にあるのか判断に迷っています。

この分析の概要を以下に記します。

1:試料

セラミック基板上のNiメッキ膜

- ・ NEW インク浸漬無し
- ＊メッキ上がり後、約1ヶ月自然放置
- ・ USED インク浸漬有り（60度、10日間）

＊後で、純粋洗浄→超音波洗浄→乾燥・放置

2：分析

今回は、AS-R. 状態で、C1s、N1s、O1s、Ni2pについて調べました。得られた各ピークに対し、直線近似でのバックグラウンド除去とガウス関数によるピーク分離で、次のような値を得ました。特に補正は施してありません。また、ピーク分離に関しても基準を設けて行っていません。

元素	NEW	USED
N1s	400.35	400.45
Ni2p	852.65	
	856.40	856.50
Satellite	861.50	862.35

試料は、水系溶液中で使用されているので、Ni2pとSatelliteとの距離の違いは、自然放置(NEW)による酸化膜とインク浸漬(USED)による酸化膜との化学状態の違いを示していると思うのですが、どの様なNiの化学状態にそれが対応するのか(しそうなのか)判りません。Ni₂O₃の線はないでしょうか。或いは、他に適切な指標があるのでしょうか。」

薄木さんから：

「Ni2pの 852.6 eVは、金属
856.4 eVは、水酸化物
で
そのサテライトが862 eV程度と思います。
サテライトと主ピークの距離は、おそらくNi
ピークが表面カーボン等で大きなバックグラ
ウンドに乗った状態かと推定します。(実際、AS
-R. の試料は、分析面に低粘着性のテープが

貼り付いた状態でした。)従って、少々のはずれは生じるもので、その辺はカンと経験で決められたらよいのではないのでしょうか。」

また、Ni₂O₃の線に対しては、

「古い文献にはあるようですが、私どもの経験では出たといえるピークはありませんでした。文献では、水酸化物とそっくりの形をしていたような記憶がありますが、そもそも、大気中という環境下でNi₂O₃が本当に安定に存在するのでしょうか。これが単独で安定に生成する条件を知りません。Ni三価はあるのでしょうか。」

河合さんから：

「ちょうど今年度の修士2回生がNiの様々な化合物の高分解能蛍光X線測定と分子軌道計算をあわせた研究をしていました。Niには高スピンと低スピン化合物が存在し、酸化数も2または3価が安定に存在しているようです。平面4配位型の化合物は、対称性により、d軌道の配位子場分裂の様子がO_h対称やT_d対称とは異なり、低スピン化合物になります。O_hやT_dは高スピン化合物になります。

修論の結果を要約しますと、

(1) 低スピンと高スピンの間には、有意なケミカルシフトや線幅の違いがあるので見分けがつく。

(2) 高スピン化合物の2価と3価のスペクトルは一致し、区別はつかない。例えばNiOとNi₂O₃はスペクトルがほとんど一致する。

(3) 高スピン化合物でも、配位子がF、Cl、Br、Oなどと変化すれば有意なケミカルシフトが観測される。隣接原子の電気陰性度を反映したケミカルシフトが測定できる。

ということが分かりました。これはK α 蛍光X線ですが、XPSでも似た結果になると思います。高スピン化合物で2価と3価の区別がつかない理

由は、内殻空孔の正電荷が配位子の電子を引き付け、3d 空孔がその電子で埋まってしまうためです。

同じ現象が Co でもあり、Co の場合には高スピンの内殻空孔状態では低スピンのスピナーフリップしますので、XPS 等で低スピンという結果が出てても実際の化合物は高スピンの場合があります。例えば LaCoO_3 は低スピンから高スピンへの転移温度は 90K 程度と言われていますが、XPS や XANES の形状変化が起こる温度は 500K に観測されており、XPS 研究者は転移温度を 500K と結論しています。 LaCoO_3 は、常温では実際には高スピンですが、内殻空孔によって低スピンへとスピナーフリップするので、見かけ上 XPS では低スピンの見えるわけです(これは 2 年前の卒論の結果です)。」

また、遷移金属化合物を含むデータベース試料の準備が進められている折りでしたし、配位型の違いで高スピン型と低スピン型化合物が存在し、蛍光 X 線測定で見られるようなスペクトルの違いが XPS の場合にも生じるとすれば、予め高低の見分けをしておかなければ、データ解釈上混乱が生じないかという事に対して、

「Ni の局所構造、すなわち Ni の最近接原子である C、N、O、ハロゲン等が、Ni の周りに平面 4 配位していれば、たいてい低スピンです。上下にももう 2 個配位原子がある時には、 O_h 対称(正 8 面体)で高スピンになります。難しいのは、上下の 2 個の原子が他の平面内の 4 個の原子より離れているときで、距離によって、あるいは温度によって高スピンになったり低スピンになったりします。また、正 4 角形や正 8 面体なら簡単ですが、85 度やもっと歪んでくる(不定形の場合)と配位子場分裂が複雑になり、簡単には判断できなくなります。分子振動の影響も大きいと思います。2pXPS を測定して、線幅が狭ければ低スピン、太ければ高スピンと考えてよいと思います。」

以上です。

田中さんと薄木さんには、実用的なご指導を頂きました。河合さんには、Ni の世界にも、男女の存在する人間界に近い(?)のものがあることを教えていただきました。同時に、いろいろな分析法の有機的な組み合わせの大切さを改めて反省もしました。この場を借り、まさに初歩的な質問につきあっていただいた皆さんに感謝します。

質問:電子分光から金属試料の仕事関

数は求まるのか?

(富士ゼロックス:丸山)

ある論文に次のような記述があります*。

(UPSスペクトルにおいて)「高 E_k 側の立ち上がりは金属のフェルミ準位から励起された電子に対応し、低 E_k 側のカットオフは金属表面の真空準位に対応しており、これから金属のフェルミ準位のエネルギーおよび仕事関数が決定できる」。

疑問)

分光器の仕事関数を考えなければそのとうりだと思うのですが、金属のフェルミ準位にあった電子は「金属の仕事関数」ではなくて「分光器の仕事関数」ぶんどけエネルギーを失うのだと思います。UPSでどのようにして「試料の仕事関数」を求めることができるのでしょうか?

(UPSで可能ならば、XPSでも可能でしょうか?)。

*石井久夫、関一彦:「有機/金属界面の紫外光電子分光」表面、34, No.10 p.621(1996)

エネルギー差を議論することになることから、仕事関数測定に向かないのだと思います。

回答1) 豊田中研: 堂前さん

丁度私も関先生の論文を読んでいたところです。ほぼ同じ内容の英語の論文を読むとわかりますが、普通はUPS等でW.F.を測定するときは試料にバイアス電圧(数~数十V)をかけて、アナライザーのW.F.の影響が出ないようにするようです。(私も以前、その方法でW.F.の違いを測定していました)

*) H. Ishii and K. Seki, IEEE Trans. on Electron Device, Vol 44, No 8, 1295(1997).

回答2) 金材研: 吉武さん

以下のようにすれば、UPSで金属試料の仕事関数を測定することは可能だと思います。

実験的には、試料に10V程度のマイナス電圧を印可して、試料から飛び出した時点で運動エネルギーゼロだった電子が、スペクトル上に計測されるようにする(電圧のおかげで電子は分光器に向かって加速される)。

このようにすると、試料から発生した電子すべてを計測することができる。一方、試料から発生しうる電子は、一番運動エネルギーが低い(低 E_k)のが試料から飛び出したときに運動エネルギーがゼロ、一番運動エネルギーが高い(高 E_k)のが試料から飛び出したときに運動エネルギーが「(光のエネルギー) - (試料の仕事関数)」である。従って、高 E_k と低 E_k のエネルギー差を光のエネルギーと比較することにより試料の仕事関数が求まる。

この方法では、高 E_k と低 E_k のエネルギー差だけを用いているので、分光器の仕事関数は考えなくて良くなるのだと思います。

原理的にはXPSでも同じことができると思いますが、光のエネルギー幅が広くフェルミ端がブロードになることと、千数百eVのエネルギー(スペクトル範囲)の内の1eV程度のエ