

**講義**

## XPS スペクトルを解析する

名越正泰

NKK 基盤技術研究所

〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1

e-mail: nago@lab.keihin.nkk.co.jp

(2000年1月15日受理)

X線光電子分光法(XPS)のスペクトル解析について述べる。XPS スペクトルの生成から深さ方向分析まで一通り触れるが、筆者の係わってきた高温超伝導酸化物の例を中心に、XPS の最大の武器である状態分析に重点をおいて述べる。

## 1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) は現在オージェ電子分光法 (AES) などとともに表面分析分野にとってなくてはならない分析手法の一つである。1967年に出版された K.Siegbahn らの著書で「ESCA (化学状態分析のための電子分光法)」として紹介され、XPS はまずは物質中の原子や分子の電子構造を調べる分光法として広がり、後に真空技術の進歩に伴い表面分析としての有用性が認められたことが今日の発展につながった[1]。このことからわかるように、XPS は元素の状態分析と表面分析という二つの特徴、およびその組合せで我々を魅了している。表面分析としての XPS の教科書 [2,3] に加えて、固体物理分野における電子構造研究のツールとしての XPS (光電子分光の一つに含まれる) についての教科書 [4-7] も多く、これらも XPS スペクトルを解析する際の参考になる。XPS スペクトルを解析する面白みの一つは、材料表面における元素の存在、組成、化学結合状態を知るだけでなく、スペクトルから電子状態に関する情報を得て、それをいかに材料やプロセスの機能発現機構の理解や新物質の設計等に結び付けることができるか、であると思っている。本講演では、このようなアプローチを試みた実例を中心として、XPS スペクトルの解析方法を紹介する。XPS スペクトルからより多くのことを引き出したい、と日頃考えている方にとって少しでも参考になれば幸いである。ただし対象材料が高温超伝導酸化物に偏っていることをご了承

願いたい。なお、XPS スペクトル解析に係わるデータ処理法については [コラム] に概略を記すにとどめた。詳細については、本講座で他の方の講演 (J.Surf.Anal.の本号に記載) あるいは文献[3]の付録などを参考にしていきたい。

## 2. XPS スペクトル解析のポイント

ここではスペクトル解析の前と後の注意点を述べる。

## 2-1 XPS スペクトル解析のインプット

XPS スペクトルを解析する前提として正しく測定されたスペクトルが必要である。それは、

- ・ 目的に応じた測定がなされている (履歴がわかっている)、
- ・ 十分な再現性がある、
- ・ 十分な S/N 比を有している [8]、
- ・ エネルギー軸と強度軸のスケールが正しい (あるいは校正可能である)、

スペクトルであろう。これらの条件は常に満たされるとは限らない。試料によって達成できなかったり、スペクトル解析の目的によっては条件が緩和されることもある。XPS スペクトルを解析するに当たっては、そのことを把握しておくことが重要である。

## 2-2 XPS スペクトル解析のアウトプット

信頼される解析結果を示すためには、

- ・ 解析データと生データの両方を表示する、
- ・ データ処理条件を記述する、

ことが挙げられよう。スペクトルを解析して得られた結果はすべて生データを処理して得られたものである。処理後のデータと生データを並

列表示しておけば、生データの質やデータ処理の良否を第三者が判断できる。試料の履歴、エネルギー軸の基準を含む測定条件を記述することは言うまでもない。また、測定した表面の質に関する記述も必要である。例えば、ワイドスキャンスペクトルまたは C 1s と O 1s スペクトルを掲載する方法もある。

### 3. XPS スペクトルの生成機構

XPS では試料表面に単色 X 線を照射し、光電効果により発生する光電子のエネルギー分布を測定している。スペクトルの生成過程を理解することは、XPS スペクトルの解析、特に状態分析を実施する上で有用である。なお、詳細は文献[2,4,5,7]を参照されたい。

#### 3-1 内殻スペクトル

##### 3-1-1 光電子ピークの形状

内殻正孔は有限の寿命を有するので、他の相互作用がなければ内殻準位のスペクトルはローレンツ型分布となる。金属の場合、フェルミ準位近傍に無限個の電子-正孔対を励起する遮蔽効果によりスペクトルは非対称となる。一般的には、Doniach-Sunjić の式によりスペクトル形状が表現されているが、非対称性はフェルミ準位近傍の状態密度にも関係している (Fig.1)。実際の分光器に入る前のスペクトルの形状は、上記のスペクトル形状に入射 X 線のエネルギー分布を畳み込んだものとなる。さらに分光

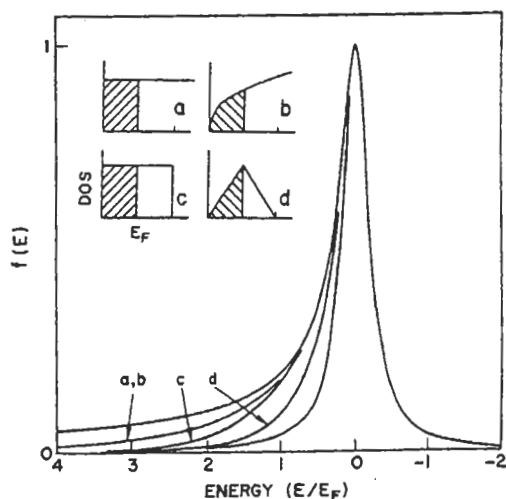


Fig.1 The effect of the density of states on the line shape[9]. Lorentzian (inner curve) and Doniach-Sunjić function (outer curve) are also demonstrated.

器の分解能特性が重畳し、XPS スペクトルのピーク形状は変化する。XPS スペクトルのピークフィッティングにおいては、ガウスローレンツ関数、あるいはそれに非対称性を加えたものが用いられることが多い。

##### 3-1-2 光電子ピークの位置

光電子ピーク位置 (XPS の結合エネルギー) は、光電子放出の際に他のすべての電子がその影響を受けないと仮定すると、基底状態における電子の束縛エネルギーと等しくなる (クーブマンの定理)。しかし実際は、軌道緩和効果などによって、基底状態における電子の束縛エネルギーと XPS の結合エネルギーは一致しない。基底状態の電子の束縛エネルギーは、基底状態における電荷および配位状態等によって変化し、XPS の結合エネルギーの変化 (化学シフト) に反映される。化学シフトには、さらに状態間の軌道緩和効果の差や仕事関数の差も含まれており単純ではない。

##### 3-1-3 Intrinsic サテライト

電子相関が強い系では、配置間相互作用や注目原子と配位子間の電荷移動などにより、光電子放出の終状態が複数現れることがある。この結果、一つの化学結合状態に対しても複数の光電子ピークが現れる。最も強度の高いピークをメインピーク、他をサテライトピークと呼んでいる。銅酸化物の電荷移動型サテライトピークの発生機構を Fig.2 に示した。CuO にのみ強いサテライトピークが見られる。この例から、銅の +1 価と +2 価の区別をサテライトピークの有無で判断できることがわかる。さらに、サテライトピークの相対強度やメインピークとのエネルギー差は、Cu 3d 軌道と O 2p 軌道との重なり大きさやエネルギー差などに関連して変化することから、銅と酸素の結合状態に関する詳しい情報が得られることも期待できる[10]。

##### 3-1-4 光電子ピークの強度

原子より発生する光電子の強度は、対象元素の濃度、対象軌道の光イオン化断面積、および入射 X 線の強度の積に比例する。XPS スペクトル上における光電子ピーク強度は、光電子の強度が、試料表層の組成分布、非弾性散乱自由工程 (IMFP)、検出角度、さらに検出器の感度特性により変化を受けたものとなる。従って、光

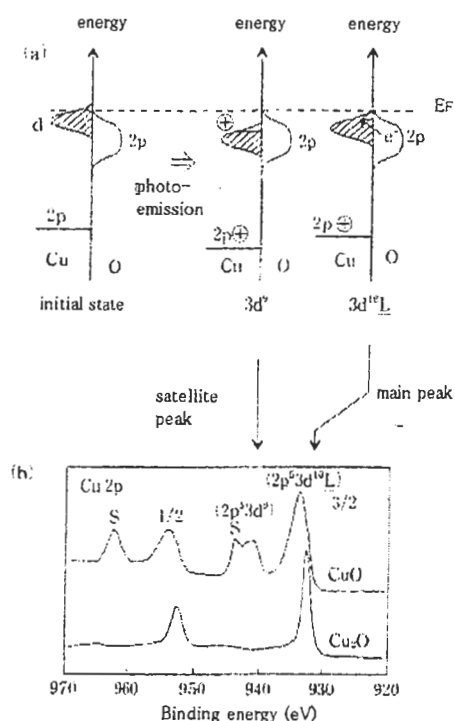


Fig.2 Charge transfer (CT) satellite peak in CuO. Cu 2p spectra for Cu<sub>2</sub>O is also shown.

電子ピーク強度より表面組成の評価ができるが、定量分析においては様々な検討が必要であることが理解できよう。

### 3-1-5 価電子帯スペクトル

XPS の価電子帯スペクトルの形状は、試料の価電子帯の状態密度分布を反映している（軌道の光イオン化断面積依存性、分光器による広がり、などは内殻準位のスペクトルと同様にある）。化学シフトやサテライトピークが内殻軌道(光)電子と価電子帯電子との相互作用を通して結合状態の変化を反映しているのに対して、価電子帯スペクトルはより直接的に結合状態の変化を反映している。

### 3-1-6 オージェ電子ピーク

光電子放出により生成した内殻空軌道が緩和される過程でオージェ電子が発生する。したがって XPS スペクトル上にはオージェ電子ピークもあらわれ、状態分析などに用いられる。

## 3-2 光電子と試料の相互作用

### 3-2-1 Extrinsic サテライト

試料中で発生した光電子は試料表面から飛出る前に、試料中の他の原子と相互作用する。プラズマ振動やバンド間電子遷移を励起した光電子は、光電子ピークの高結合エネルギー側にエネルギー損失によるサテライトピークを生じる。これらからも化学結合状態を推定できる場合がある。また、プラズマ振動エネルギーより自由電子状態密度を推定できるが、通常電子エネルギー損失分光法(EELS)が用いられている。

### 3-2-2 非弾性散乱

非弾性散乱(上記 3-2-1 も含まれる)を受けた光電子の大部分は運動エネルギーの一部を失い光電子ピークの高結合エネルギー側になだらかな構造を持つバックグラウンドを形成する。一方、光電子ピークを形成する光電子の深さ方向の発生分布は、電子の IMFP( $\lambda$ )を用いて  $\exp(-z/\lambda \cos \theta)$  と表わされる。ここで、 $z$  と  $\theta$  はそれぞれ深さと検出角度である。XPS で用いる光電子のエネルギー域において  $\lambda$  は 1 nm 前後であり、このことが XPS を表面分析としている。

### 3-3 分光器によるスペクトルの変型

分光器のエネルギー分解能、感度特性により上記のスペクトルがさらに変型を受ける。このことは同じ試料を測定しても XPS 装置の違いによりスペクトルが異なることを意味する。装置・スペクトルの校正は、XPS の標準化を行う際の大きな鍵の一つとなっている。詳しくは吉武氏、武内氏の講演を参照されたい。

## 4. ワイドスキャンスペクトルの利用

XPS スペクトルの解析という、状態分析が多いせいか、ナローズキャンスペクトルを対象と思いがちである。しかし、ワイドスキャンスペクトルからもかなりの事がわかる。材料の欠陥原因調査などにおいてはワイドスキャンスペクトルの解析だけで事足りることも少なくない。

### 4-1 定性分析

#### 4-1-1 分析表面の確認

研究の目的とする表面を測定しているかどうか、あるいは汚染や帯電の有無の判定のために、ナローズキャンスペクトルを測定する前に

必ずチェックしたい。考えても見なかった元素の存在を発見できた経験をどなたも持っていることと思う。Fig.3 はキログラム原器の材料である Pt-Ir(9.96 wt%)合金の受入まま表面のワイドスキンスペクトルである ([11]: VAMAS-SCA-JAPAN の活動の一つとして実施された)。Pt と Ir、炭素、窒素、酸素の光電子ピークの他に、当初予想していなかった水銀と銅の光電子ピークが見られている。

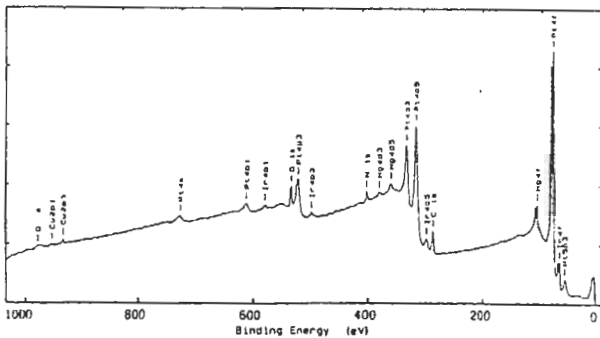


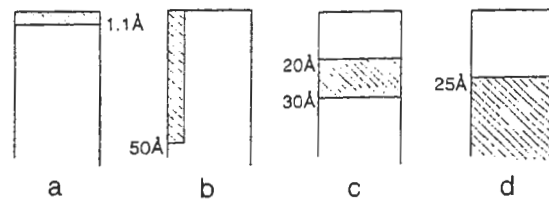
Fig.3 XPS wide-scan spectrum from as-received surface of Pt-Ir alloy [11].

#### 4-1-2 おおまかな組成、化学結合状態の把握

ワイドスキンスペクトルから、光電子ピーク高さあるいは積分強度を求めることにより、大雑把な表面組成を知ることができる。化学結合状態については、Fig.2 に示した銅の酸化物の区別や、亜鉛の金属と酸化物の Zn LMM オージェ電子ピークの違い、など大きな変化を示すものはワイドスキンスペクトルでも充分判別することができる。

#### 4-2 表面層構造の推定

ピーク分離やピーク強度測定においてはバックグラウンドは除去するものとのイメージが強いが、バックグラウンドに含まれる情報を積極的に抽出する試みがなされている。Fig.4 は、種々の深さ方向の分布を有する銅を含む試料から得られた Cu 2p スペクトルである[12]。試料表面における元素の分布の違いにより、バックグラウンドの形状が異なることが分かる。この結果を利用して Fig.3 のスペクトルをしてみる。水銀と銅のスペクトル(Fig.4 の a に類似)には、Pt と Ir のスペクトル(Fig.4 の c, d に類似)のよ



These surface morphologies all give the same XPS-peak intensity

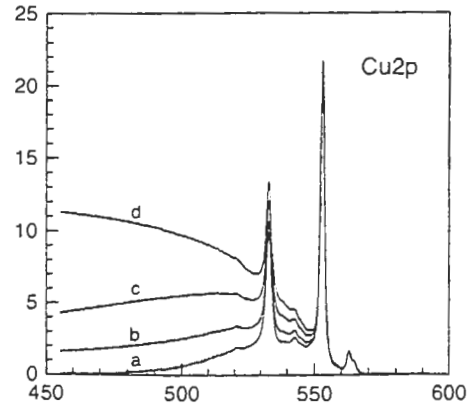


Fig.4 Cu 2p spectra from four different surface structures of Cu in Au.[12]

うに高結合エネルギー側のバックグラウンドの盛上がりが見られない。このことから、水銀と銅は Pt-Ir 合金の表面に多く存在することが推測される (このことはイオンスパッタリングにより確かめられている[11])。

以上のような考えを推進めて Tougaard[13] は、XPS スペクトルのバックグラウンド計算アルゴリズムを表面層構造の評価方法に発展させている。すでにソフトウェア・パッケージは市販されており [14]、注目しておきたいスペクトル解析手法である。

#### 5. 状態分析

ナロースキンスペクトルをよく眺めることから状態分析が始まる。標準試料のスペクトル (実測スペクトル、データベースや文献記載のスペクトル) と比較したり、複数の試料を測定した場合は試料間のスペクトルを比較する。後者の比較においては最初は強度軸を規格化せずに、ついで強度軸を規格化してスペクトルの形状やピークの位置を比較したい。スペクトル間の差を見出し、スペクトル解析の方針を立

てる。

## 5-1 化学シフトの利用

### 5-1-1 化学シフトの決定

XPS で測定される内殻レベルの結合エネルギーが結合状態によってことなること、化学シフト（シフトの大きさは通常は固体単体の値を基準とする）は、XPS の状態分析のなかで最も良く利用されている。XPS で測定される結合エネルギーを標準物質のものと比較することにより化学結合状態を推定する。標準物質の値としては、

- ・同一装置・同一条件で測定された標準試料の値、
- ・データベース、文献の値、
- ・量子化学計算結果、

がある。標準試料の結合エネルギーを測定する場合は、実試料と標準試料の測定間で装置のエネルギー軸が校正されていることが必要である。単色化 AlK  $\alpha$  線源は光のエネルギー自体が変化し得るので、微妙な結合エネルギー変化を調べる場合には、実試料と同じチャンスに測定することが望ましい。それができない場合は、目的のピークに近い金、銅などのスペクトルを同時期に測定して結合エネルギー軸の変動をモニターしておくことが望ましい。

データベースや文献の値と比較する際には、自分のスペクトルと、データベースあるいは文献のものとのエネルギー軸をそろえる必要がある。文献等にエネルギー軸基準が記載されていれば校正可能であるが、そうでない場合は信頼性が低くなる。また、試料表面の質、帯電の有無などは使用者自身で判断するしかない。

量子化学計算は、高分子材料の内殻スペクトルや遷移金属、希土類金属のサテライトピークを対象に発展し続けている。結合エネルギーの絶対値を計算で求めることは容易ではないが、相対的な結合エネルギーからスペクトル成分の帰属を行ったり、化学シフトの理由を定性的に評価するのに有効であることが示されている [15,16]。

[コラム1：ピーク位置の決定]

単一ピークの結合エネルギーを決定するには、

- ・目視による（モニター上でカーソルを移動さ

せピーク位置を決めるなど）、

- ・ピークトップを多項式でフィッティングする（文献[17]に詳しい検討がなされている。）、
- ・ピークフィッティング法[18]、

などがある。0.1 eV の精度であれば、どの方法でも結果、再現性に大差はない。比較するスペクトル間で同じ方法・条件でピーク位置を決定することが重要である。ピークフィッティング法は、市販の装置にソフトウェアが組込まれており、最も簡便な方法といえる。ただし、非対称性を加えてピークフィッティングを行う場合は、非対称性の取入れかたを知っておくべきである。Fig.5 に示したように、Doniach-Sunjić の式を用いる場合、非対称性や半価幅の増加により、他の二つの方法よりも高い結合エネルギーを与える可能性がある。

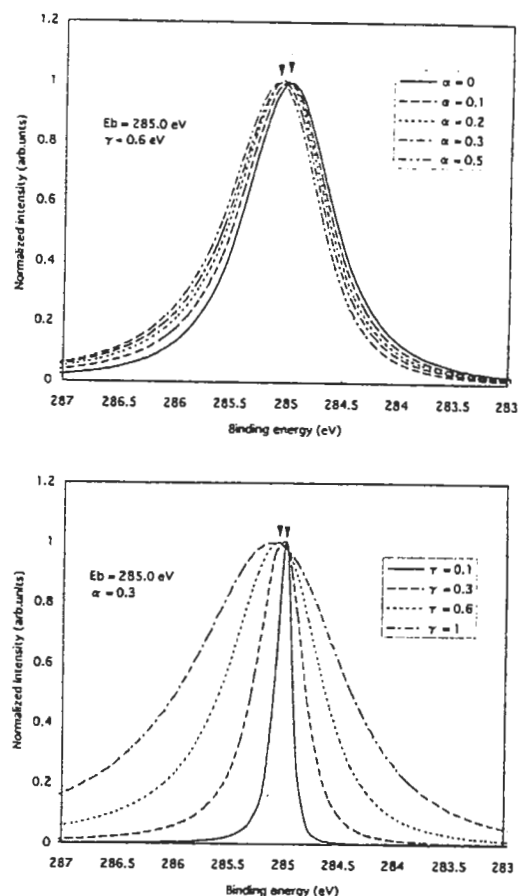


Fig.5 The Doniach-Sunjić line shape as a function of asymmetric parameter ( $\alpha$ ) and FWHM ( $\gamma$ ).

### 5-1-2 化学シフトを用いた解析事例

3-1-2 で述べたように化学シフトには、主に

- ・価数（電荷） [基底状態]、
- ・配位状態（結合距離や配位数によるマーデルングエネルギー） [基底状態]、
- ・軌道緩和エネルギー [光電子放出過程]、

の状態間の差を含んでいる。従って、化学シフトを用いて上記のいずれかを定量的に評価する場合は、他の二つの類似した物質間で結合エネルギーを比較する必要がある。軌道緩和エネルギー差についてはオージェパラメータを用いて評価されるが[19]、ここでは触れない。まず価数（電荷）の評価についての応用例を紹介する。

化学シフトから表面に存在するイオンの価数を求めることは古くから研究されている。配位状態の類似した物質群において結合エネルギーと価数との間により検量線が引けるなら、この範疇の物質については価数を評価できる。ここで価数と書いたが、正確には、形式電荷ではなく有効電荷とするべきである。XPSの化学シフトから価数あるいは電荷を評価するためには、

- ・標準物質群は、実試料と可能な限り同じ配位状態（配位子の種類、配位数）のものを選ぶ、
- ・標準物質の電荷の基準の取り方に注意する、

ことがポイントであろう。電荷の基準には、形式電荷、電荷計算や量子化学計算の結果、あるいは他の分析手法（化学分析、メスbauer、結晶学的手法など）で求めたものなどがある。

Fig.6 は、鉛を含む銅酸化物  $(\text{PbCu})(\text{SrLa})_2\text{CuO}_y$  と  $(\text{PbCu})\text{Sr}_2(\text{CaY})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  について、クロム酸カリウム滴定法で求めた鉛の酸化数と Pb 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーの関係を示している[20]。両者は良い直線関係を有しており（化学シフトが通常の金属元素と逆の傾きであることに注意）、どちらの方法でも価数評価が可能であることを示唆している。この結果を鉛の酸化物 PbO、PbO<sub>2</sub> の結果と比較したところ、PbO<sub>2</sub> の結果は図中の直線にほぼ乗ったが、PbO のものは直線を外挿した+2価の位置から大きく低結合エネルギー側にずれた。この理由は、PbO<sub>2</sub> と実試料はすべて鉛が6配位の八面体の酸化物であるのに対して、PbO は4配位の層状構造を有していることによると考えられた。なお、銅酸化物高温超伝導体は、Cu-O<sub>2</sub> 面におけるキャリア（この場合はホール）濃度が超伝導特性を左右する。このシリーズの酸化物では、元素置換や酸素量変化によりホール濃度を制御する際に鉛の価数変化も考慮する必要があることがわかった。

次に配位状態に関する例を紹介する。Fig.7 は、様々な超伝導銅酸化物の Sr 3d<sub>5/2</sub> 結合エネ

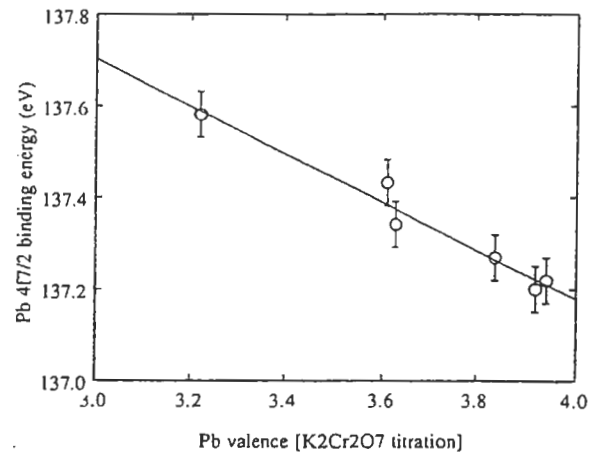


Fig.6 Relationship between Pb 4f<sub>7/2</sub> binding energy and Pb valence estimated by K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> titration for  $(\text{PbCu})(\text{SrLa})_2\text{CuO}_y$  and  $(\text{PbCu})\text{Sr}_2(\text{CaY})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ . [20]

ルギーに対する超伝導転移温度を示している[21]。絶縁体にホールをドーピング（酸化）すると、一見+2価で安定と考えられるストロンチウムの 3d<sub>5/2</sub> 結合エネルギーが減少した。ホールドーピングに伴う酸素との結合距離の収縮（マーデルングポテンシャルを増加させる）がこの主な原因と考えられる。この結果を用いると、Sr 3d<sub>5/2</sub> 結合エネルギーより、ホール濃度の変化を推定することができ[22]、さらに超伝導体と絶縁体を化学シフトから区別できる可能性がある。

配位子の代表格である酸素（形式電荷は 2-）の化学シフトを調べた例を示す。Fig.8(a)は層状酸化物 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2+δ</sub> の n = 1(2201), n = 2(2212), n = 3(2223)の O 1s スペクトルをならべたものである[23]。スペクトルが n の変化に伴って系統的に変化していることから、スペクトルは 4つのガウス型ピークに分離されている。この試料が層状物質であり表面がほぼ Bi-O 層のへき開面であると仮定して、各ピークの相対強度の n 依存性を調べて、低結合エネルギー側のピークから順に、Cu-O<sub>2</sub> 層、Bi-O 層、Sr-O 層の酸素と帰属された。Fig.8(b)の上にスペクトルは x = 2 の物質のカルシウム(2+)の一部をイットリウム(3+)で置換した（電子をドーピングした）Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> のスペクトルである。元素置換に伴う各成分の変化を調べるために、結合エネルギー以外のパラメータをすべて固定してピークフィッティングを行った。その

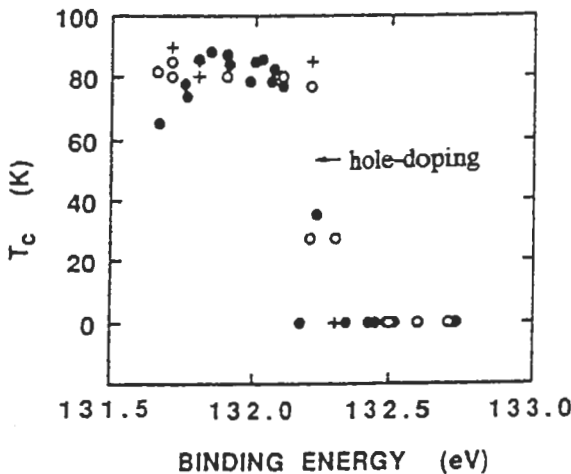


Fig.7 Relationship between  $T_c$  and Sr  $3d_{5/2}$  binding energy for several cuprates.[21]

結果、イットリウム置換により  $\text{Cu-O}_2$  層に帰属されたピークのみが大きく高結合エネルギー側にシフトすることがわかった。この結果からドーピングされた電子は主に  $\text{Cu-O}_2$  層に存在すると推定された。

#### [コラム 2 : ピークの分離]

スペクトルを複数のピーク成分に分離して評価する場合は、ピーク成分数と各々の結合エネルギーの初期値の決め方が重要である。その予測方法の例を下記にあげる。

- ・微分スペクトル、差スペクトルより判断する。
- ・標準試料のスペクトルと比較する。
- ・スペクトルの深さ方向変化、検出角度変化、同一系統の試料依存性により判断する。

上記に基づき非線形最小二乗法によりピーク分離を行う。ほとんどの市販の XPS 装置にこのソフトウェアは組み込まれている。任意性を減らし信頼性のある結果を得るためには、バックグラウンド処理法、を含めて可能な限りパラメータを固定する。ある元素のスペクトルを試料間で系統立てて比較する場合は、注目点 (例えば強度比) 以外のパラメータをすべて固定することが望ましい。

#### 5-1-3 オーজে電子ピークの利用

XPS スペクトル上に現れるオージェ電子ピークは、AES 装置により測定されるスペクトルに比べて、エネルギー分解能が一般的に高く (最近の半球型電子分光器を装備した AES 装置は高いエネルギー分解能を有する:中村氏の講演

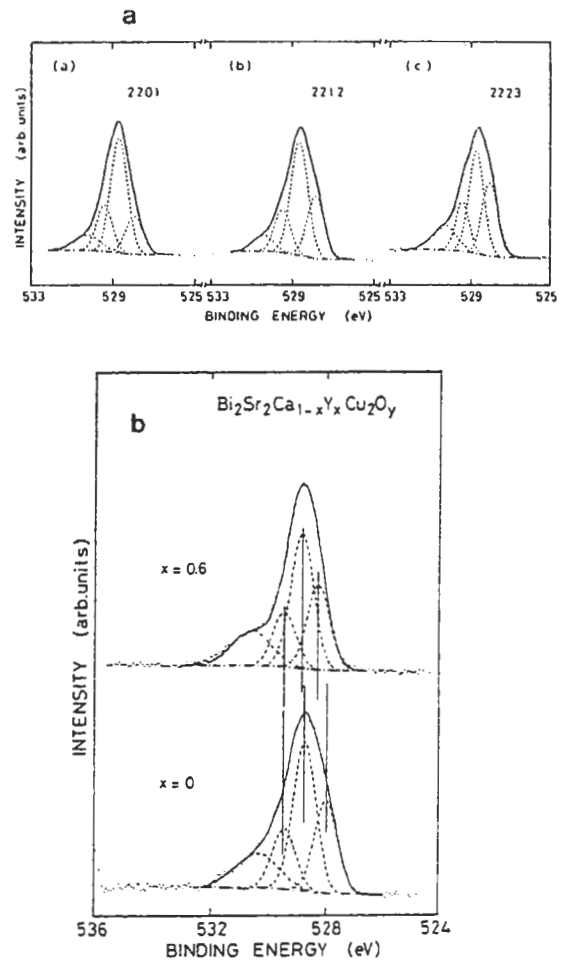


Fig.8 (a) O  $1s$  spectra for  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ . [23]  
 $n = 1(2201), n = 2(2212), n = 3(2223)$

(b) O  $1s$  spectra for  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$   $x = 0$  and  $0.6$

を参照)、バックグラウンドが低いいため解析に有利である。オージェ電子ピークでも大きな化学シフトを示すものがある[24]。また、価電子帯を含むオージェ過程により生じるスペクトルの形状には価電子帯の構造が畳み込まれている[25]。また、光電子ピークの結合エネルギーとオージェ電子ピークの運動エネルギーの和であるオージェパラメータも化学結合状態の推定に用いることができる[19]。

#### [コラム 3 : 帯電したスペクトルの解析]

これまでの議論では、試料の帯電の影響については触れなかった。試料が帯電している場合は XPS スペクトルから正確な結合エネルギーを求めることが困難である。帯電してエネルギー軸の信頼性が期待できないスペクトルから状態分析を行うには、

- ・オージェパラメータを用いる、
- ・結合エネルギー差を用いる (例えば、金属元素と

酸素の光電子ピークの結合エネルギー差)、  
 ・ サテライトピークを利用する、  
 などの方法がある。

### 5-2 サテライトピークの利用

ある化学結合状態に特有なサテライトピークが存在する場合は、その状態が存在するかどうかの判定にサテライトピークが利用できる。その際、サテライトピークの有無や相対強度、あるいはエネルギー差に注目するので、帯電などによるスペクトルのエネルギー軸の変動に鈍感である。従って、特に絶縁体では、化学シフトよりも状態の区別を正確に行える場合が多い。ここでは、超伝導酸化物中の元素の価数評価を行った二つの例を述べる。

Fig.9は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のイットリウム位置に置換されたプラセオジウムの酸化数を推定した結果である[26]。スペクトル(a)で示すように、実試料の Pr 3d スペクトルは Cu 2p スペクトルとほとんど重なってしまう (Pr 4d も Cu 3s と重なる)。そこで、実試料のスペクトルから  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  のスペクトルを差引いた差スペクトルを求めた。スペクトルの差引きは、両スペクトルの強度比率を順次変化させ約 960 eV の Cu 2p<sub>1/2</sub> サテライトピークを最も良く消すことのできる条件を採用した。差スペクトルが  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  のスペクトルと良く一致したことから、試料中に含まれる Pr のほぼすべては  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  と同じ 4f<sup>2</sup> 電子配置を有する +3 価であると結論された。

Fig.10(a)は、電子をキャリアとする超伝導酸化物  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  のネオジウム(3+)へのセリウム(4+)置換量に対する Cu 2p<sub>3/2</sub> スペクトルの変化を示している[27]。セリウム置換に伴って、メインピーク (約 933 eV) の低結合エネルギー側の強度が増加し、サテライトピーク (約 943 eV) の相対強度が低下していることがわかる。セリウム置換前後の差スペクトルから、セリウム置換により増加する成分は+1 価の銅であることが明らかとなった。サテライトピークが+2 価の銅のみに存在することを利用して、置換量に伴う+1 価の銅の割合変化を求めたのが Fig.10(b)である。+1 価の銅の割合はセリウム置換量に伴って  $x=0.2$  まで増加するが、ネオジウムとセリウムをそれぞれ+3 価と+4 価と仮定

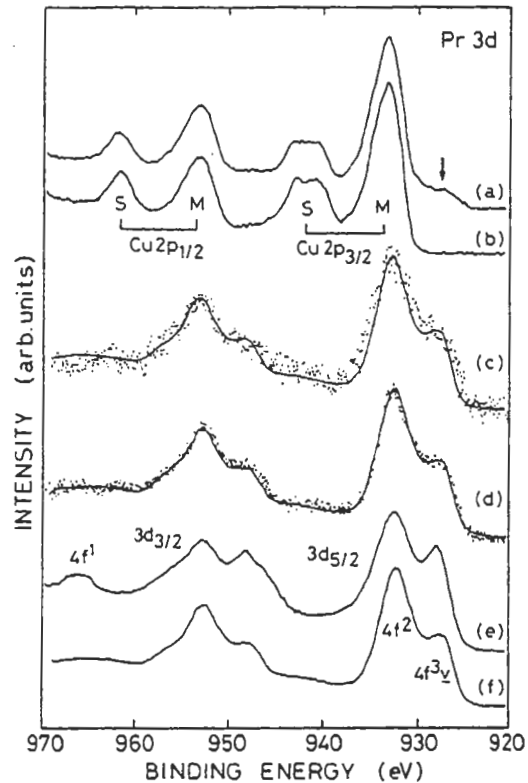


Fig.9 Pr 3d spectrum for  $\text{Y}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  in which Pr 3d and Cu 2p lines are superposed (a), Cu 2p spectrum for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (b), Pr 3d spectra for  $\text{Y}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (c) and  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (d) as extracted after subtraction of (b) from spectra measured. The superposed line in (c) and (d) shows the Pr 3d spectrum for  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Pr 3d spectra for  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (e) and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (f). [26]

した値 (実線) よりも約 20% 小さいことが明らかとなった。また、セリウム置換した試料を還元処理すると (●のデータ)、+1 価の銅の割合が増加することもわかった。なお、ここで述べた銅の価数評価方法は、+1 価と+2 価の銅の混合である場合のみに使用できる。

#### [コラム 4 : 差スペクトルの利用]

スペクトル同士の引算により得られる差スペクトルは XPS の解析ではしばしば用いられる。

- ・重なったスペクトルから特定の成分を抽出する。
- ・スペクトルの変化を明確に示す。価電子帯スペクトルの解析にも有効である。

ただし、スペクトル中に含まれるピーク (一つでも) の結合エネルギーが大きくシフトしている場合は、その解釈に注意を要する。



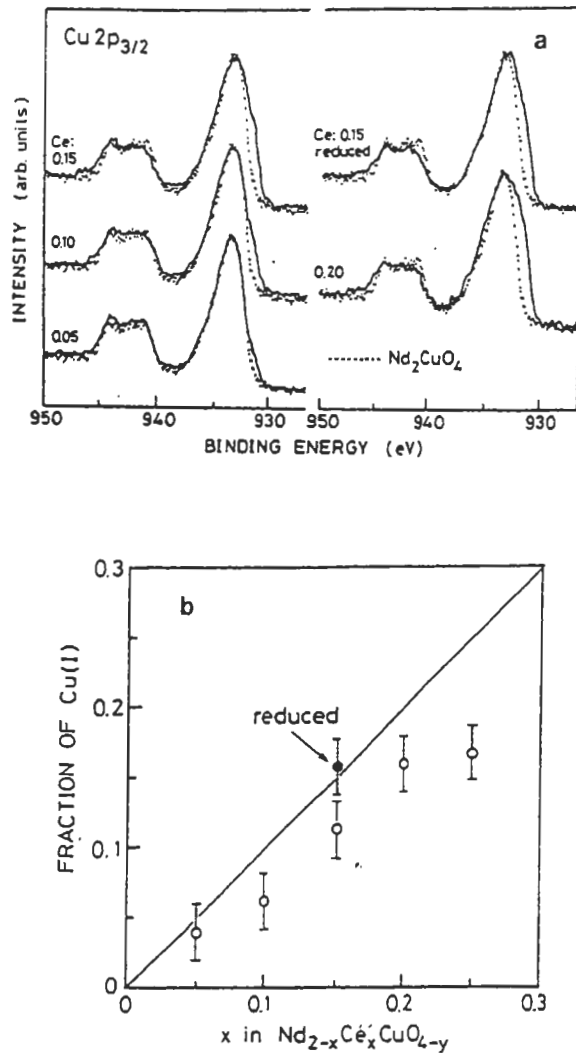


Fig.10 Change of Cu  $2p_{3/2}$  spectra(a) and Cu valence estimated from Cu  $2p_{3/2}$  spectra(b) as a function of  $x$  for  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ . [27]

### 5-3 価電子帯スペクトルの利用

日常の XPS 測定では内殻準位スペクトルに力点が置かれ、価電子帯スペクトルまで測定することは多くない。しかし、3-1-5 で述べたように、価電子帯スペクトルからも状態の区別ができることも少なくない。例えば、ポリエチレンとポリプロピレンの C 1s スペクトルは非常に類似しており区別が困難であるが、価電子帯スペクトルを用いると両者の違いは明瞭である。このことを利用して両者の混合比の評価も行われている [28]。

物質の電子状態の研究には価電子帯スペクトルを用いた数多くの報告がある [3-7]。ここで

は、ペロブズカイト型酸化物  $BaBiO_{3-\delta}$  をベースにした二つの超伝導酸化物  $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$  と  $BaPb_xBi_{1-x}O_{3-\delta}$  の価電子帯スペクトルを紹介する。

Fig.11 は、 $Ba_{0.5}K_{0.5}BiO_{3-\delta}$ 、 $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_{3-\delta}$  および  $BaBiO_{3-\delta}$  について測定された、XPS と紫外線光電子分光(UPS)の価電子帯スペクトルである [29]。UPS では、線源として He I ( $h\nu = 21.2$  eV) が用いられた。約 4 eV のメインバンドの位置と形状が XPS と UPS のスペクトル間で異なっているのは、光イオン化断面積により前者が Bi(Pb) 6s 軌道を後者が O 2p 軌道を強く反映していることに起因する。しかし、フェルミ準位 (結合エネルギーがゼロ) 近傍のスペクトル形状はすべての試料において XPS と UPS のスペクトル間で非常に良く似ている。このことから、フェルミ準位近傍では Bi(Pb) 6s 軌道と O 2p 軌道が混成していると考えられた。 $BaBiO_{3-\delta}$  のスペクトルではフェルミ準位上 (結合エネルギーがゼロ) のスペクトル強度が非常に弱い、超伝導体のものには明確なフェルミエッジが見られる。このことは前者が半導体、後者が金属的であることと整合する。

Fig.12 は、 $BaPb_xBi_{1-x}O_{3-\delta}$  において  $x$  を 0 から 1 まで振った試料の XPS 価電子帯スペクトルである [30]。半導体である  $BaBiO_{3-\delta}$  から元素置換によって金属的になることに対応して、フェルミ準位上にスペクトル強度が現れていることがわかる (金属転移は  $x \sim 0.7$ )。一方、価電子帯先端のスペクトル強度 (図(b)に斜線で示した) は  $x$  の増加に伴って減少する。結局、フェルミ準位上の状態密度は Fig.13 のように評価された。Fig.13 の変化は、ホール測定などの結果と良く一致し、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の変化とも良く似ている。後者の結果は、ホール測定の結果などとともに、 $BaPb_xBi_{1-x}O_{3-\delta}$  が、フェルミ面上の状態密度に  $T_c$  が依存する、BCS 理論に従う超伝導体であることを示唆している。

### 6. 定量分析について

XPS における定量分析については、古くから検討されているが、現在でも完成されているとは言えず、継続した研究が行われている [31]。XPS の定量分析は、スペクトルから光電子ピークの積分強度を求め、それに相対感度 (標準試

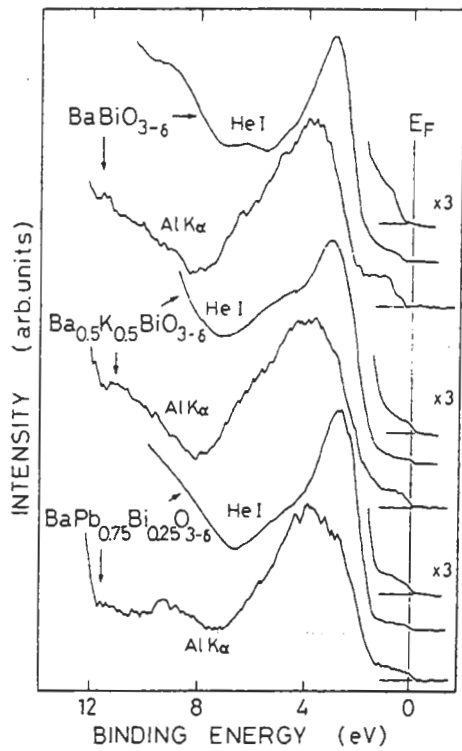


Fig.11 Valence band spectra of  $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_{3-\delta}$ , and  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  measured by XPS (AlK  $\alpha$ ) and UPS (He I) [29].

料から求める、あるいは装置付属の相対感度因子を用いる)、(必要により)マトリックス補正を加えて、規格化された(合計が100%)組成を計算することが一般的である。VAMAS-SCA-JAPAN 委員会(現表面分析研究会)の Au-Cu などの二元系合金についての研究により、標準試料を用いてマトリックス補正を施すことにより数%程度の相対誤差でバルク組成と一致していることが示されている [32,33]。これが現状で到達できる定量精度と考えてよいであろう。ただし、この結果は、平滑な表面を有し最表面~バルクの組成が均一と考えられる試料を前提としたものである。実試料の多くは、表面の凹凸が大きく XPS の検出深さ範囲内で組成変化を有している。このことを考えて、定量を行う意味を良く考えてたい。

6-1 ピーク強度の測定

XPS の定量分析におけるピーク強度の測定は、ナローズキャンスペクトルから積分強度を求める方法が一般的である。その際にバックグラウンドの除き方を検討する必要がある。また、3-1(c)から明らかなように、Intrinsic サテライ

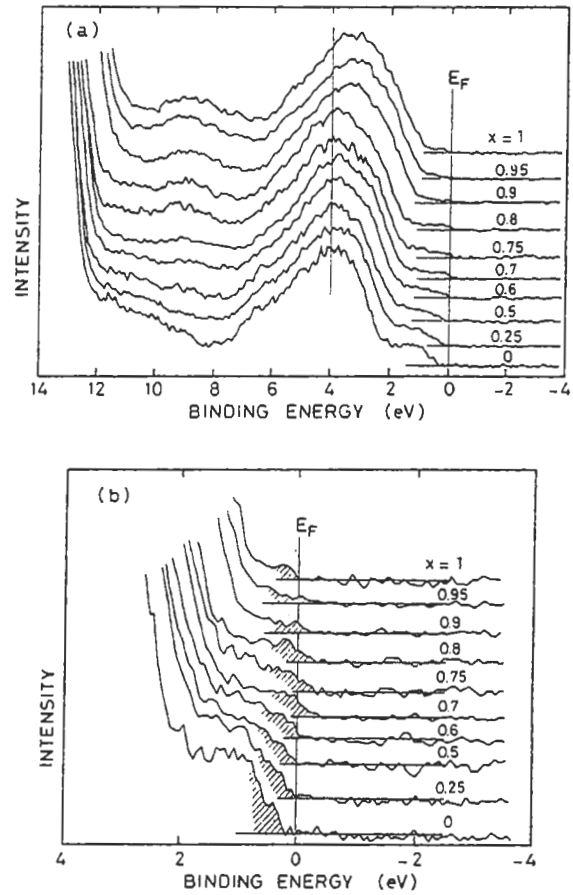


Fig.12 Valence band spectra of  $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  measured by XPS (AlK  $\alpha$ ) [30]. (b) is enlarged spectra of (a).

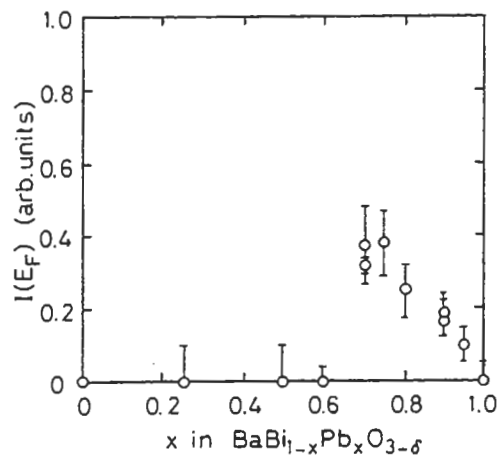


Fig.13 Relative XPS spectral intensity at the Fermi level,  $I(E_F)$ , as a function of  $x$  in  $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . [30]

トはピーク強度に含めるべきである。単一ピーク以外は、バックグラウンド処理に加えて、ピ

ーク分離等により目的ピークの抽出を行う必要がある。目的とするピークの重なりが激しい場合には、メインではないピークを利用する選択肢もある。例えば、Fe-Ni 合金では、Fe と Ni の 3p ピークを用いてもメインピーク (2p) の結果と遜色ない定量結果が得られている[34]。なお、光電子ピーク強度を使用せずに、スペクトル合成法やファクターアナリシスを用いて定量分析を行うこともある。

#### [コラム5 : バックグラウンド処理方法]

バックグラウンド処理方法として代表的なものに、

- ・直線法、
- ・Shirley 法、
- ・Tougaard 法や損失関数を用いる方法、

がある。ピークの高結合エネルギー側のバックグラウンドが相対的に高い場合、求めたピーク強度はバックグラウンド処理法によって違ってくる。直線法と Shirley 法では、バックグラウンドの始点と終点の位置によって積分強度が変化する。理論的には Tougaard 法や損失関数を用いる方法が最も優れているが、現状では直線法あるいは Shirley 法を用いるのが実用的であろう。標準試料を用いる場合は、実試料と標準試料間で同条件でバックグラウンド処理をすれば、定量結果は処理法にあまり依存しない。しかし、装置メーカーの相対感度因子や光イオン化断面積を用いた場合は、処理法やバックグラウンド処理条件で定量結果は大きく変化する。バックグラウンド処理法を比較したものに文献[35]がある。

### 6-2 標準試料 vs. 相対感度係数

ピーク強度を組成に変換するためには、

- ・純元素物質のピーク強度を基準にする方法、
  - ・目的元素により構成された化合物を標準とする方法、
  - ・メーカー推奨の相対感度係数を用いる方法、
- がある。複数の機関での調査結果を見ると、メーカー推奨の相対感度係数を用いる方法は明らかに定量精度が劣る[33]。したがって良質(平滑性、組成の均一性)の標準試料が入手できる場合は、それを使用して、装置の相対感度を求めておくことが望ましい。

### 6-3 ピーク相対強度の利用

定量の前提(平滑性、組成の均一性)が当てはまらない場合には、組成を計算せずに光電子ピークの相対強度により表面組成を議論するこ

とも有効である。(消極的な考えではあるが、)不用意に XPS スペクトルから計算された組成を公表し、数字が一人歩きし表面分析に馴染みのない方の誤解を生むことを、防止することにも役立つ。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 焼結体の表面と結晶粒界に存在する汚染物質を評価した例を紹介する[36]。Fig.14 は、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 焼結体の表面(●)、破断面(○: 結晶粒界を多く含む面)、および研磨面(◎: 結晶粒内を多く含む面)について測定された XPS スペクトルから、528.4 eV の O 1s ピーク強度で規格化された、531.4 eV の O 1s と 780.2 eV の Ba 3d<sub>5/2</sub> との相対強度の関係を示したものである。ここで、基準とした 528.4 eV の O 1s は YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の酸素に対応している。両者は原点を通過する相関関係を示すことから、780.2 eV の Ba 3d<sub>5/2</sub> は炭酸塩と水酸化物のバリウムに対応していると考えられた。破断面と研磨面の相対強度を比較して、前者の方が強度が高いことから YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 焼結体の結晶粒界には炭酸バリウムおよび水酸化物バリウムが存在していると推定された。

### 6. 深さ方向分析について

XPS 測定において、イオンスパッタリングを用いた深さ方向分析も頻繁に行われている。これについては荻原氏の講演を参照されたい。XPS で特徴的な手法は角度分解測定による非破壊の深さ方向分析であろう[37]。光電子ピー

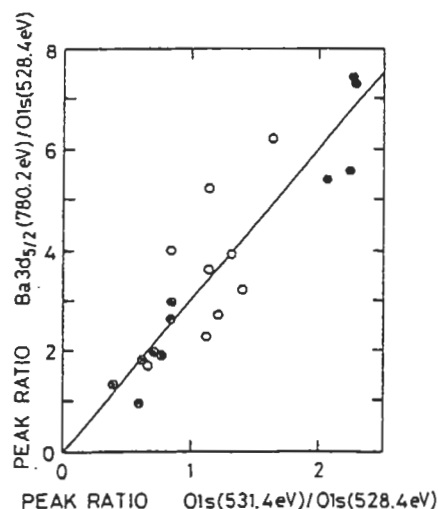


Fig.14 Change in relative intensity of the Ba 3d<sub>5/2</sub> line as a function of the O 1s line at 531.4 eV.[36] ●, ○, and ◎ correspond to the surfaces as received, fractured, and scraped, respectively.

ク信号の 95%は非弾性平均自由行程(IMFP)の 3 倍、すなわち 1 nm~10 nm 程度の深さから発生する。膜厚がこの範囲の試料については、非破壊で深さ方向の元素分布測定が可能適用できる。ここではこの手法を応用した文献[38,39]を挙げるにとどめる。

## 7. おわりに

状態分析を中心に XPS スペクトルから分かることを一通り述べた。筆者を含む研究グループが高温超伝導酸化物を調べる際に実施したことを多く引用したので、対称材料が偏っており実用材料の分析から離れた部分が多かったと思う。それでも読者の参考になる部分が少しでもあれば幸いと思っている。最近の XPS スペクトルの解析はより定量化・定式化されてきていることを強く感じる。光電子と試料との相互作用の理解の進展が、定量分析やバックグラウンドの取扱いや利用の発展に確実に結びついている。状態分析については、量子化学計算の発展が顕著であり今後の応用の広がり期待できる。

スキルアップということで XPS スペクトル解析を一步掘下げて考えようとする、筆者の力量不足を痛切に感じた。そのため、不適切な表現や記述の十分でない個所が多々あったと思う。それらを指摘・教示して頂き、討論していただけたら幸いである。最後に、本稿で例として示した研究のすべての共同研究者に感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] 二瓶好正: ぶんせき **1999**, 834 (1999).
- [2] 日本表面科学会編: “X 線光電子分光法”、丸善 (1998).
- [3] D.Briggs, M.P.Seah, eds.: “Practical Surface Analysis”, 2<sup>nd</sup> ed., vol.1, Jhon Wiley (1990). 旧版の翻訳は、D.Briggs, M.P.Seah 編(合志陽一、志水隆一監訳、表面分析研究会訳): “表面分析”、アグネ承風社 (1990).
- [4] S.Hufner: “Photoelectron Spectroscopy”, Springer (1995).
- [5] M.Cardona, L.Ley eds.: “Photoemission in solid I”, Springer (1978).
- [6] P.A.Cox(魚崎浩平他訳): “固体の電子構造と化学、技報堂出版(1989).
- [7] 井口洋夫他: “電子の分光”、共立出版(1978).
- [8] 堂前和彦: J.Surf.Anal. **2**, 97 (1996).
- [9] G.K.Wertheim, P.H.Citrin: “Photoemission in solid I”, M.Cardona, L.Ley eds, p.205, Springer (1978).
- [10] 例えば、河合潤、奥正興、二瓶好正: X 線分析の進歩 **21**, 149 (1990).
- [11] Y.Hashiguchi, K.Mizuno, M.Nagoshi, H.Kasamura, K.Shiozawa, D.Fujita, and K.Yoshihara, Surf.Interf.Anal. **20**, 276 (1993).
- [12] S.Tougarrd: Surf.Interf.Anal. **26**, 249 (1998).
- [13] S.Tougarrd: J.Vac.Sci.Technol. **A14**, 1415 (1996).
- [14] 荒井正治: 第 15 回 ESCA 分析研究会 資料, 1999.5.14. および参考文献.
- [15] 例えば、遠藤一央、西川清、須原雅彦: ぶんせき **1998**, 942 (1998)..
- [16] 例えば、麻生昭弘、北田隆行、田沼繁夫: J.Surf.Anal. **1**, 255(1995).
- [17] 堂前和彦: J.Surf.Anal. **4**, 392 (1998).
- [18] 例えば、C.J.Powell: Surf.Interf.Anal. **25**, 777 (1997).
- [19] C.D.Wagner, L.H.Gale, R.H.Raymond: Anal.Chem. **51**, 466 (1979).
- [20] M.Nagoshi, M.Kikuchi, M.Shida, Y.Syono, Y.Fukuda: J.Surf.Anal. **5**, 290 (1999).
- [21] M.Nagoshi, Y.Syono, M.Tachiki, Y.Fukuda: Phys.Rev.B **51**, 9352 (1995).
- [22] M.Nagoshi, Y.Syono, M.Tachiki, Y.Fukuda: Physica C **263**, 294 (1996).
- [23] M.Nagoshi, Y.Fukuda, N.Sanada, Y.Syono, A.Tokiwa-Yamamoto, M.Tachiki: J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. **61**, 309 (1993).
- [24] 例えば、T.Sekine, N.Ikeo, Y.Nagasawa: Appl.Surf.Sci. **100/101**, 30 (1990).
- [25] D.Ramaker: Critical Reviews in Solid States and Materials Science **17**, 211 (1991).
- [26] M.Nagoshi, Y.Fukuda, N.Yamada, Z.Gao, T.Iri, K.Gondaira, H.Iwasaki, Y.Syono,

- M.Tachiki: Phys.Rev.B 46, 8635 (1992).
- [27] T.Suzuki, M.Nagoshi, Y.Fukuda, K.Ohishi, Y.Syono, M.Tachiki: Phys.Rev.B 42, 4263 (1990).
- [28] 飯島善時: 表面科学 12, 326 (1991).
- [29] M.Nagoshi, Y.Fukuda, T.Suzuki, K.Ueki, A.Tokiwa, M.Kikuchi, Y.Syono, M.Tachiki: Physica C 185-189, 1051 (1991).
- [30] M.Nagoshi, T.Suzuki, Y.Fukuda, A.Tokiwa-Yamamoto, Y.Syono, M.Tachiki: Phys.Rev.B 47, 5196 (1993).
- [31] 例えば、田沼繁夫: J.Surf.Anal. 4, 20 (1998)
- [32] 例えば、名越正泰: ぶんせき 1998, 337 (1998).
- [33] M.Yoshitake, K.Yoshihara, other member of the VAMAS-SCA working group in Japan: Surf.Interf.Anal. 17, 711(1991).
- [34] N.Okue, M.Furuya, and Metal Materials Group of SASJ: J.Surf.Anal. 5, 270 (1999).
- [35] S.Tougarrd, Surf.Interf.Anal.20, 1013 (1993).
- [36] Y.Fukuda, T.Suzuki, M.Nagoshi, Y.Syono, M.Tachiki: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 184, 389 (1990).
- [37] S.Hofmann, J.M.Sanz: Surf.Interf.Anal. 15, 175 (1980).
- [38] 奥田和明、伊藤秋男: 表面科学, 40, 691 (1991).
- [39] S.Suzuki, T.Kosaka, H.Inoue, and Y.Waseda: Mater.Trans.JIM, 36,1379(1995).