

硬X線光電子分光法(HAXPES)でこんなことができる —特徴、その利用、今後の進展—

慶應義塾大学大学院 / JST-ERATO

渡辺 義夫

watanabe@ncassembly.jst.go.jp

watanabe@sepia.chem.keio.ac.jp

光電子分光に至る歴史

- ✓1864年 J. C. Maxwell 電磁波の存在を予言
- ✓1887年 H. R. Hertz 紫外線による光電効果を発見
- ✓1895年 W. C. Röntgen X線の発見
- ✓1896年 C. T. R. Wilson 霧箱法の発明
- ✓1897年 W. C. Röntgen X線による光電効果を観測
- ✓1899年 J. J. Thomson 霧箱による電子の比電荷(e/m)測定
- ✓1900年 M. Planck 黒体輻射からPlanck定数 h を導入
- ✓1905年 A. Einstein 光量子仮説
- ✓1911年 E. Rutherford 原子核の存在を実験的に証明
- ✓1914年 H. G. J. Moseley 原子の特性X線の規則性の発見

- ✓1950年頃 K. Siegbahn ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

- ✓1981年 K. Siegbahn Nobel Prize in Physics

E_B の物理的意味 → Koopmansの定理

$$E_B = E_i(N) - E_f(N-1)$$

$E_i(N)$ は、 N 電子系の始状態 i の全エネルギー

$E_f(N-1)$ は、1個の電子が抜けた $(N-1)$ 電子系の終状態 f の全エネルギー

ℓ 軌道にある1個の電子が抜けて、終状態(軌道緩和を考慮しない)になるとすると

$$E_i(N) = \langle \psi_i(N) | H_N | \psi_i(N) \rangle$$

$$E_f(N-1; \ell) = \langle \psi_f(N-1; \ell) | H_{N-1} | \psi_f(N-1; \ell) \rangle$$

H_N は、全電子に対するハミルトニアン

Hartree-Fock近似の利用で、

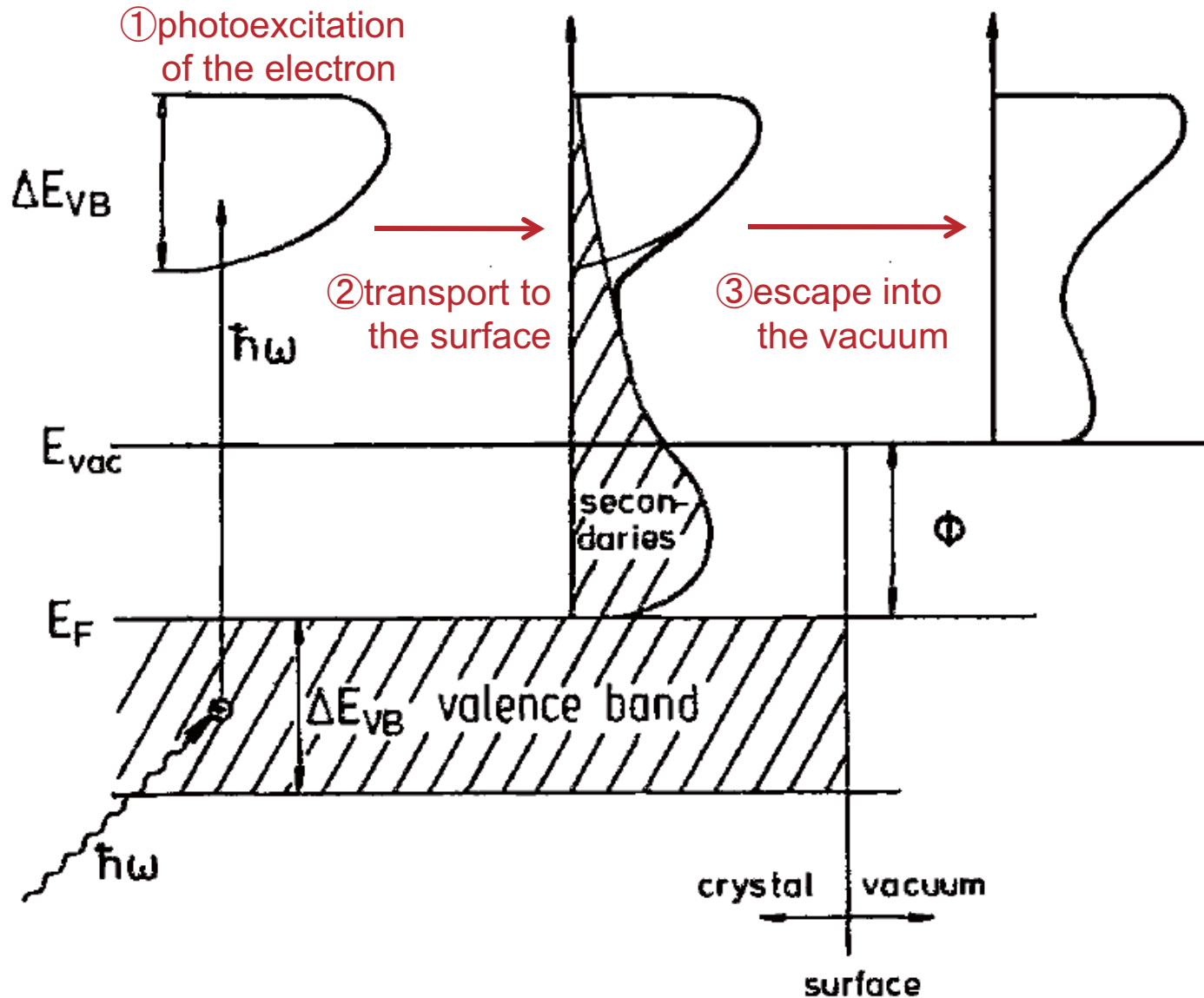
$$E_i(N) - E_f(N-1) = \varepsilon_\ell$$

ε_ℓ は、 ℓ 軌道の電子エネルギー

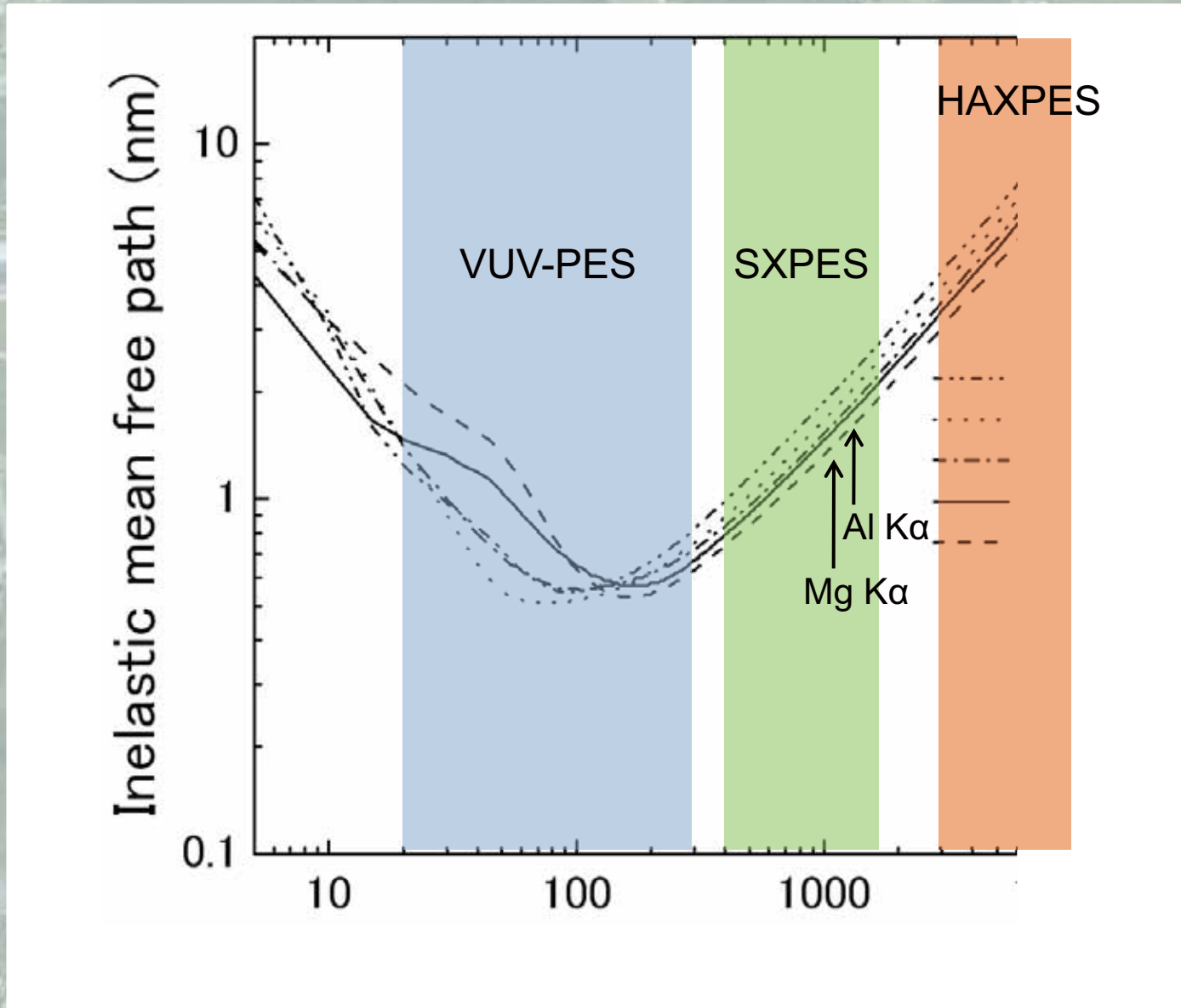
即ち、 E_B は電子の軌道エネルギーとなる。

光電子分光の原理

Three Step Model (simplest formulation)



固体中の電子の運動エネルギーと平均自由行程



スピン軌道相互作用と光電子放出の異方性

スピン軌道相互作用による強度比

p軌道 → $1/2:3/2 = 1:2$

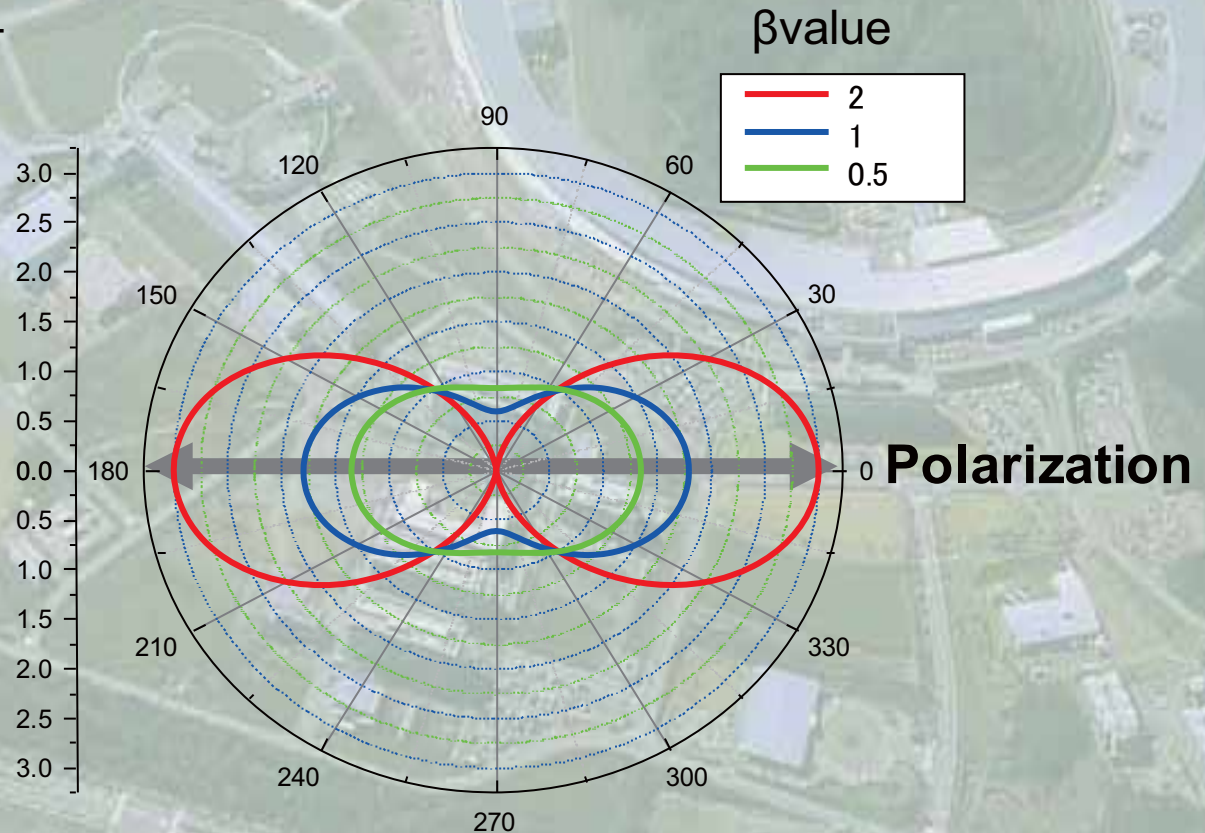
d軌道 → $3/2:5/2 = 2:3$

f軌道 → $5/2:7/2 = 3:4$

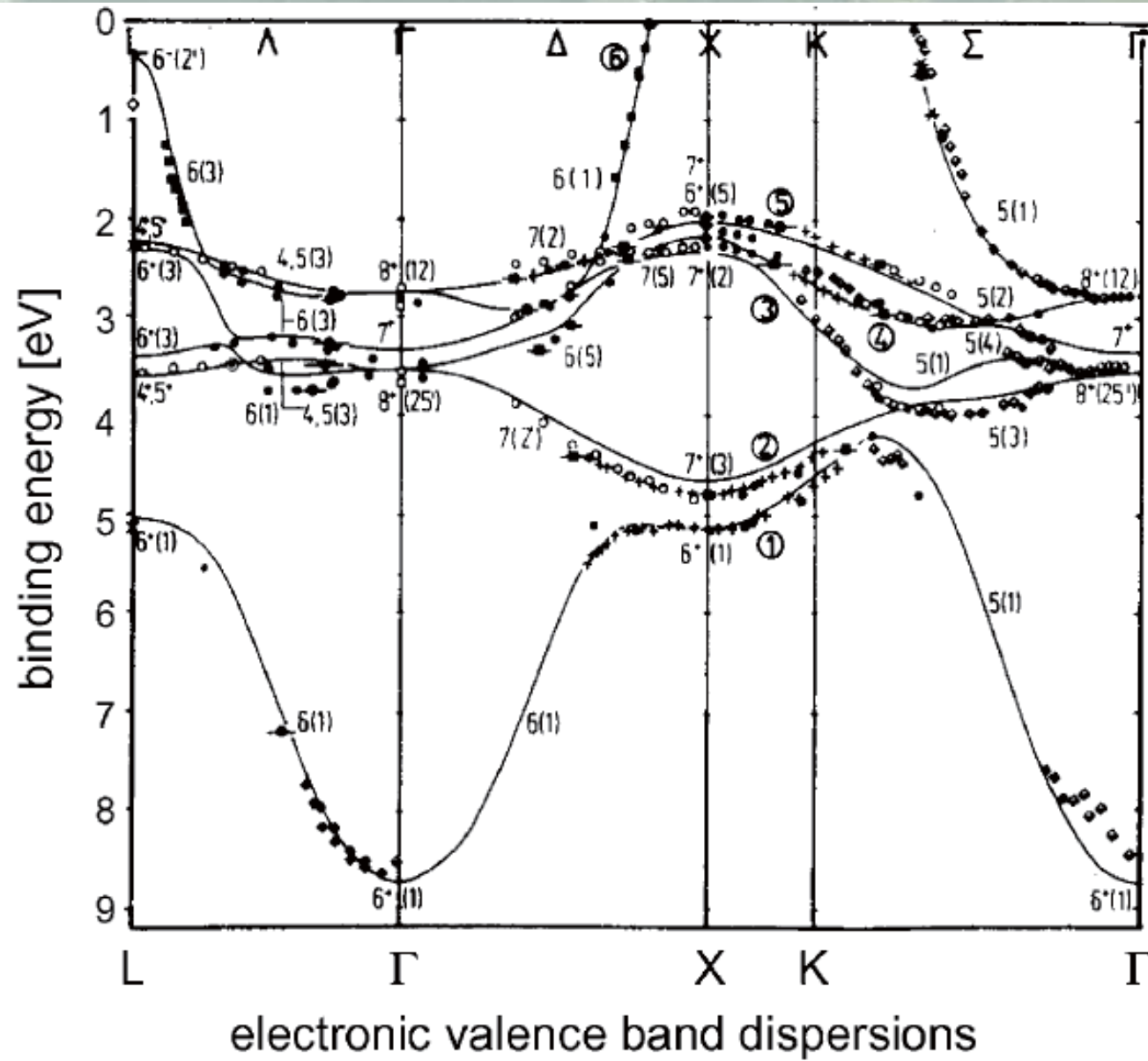
光電子放出の角度依存性

$$1 + \beta \cdot 1/2 (3 \cos^2 \gamma - 1)$$

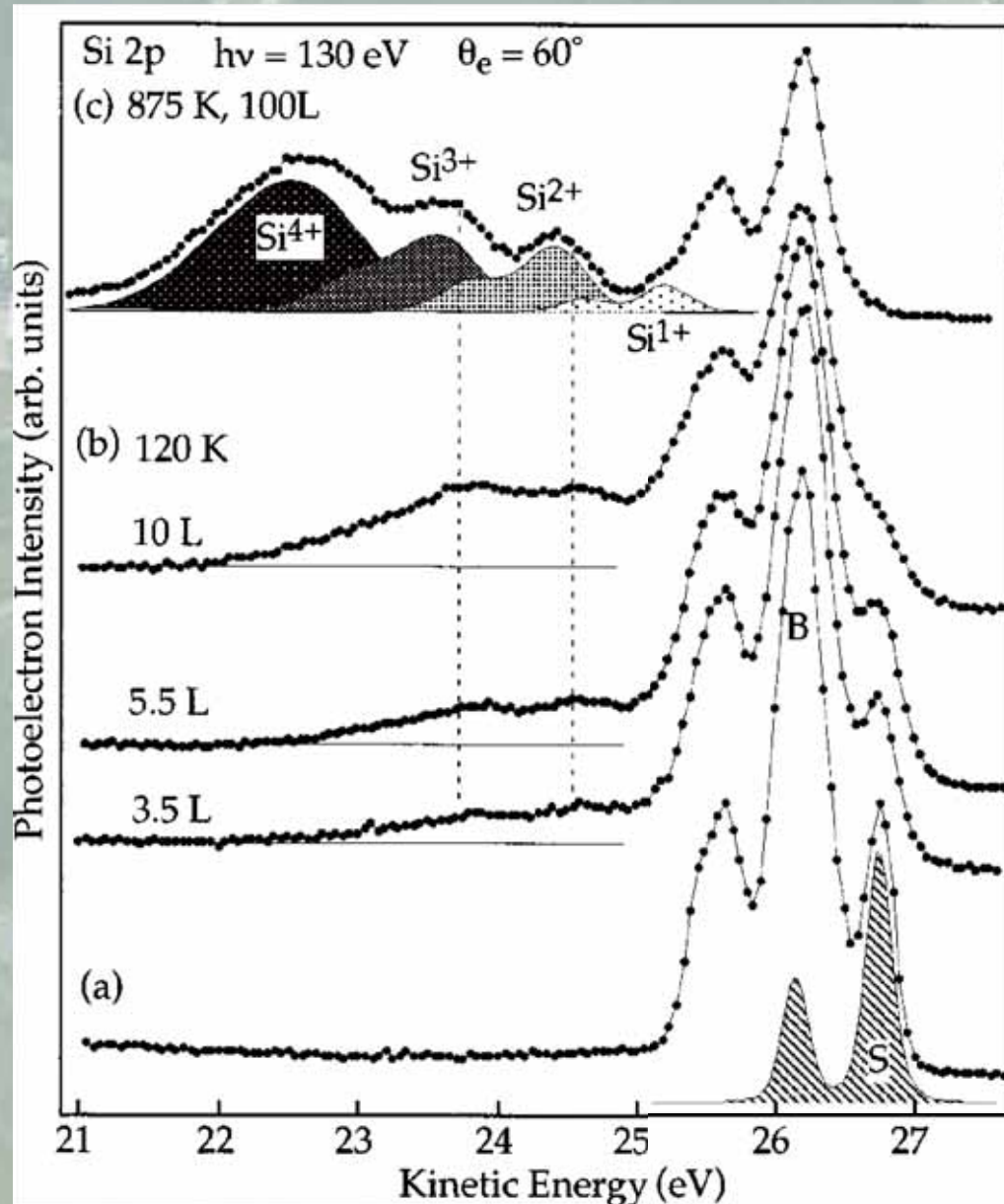
β : エネルギー依存のある非対称性因子
 γ : 偏光ベクトルと光電子放出の角度



角度分解光電子分光



化学結合状態($h\nu=130$ eV)



Si 2p photoelectron spectra for (a) the clean Si(001)c(432) surface, (b) the Si(001) surface exposed to 3.5, 5.5, and 10 L of O₂ at 120 K, and (c) the Si(001) surface exposed to 100 L of O₂ at 875 K. All spectra were taken with a photon energy ($h\nu$) of 130 eV at a grazing emission angle (θ_e) of 60° from surfaces held at 120 K. The decompositions by standard curve fitting analyses are shown for the oxygen-related components (Si¹⁺–Si⁴⁺) in (c) and for the up-dimer atom component (S) in (a). The solid and dashed lines in (b) indicate the background levels and the peak positions of the two prominent structures at high binding energies, respectively.

光電子分光法で考慮すべきこと

- バックグラウンド
- 軌道緩和
- 多重項(multiplet)
- 共鳴現象($h\nu$ が吸収端エネルギー付近)
- 多電子効果
- プラズモン
- Auger効果

バックグラウンド

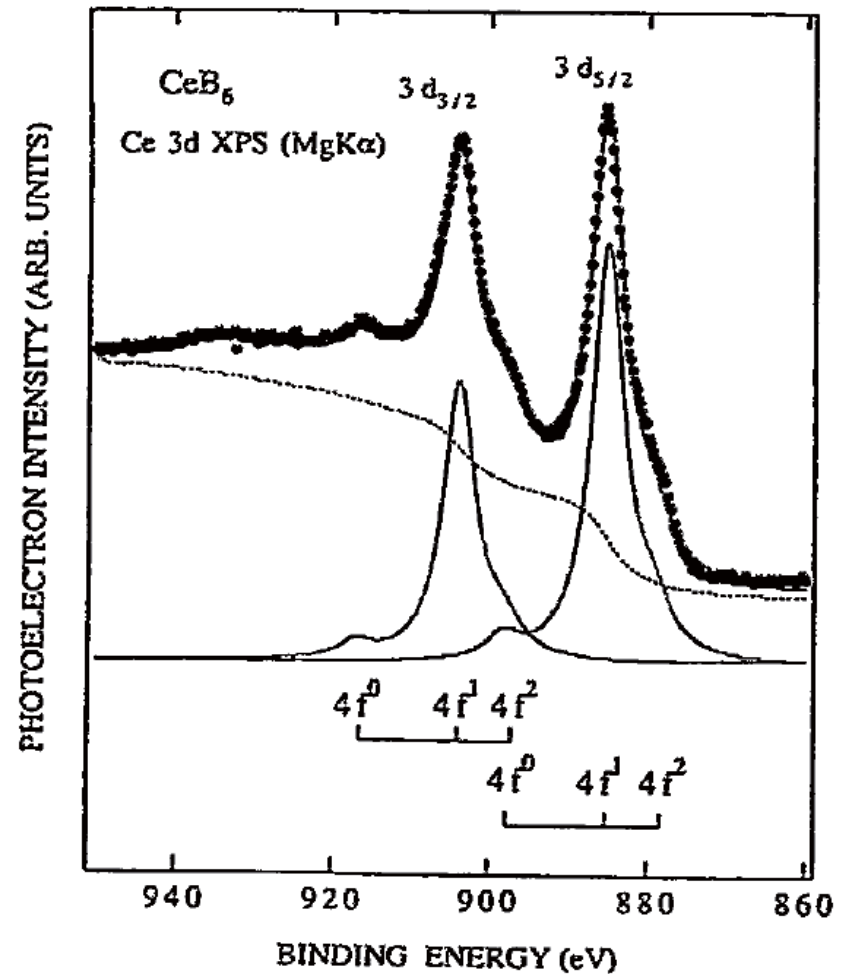
真の光電子スペクトル $I_0(\epsilon_k)$ 、バックグラウンド $I_B(\epsilon_k)$

固体の中では、1回の散乱によってエネルギーを失う電子の割合 (α) は一定である。

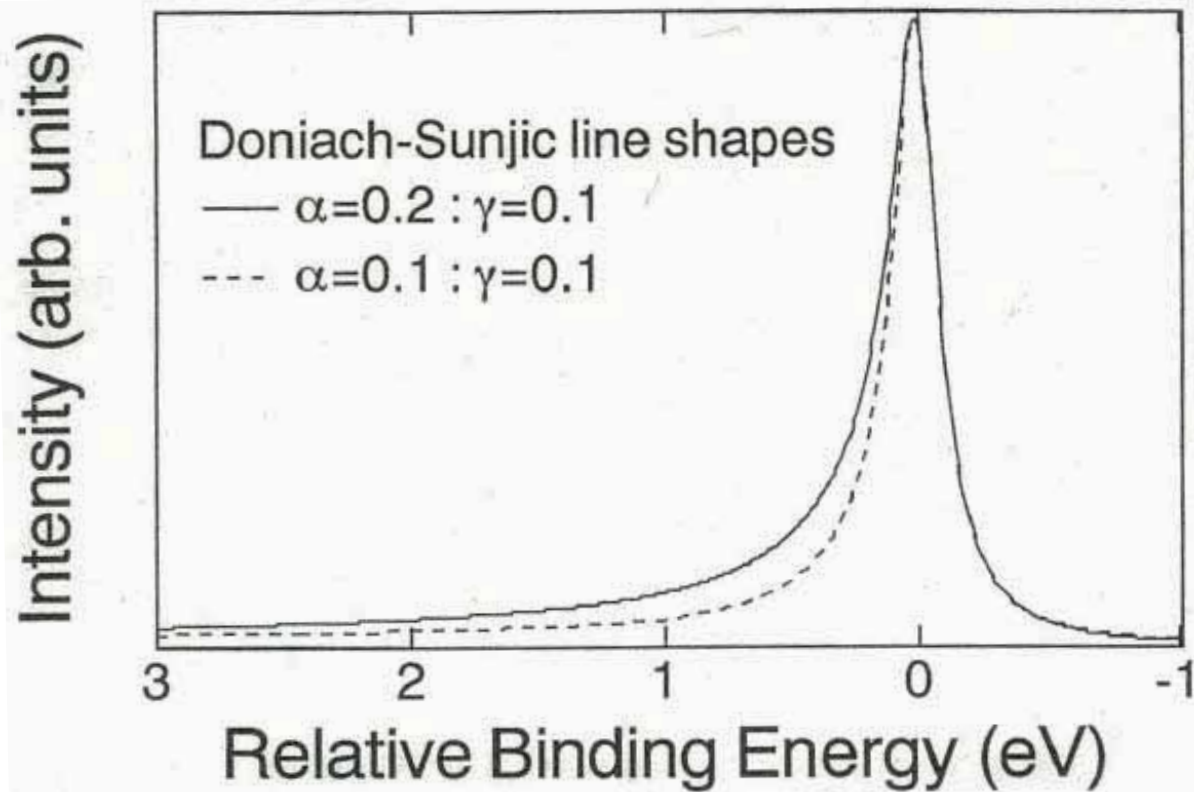
という仮定 (シャリーのバックグラウンド) をすると、次の式が成り立つ。

$$I(\epsilon_k) = I_0(\epsilon_k) + I_B(\epsilon_k) \sim I_0(\epsilon_k) + \alpha \sum_{\epsilon < \epsilon_k} I(\epsilon)$$

ただし、 $\epsilon = \epsilon_0$ では $I_0(\epsilon_0) = \alpha \sum_{\epsilon_0 < \epsilon} I(\epsilon)$



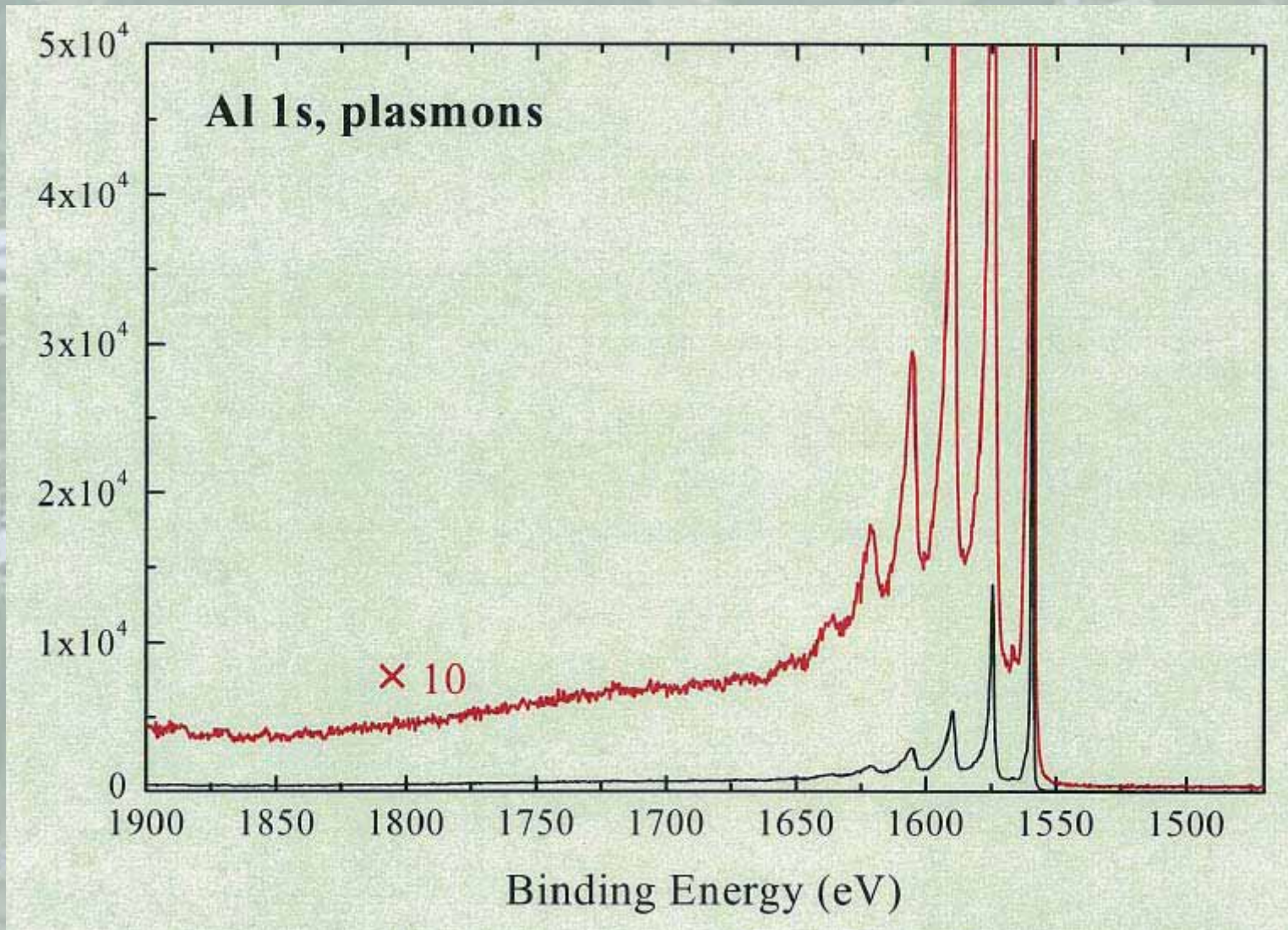
多電子効果



Doniach-Sunjic の内殻光電子スペクトル形状。非対称性パラメータ (Singularity Index)

α によって、スペクトルの非対称性が大きく変わる。

プラズモン



硬X線光電子分光(HAXPES)の特徴

- 通常のラボXPSに比べて検出深度が大きい
→ 表面の酸化・汚染に鈍感、埋もれた界面が分析可能
- 通常のラボXPSに比べて測定できるピークが多い
→ ピークの干渉が少ない、解析の容易なピークが使える
- 実用的に使える光源は放射光のみ
→ 高い強度と高いエネルギー分解能が得られる
- × 浅い準位の感度係数(励起断面積)が小さい
→ 浅い準位しかない軽元素に対しては感度が低い

必要不可欠な要素

- ・ 輝度が高いアンジュレータ光源
- ・ 高電圧の耐圧を有する光電子アナライザー

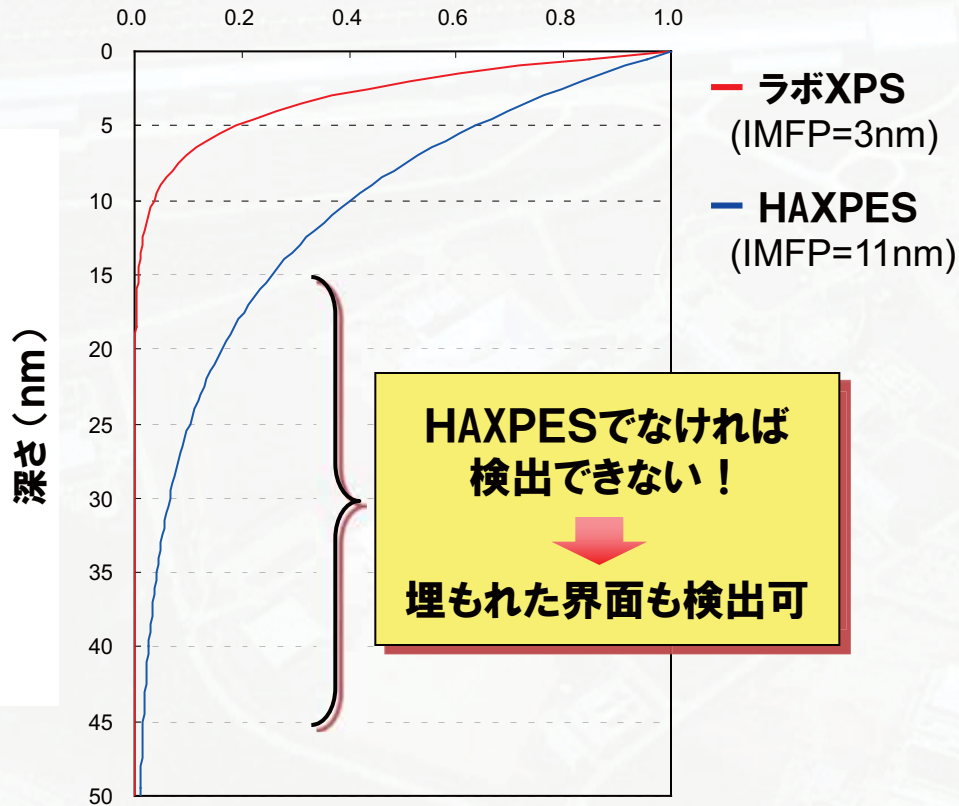
Al K α 線と硬X線励起(8 keV)の比較

• SiO₂中のSi光電子の場合

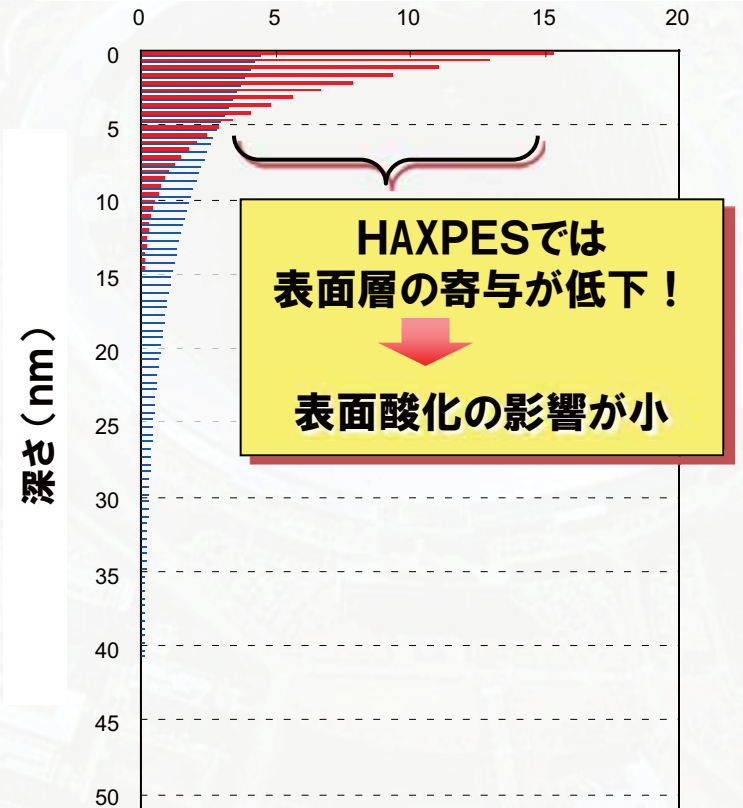
○ 通常のラボXPSに比べて**検出深度**が大きい

→ 表面の酸化・汚染に鈍感、埋もれた界面が分析可能

表面から放出される確率（相対値）



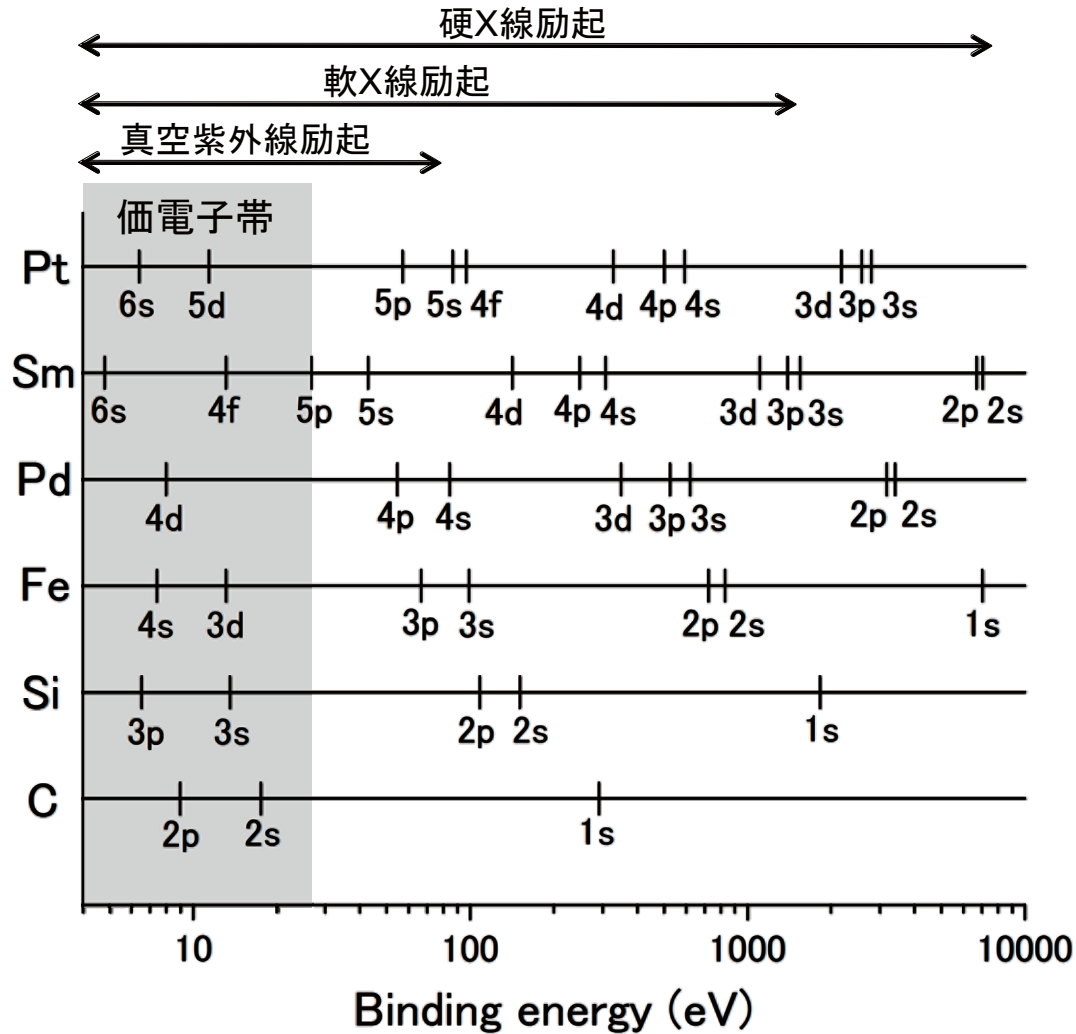
スペクトル全体に対する寄与（%/0.5nm）



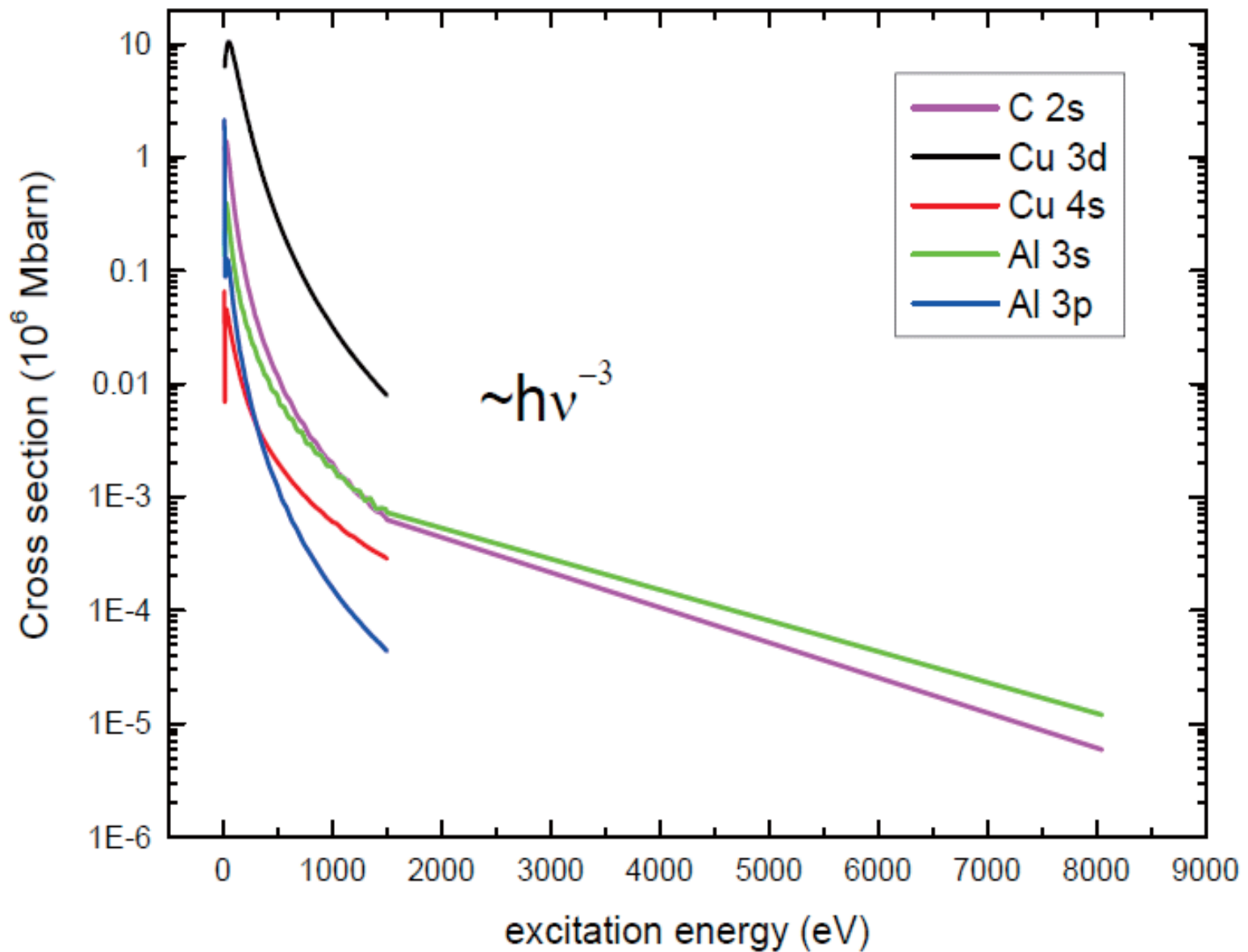
- ラボXPS — Al K α 線(1486.6 eV)励起でSi2p光電子($E_k \sim 1.4$ keV)を測定した場合
- HAXPES — 8 keV励起でSi1s光電子($E_k \sim 6.1$ keV)を測定した場合

主な元素の電子エネルギー準位と励起光がカバーする領域

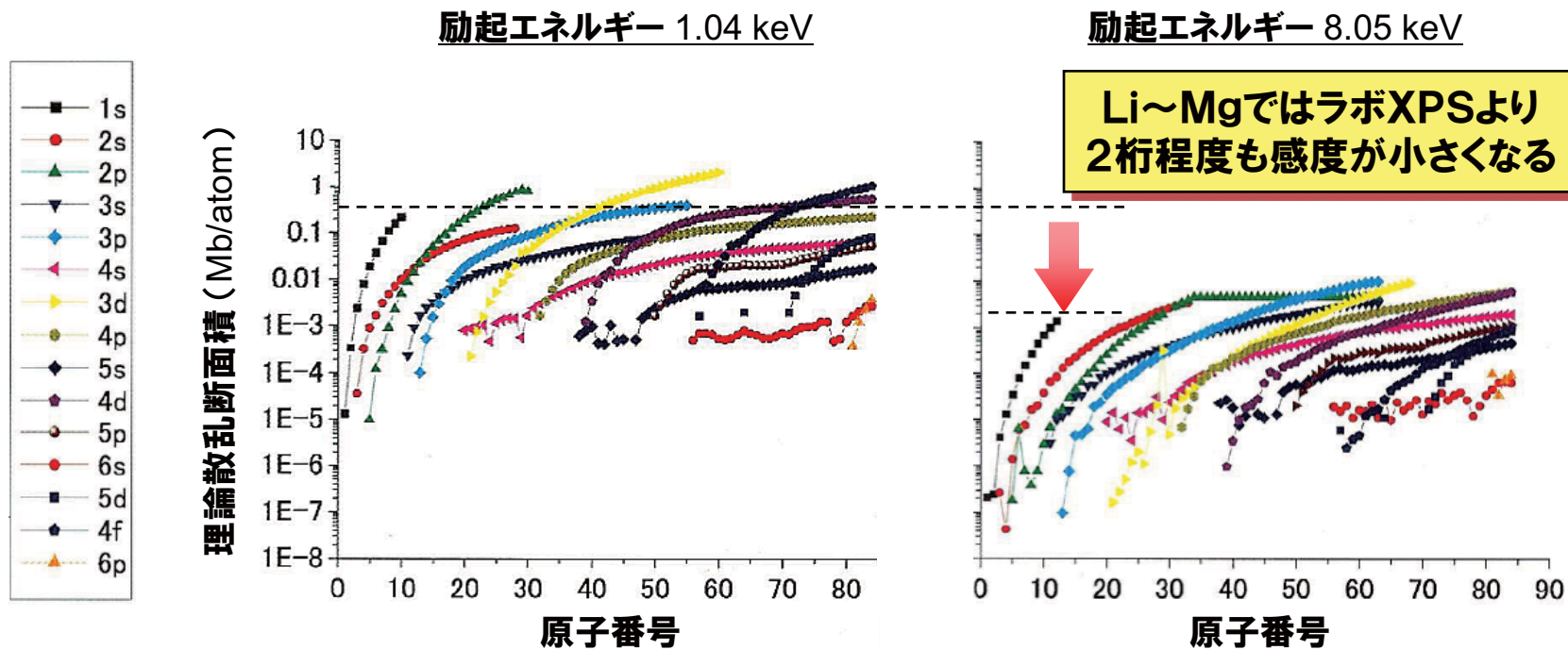
- 通常のラボXPSに比べて測定できるピークが多い
→ ピークの干渉が少ない、解析の容易なピークが使える



励起エネルギーと光イオン化断面積の関係

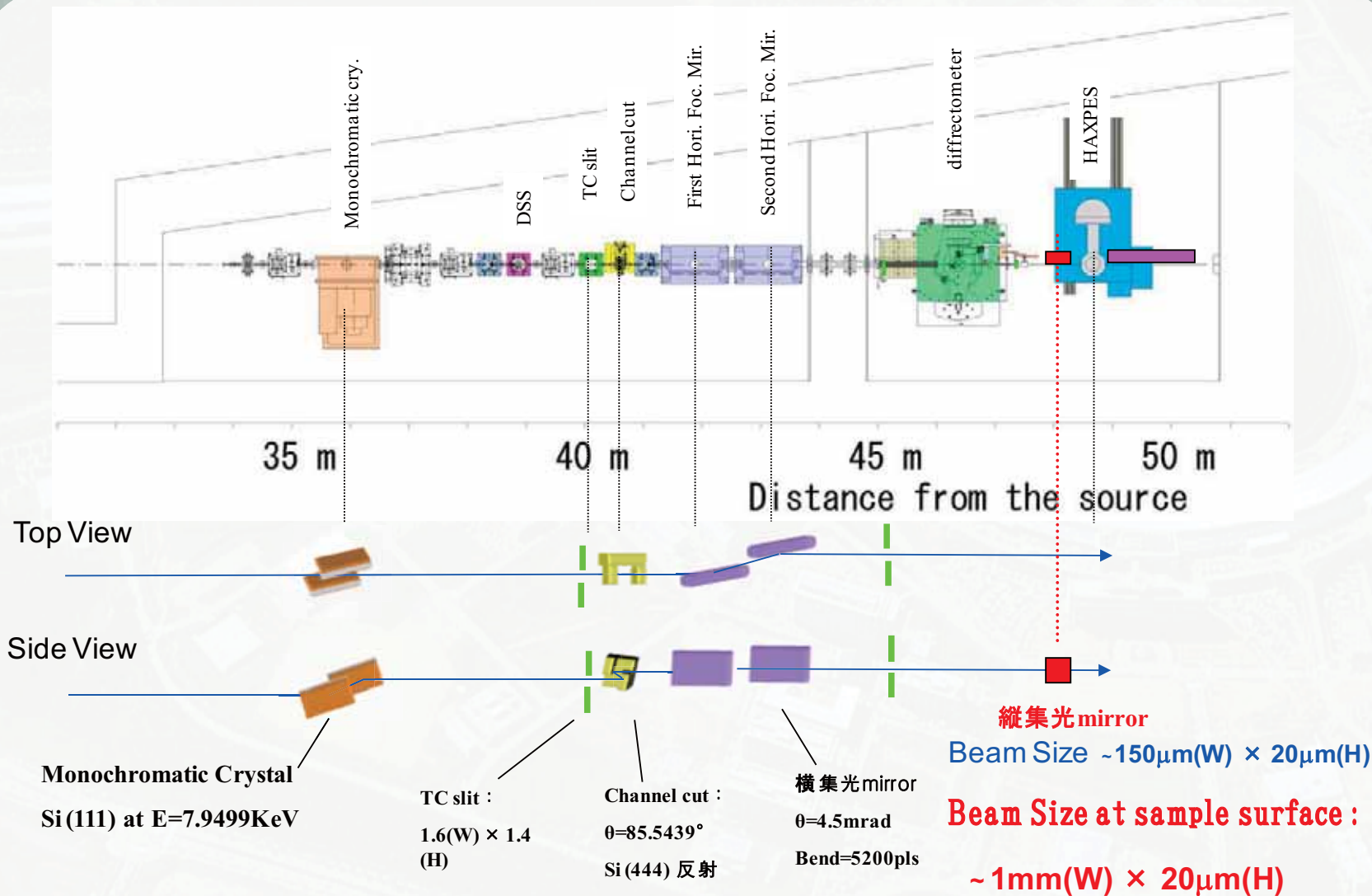


HAXPESのデメリット - 軽元素の感度が小さい

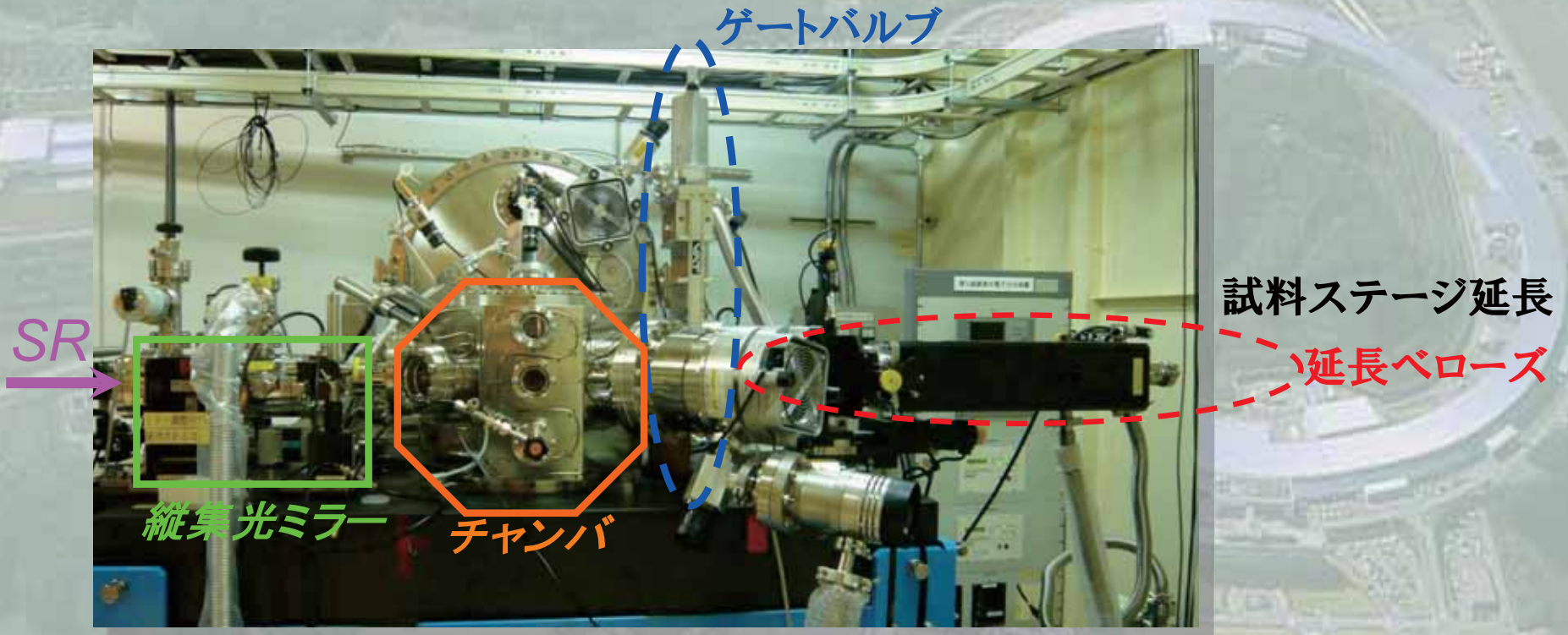


- 軽元素に対する感度の低下 → 光源の強度でカバー

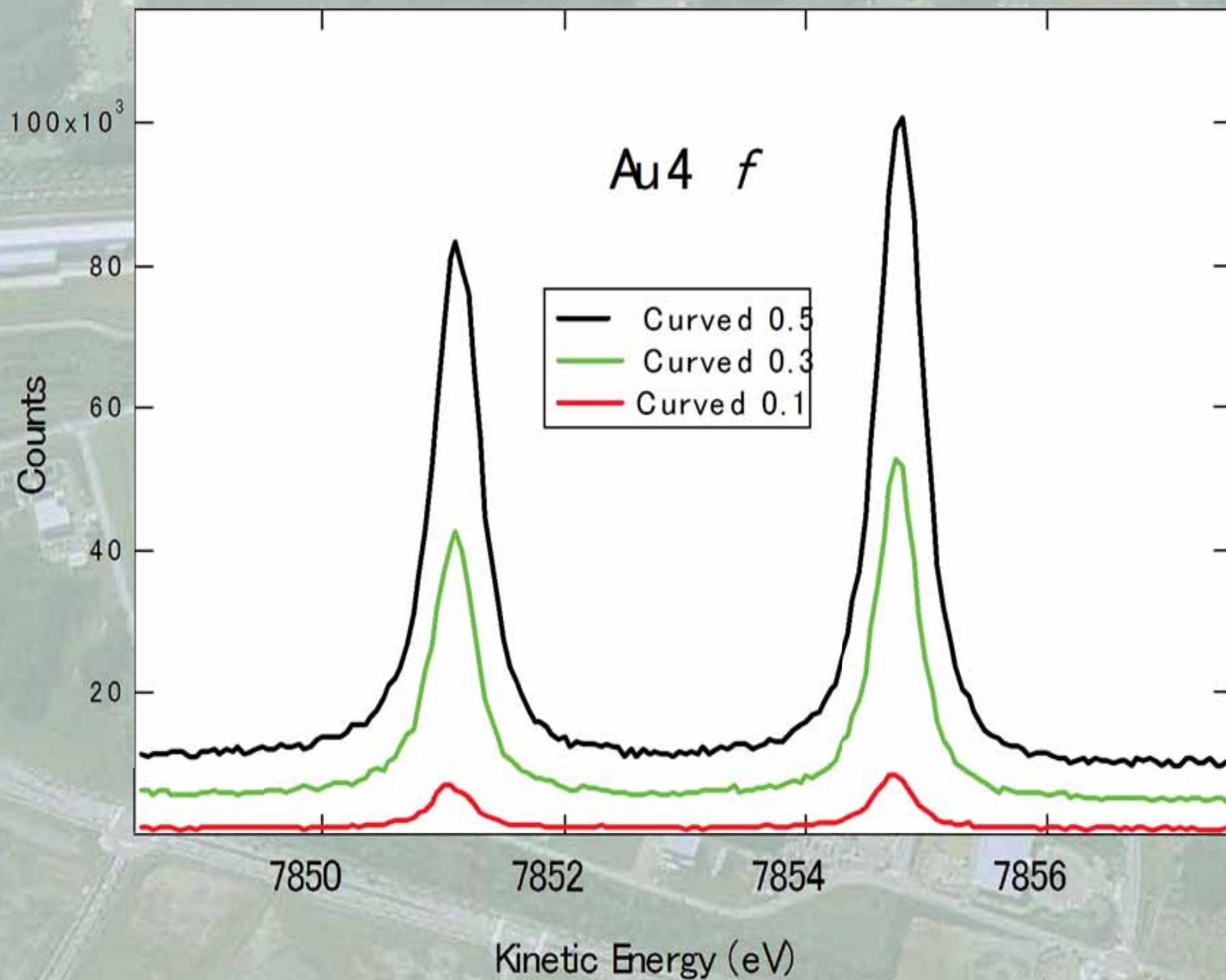
BL46XUのビームライン構成



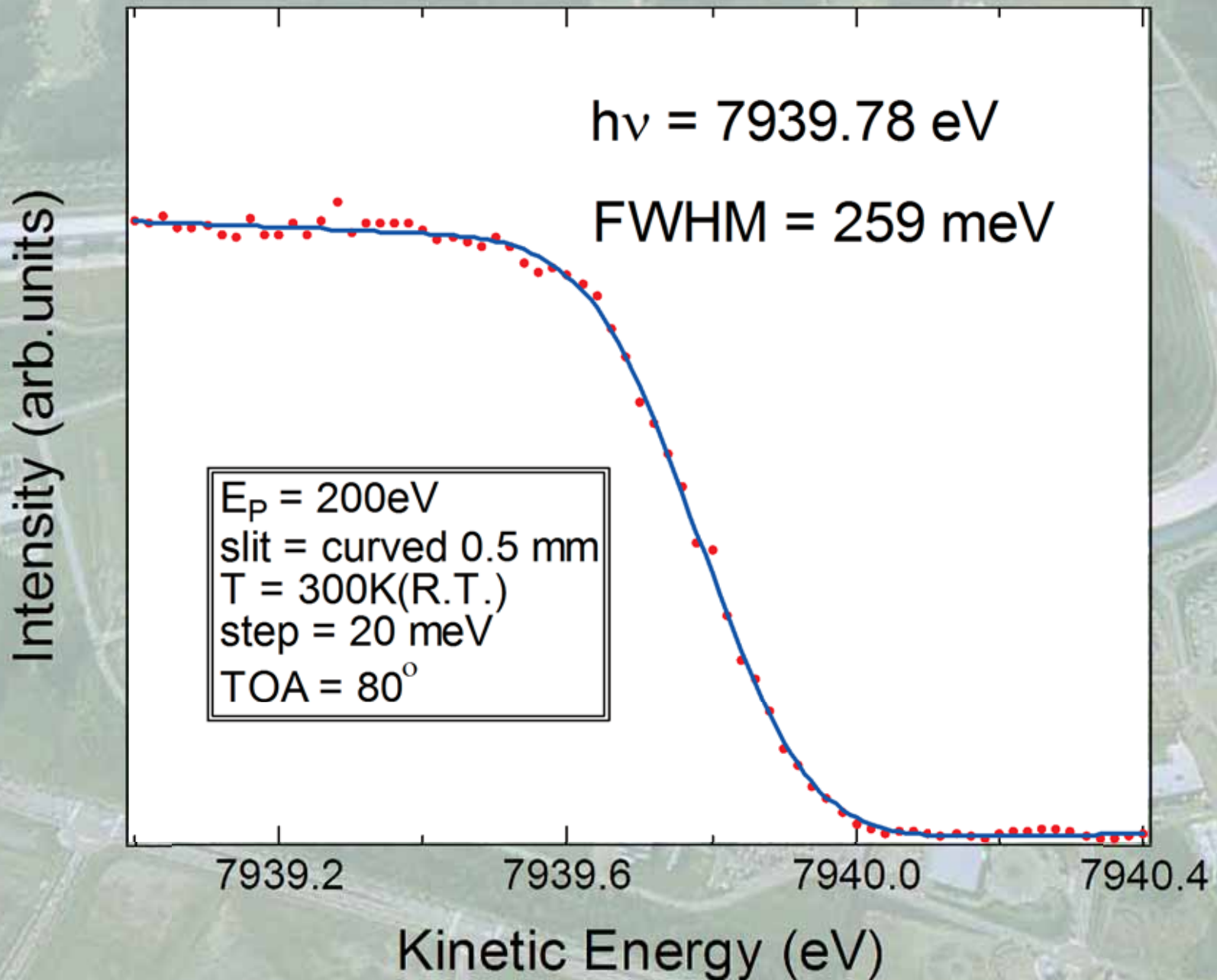
BL46XUの硬X線光電子分光装置の写真



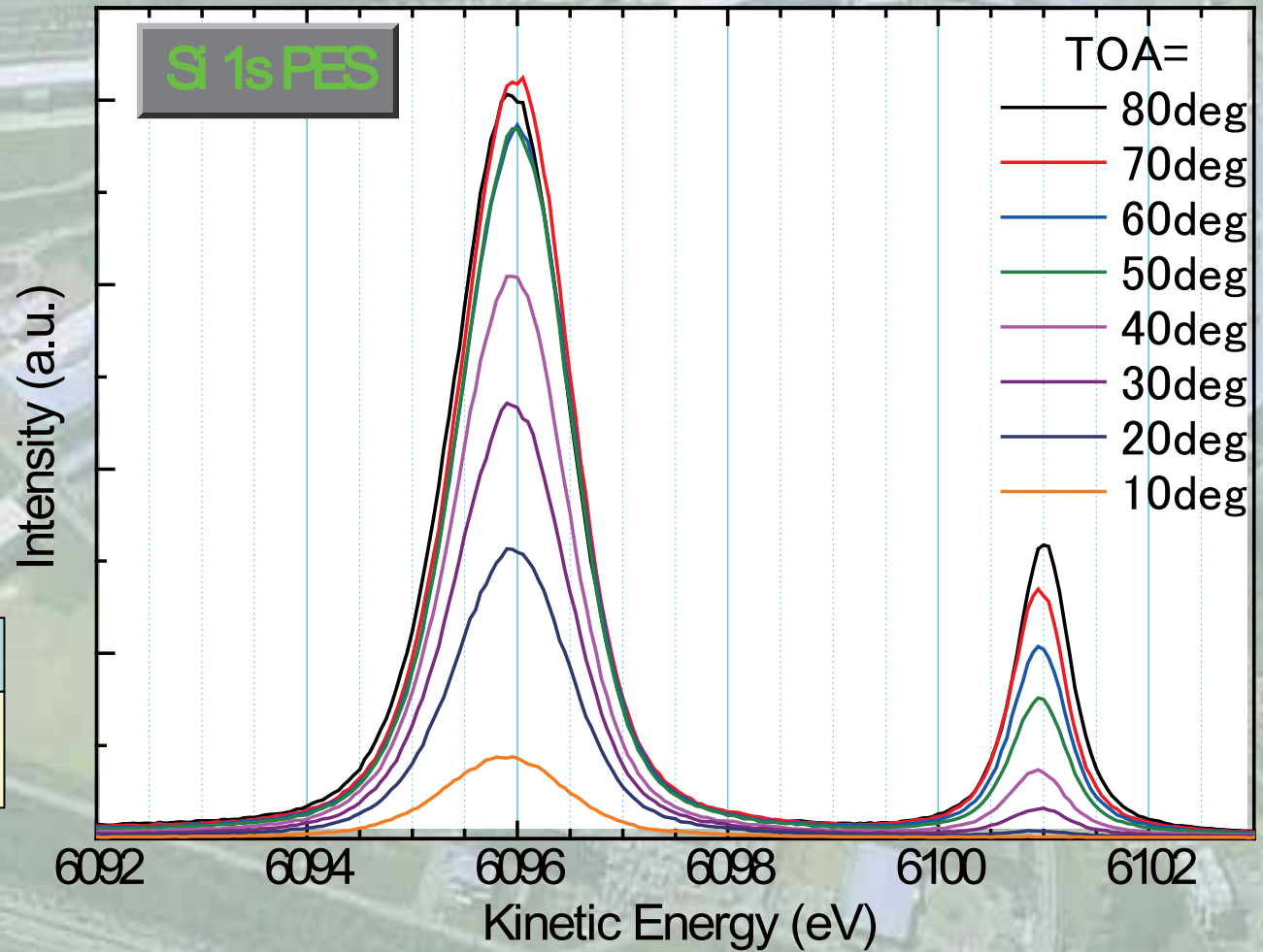
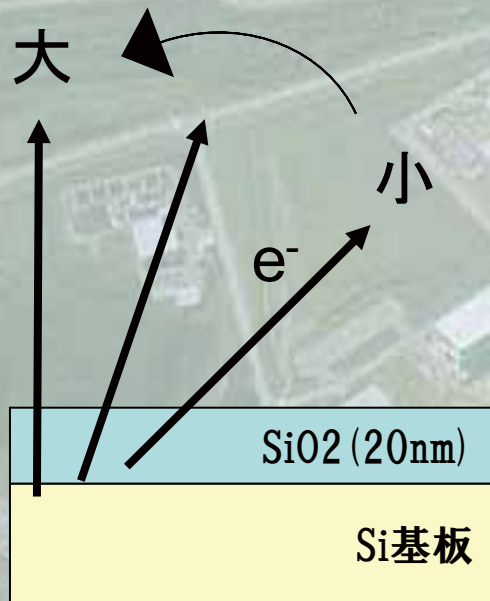
7.94 keVでAu薄膜試料のAu4fを測定した結果



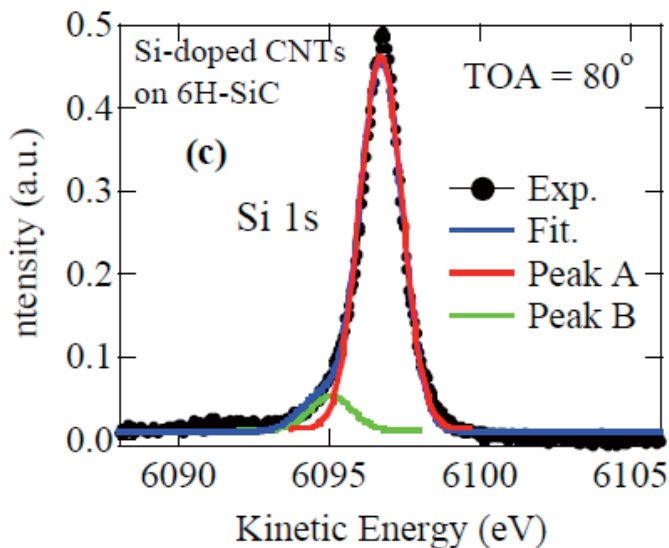
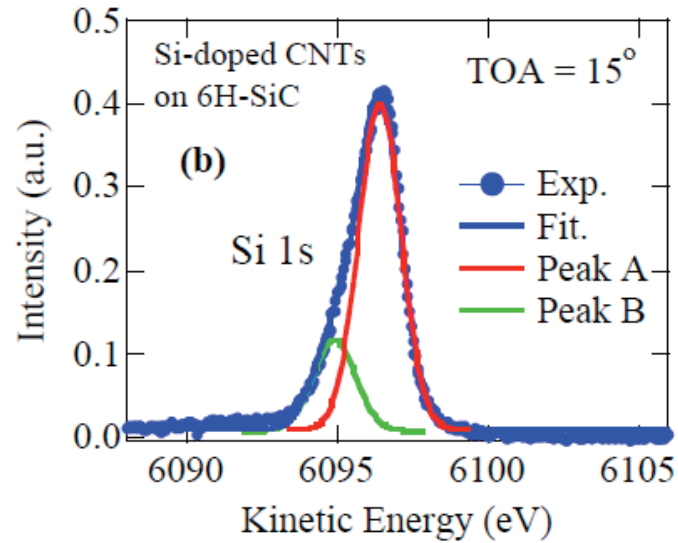
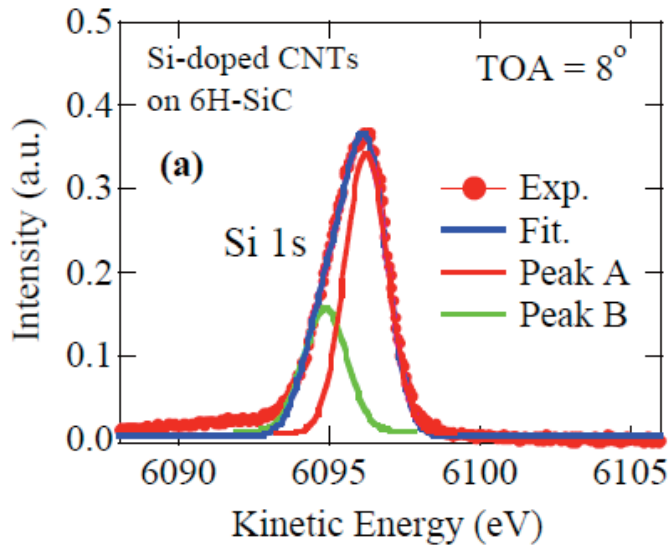
Au薄膜試料のフェルミエッジを評価した結果



Take off Angle(TOA) 依存性の観察例 (SiO₂ 20nm)



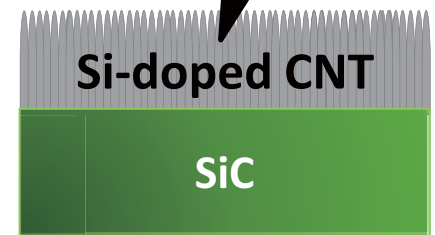
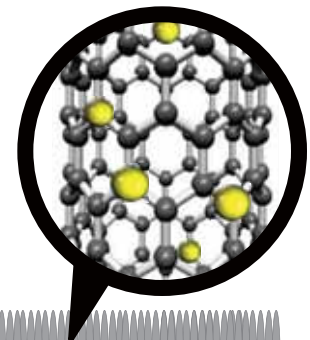
HAXPES results



TOA = 8°	0.4
TOA = 15°	0.28
TOA = 80°	0.09

* peak A = 1

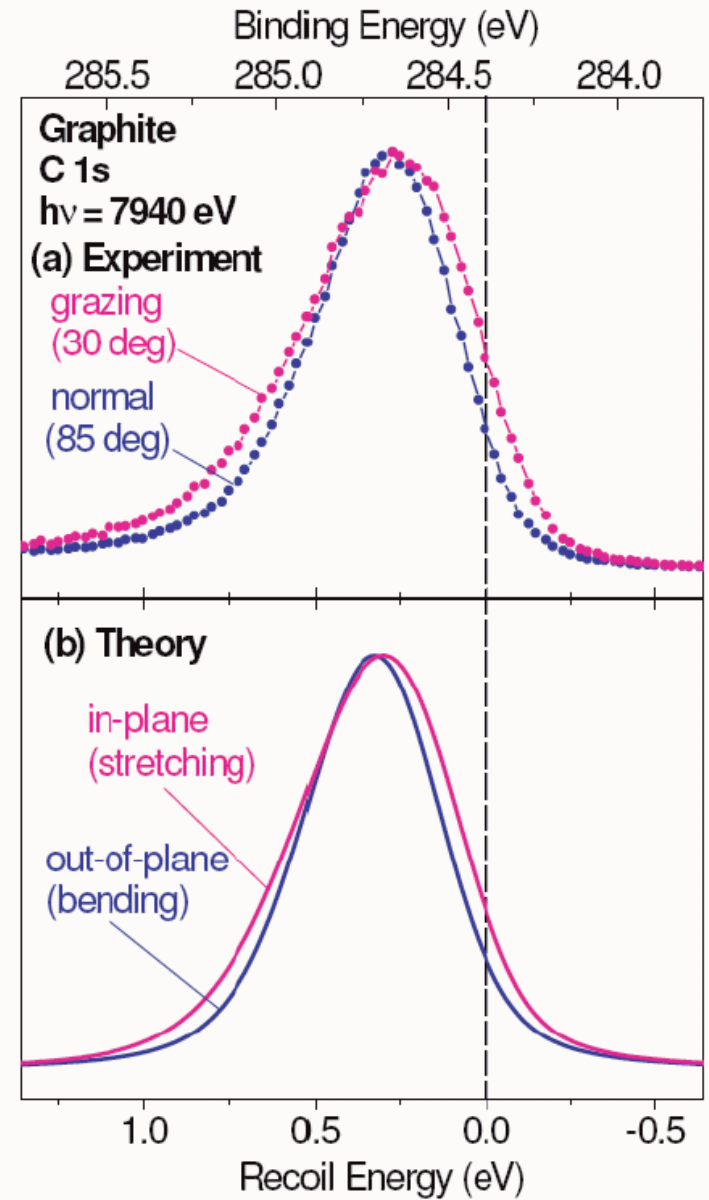
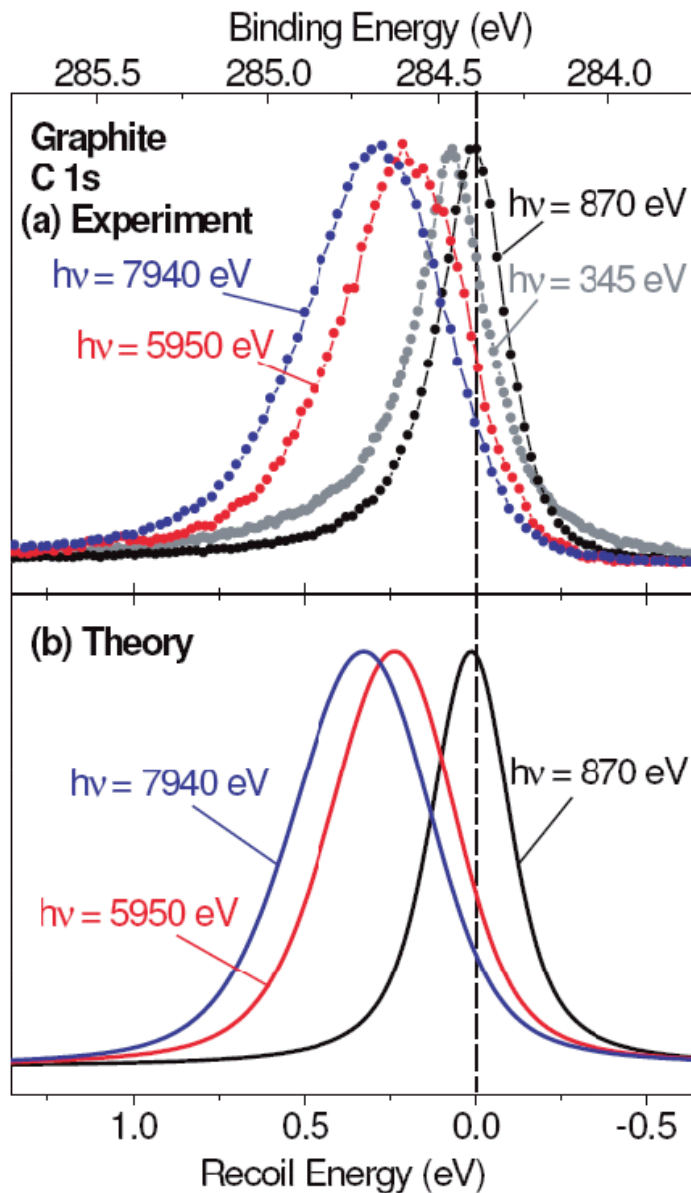
● : Si



HAXPESの今後の展望

- 反跳効果
- バンド構造
- X線MCDの利用
- 光電子回折
- ラボHAXPES
- 高X線光電子顕微鏡

反跳効果(Recoil effect)



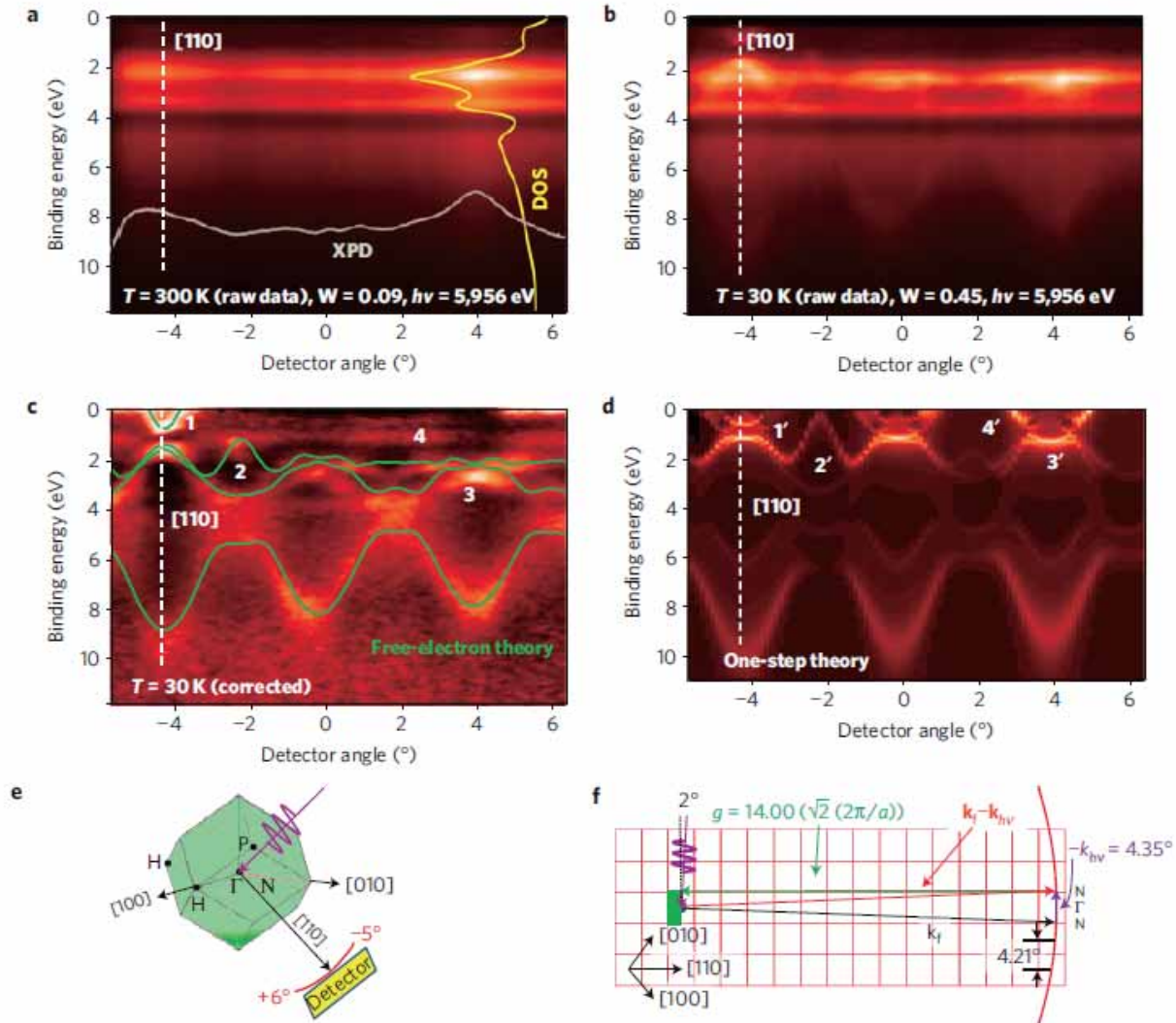
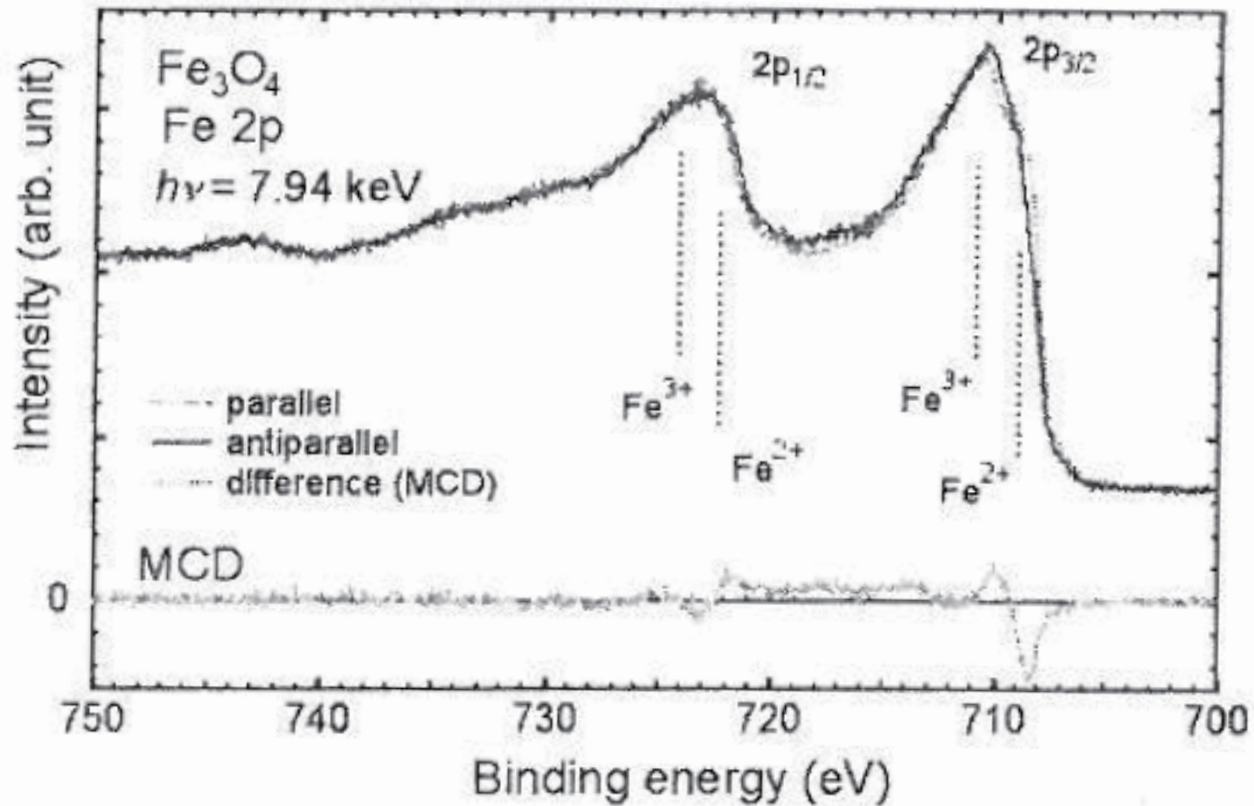


Figure 1 | Hard X-ray angle-resolved photoemission (HARPES) measurements and theory for W(110) at a photon energy of 5,956 eV.

X線MCDの利用



マグネタイト Fe 2p 内殻 MCD-HAXPES

Appl. Phys. Express 3 (2010) 056701

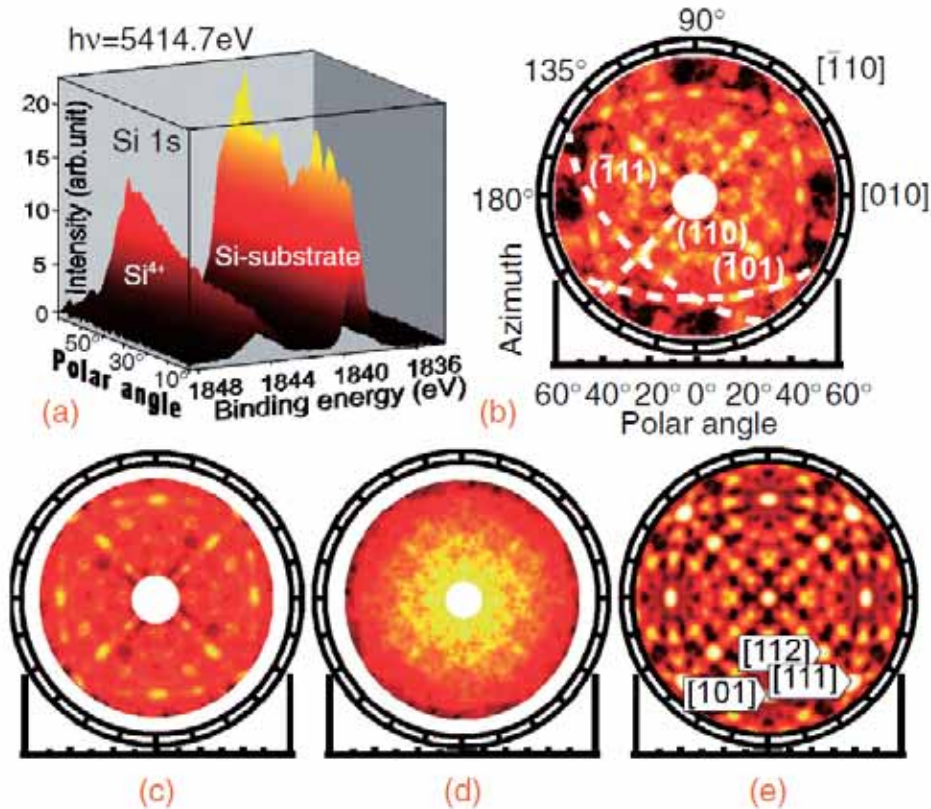


Fig. 2. (a) Si 1s spectra of Si(001) single-crystal covered by a SiO₂ layer recorded at a certain azimuth. (b) HXPD pattern of Si 1s at a kinetic energy of 3569 eV from Si crystal terminated by H, (c) covered by the 4.1- and (d) 7.0-nm-thick SiO₂ layer. The dashed lines in (b) depicts Kikuchi bands along the (110) and (111) plane directions. (e) Simulated pattern by multiple-scattering cluster calculation.

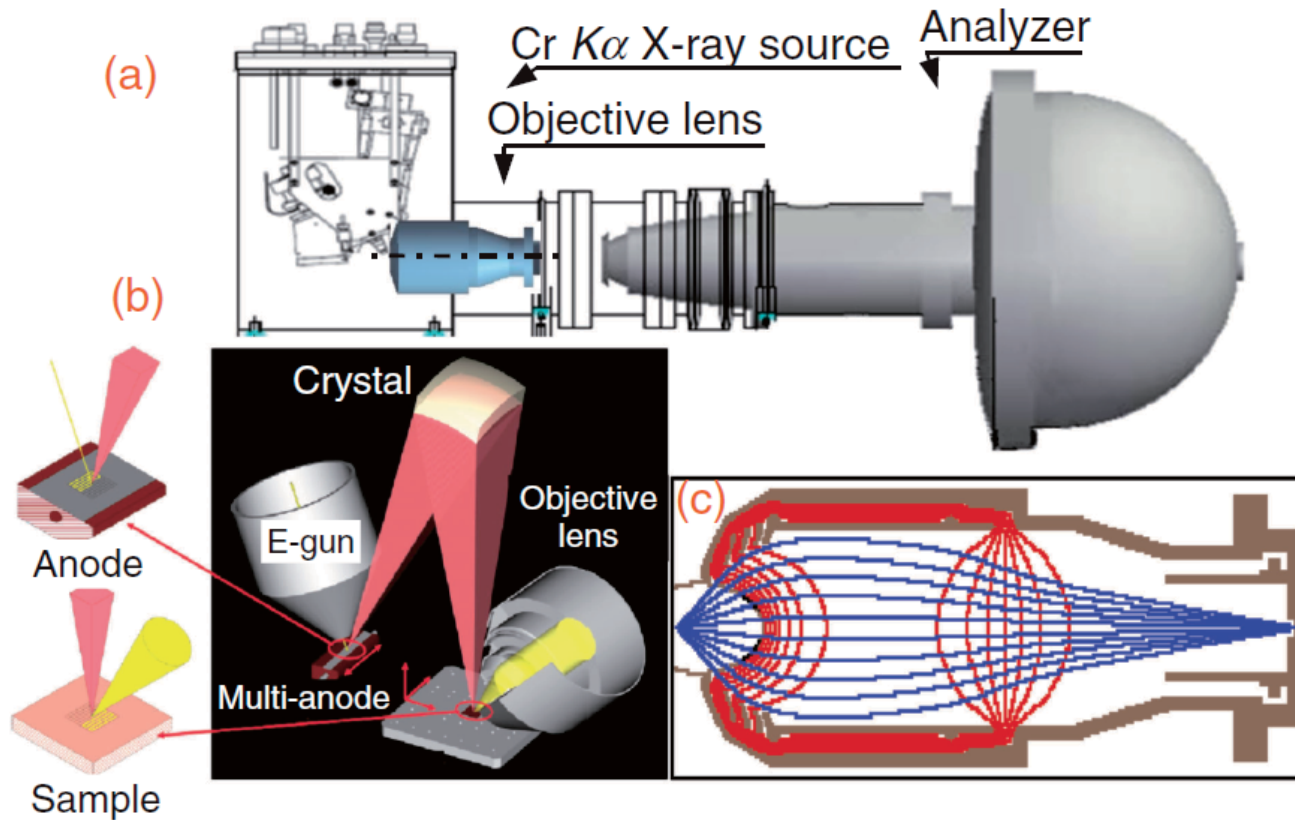
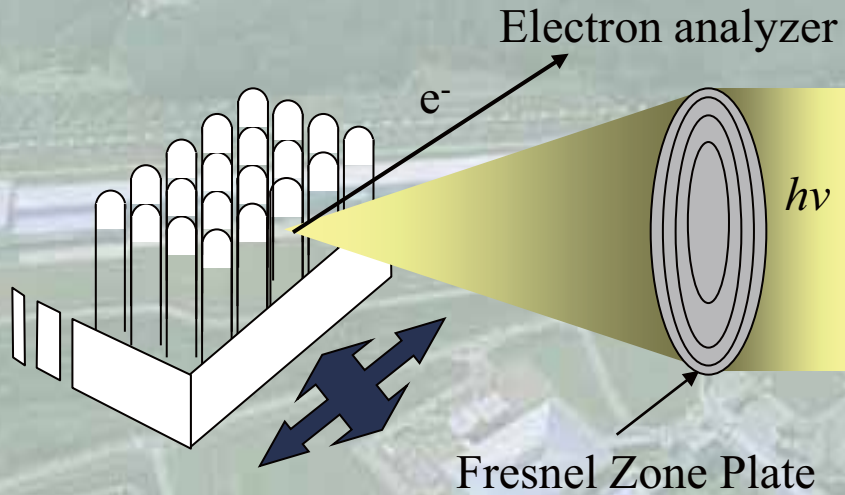


Fig. 1. (a) The set-up of the laboratory HAXPES system with the VG Scienta R4000 10 kV analyzer, (b) the monochromatic and focused Cr $K\alpha$ X-ray source and the wide acceptance angle objective lens. (c) The structure and electron trajectory simulation of the objective lens.

SX-Photoelectron spectromicroscopy



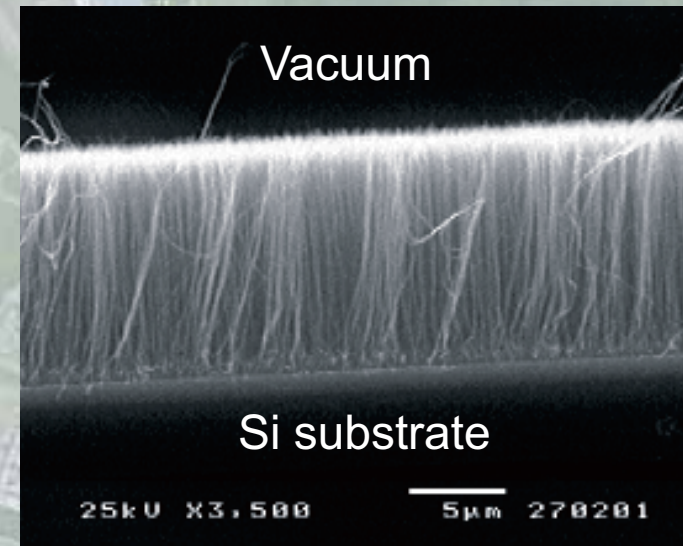
MWNTs:


Aligned perpendicular to Si substrate

Length: $10\ \mu\text{m}$

Diameter: $30\ \text{nm}$

C. Bower et al., APL 77, 830 (2000).



ESCA Microscope at ELETTRA: 

Spatial resolution: $90\ \text{nm}$

$h\nu$: $500\ \text{eV}$

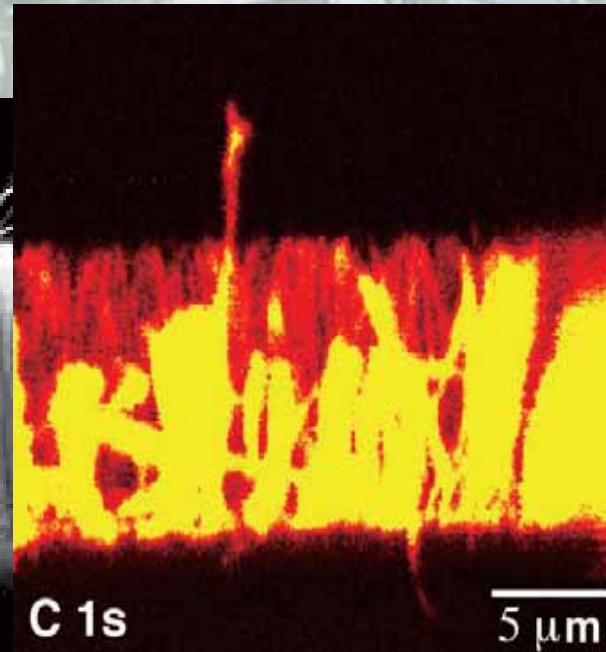
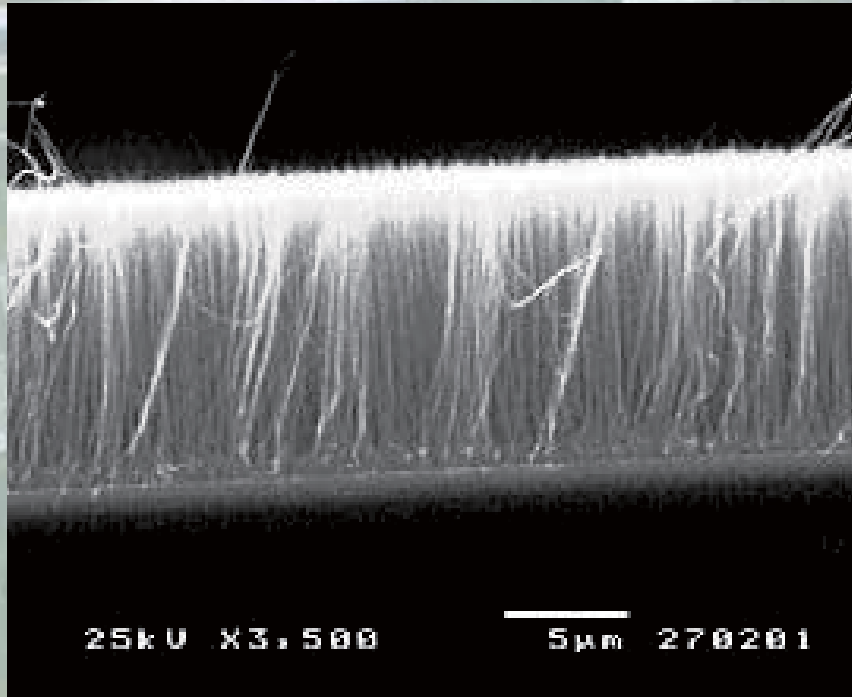
Energy resolution: $300\ \text{meV}$

Vacuum pressure: $1 \times 10^{-10}\ \text{Torr}$

M. Kiskinova et al., Surf. Rev. Lett. 6, 265 (1999).

SEM and C 1s images

SEM image



C 1s image