

硬X線光電子分光法 (HAXPES) の特徴と SPring-8 BL46XUのHAXPESの紹介

公益財団法人 高輝度光科学研究センター(JASRI)
安野 聡

Outline

- 硬X線光電子分光法(HAXPES)の特徴
- SPring-8 BL46XUのHAXPES装置
- 応用事例の紹介
- HAXPESデータベースに関する取り組み
- 課題募集について(産業利用BL)

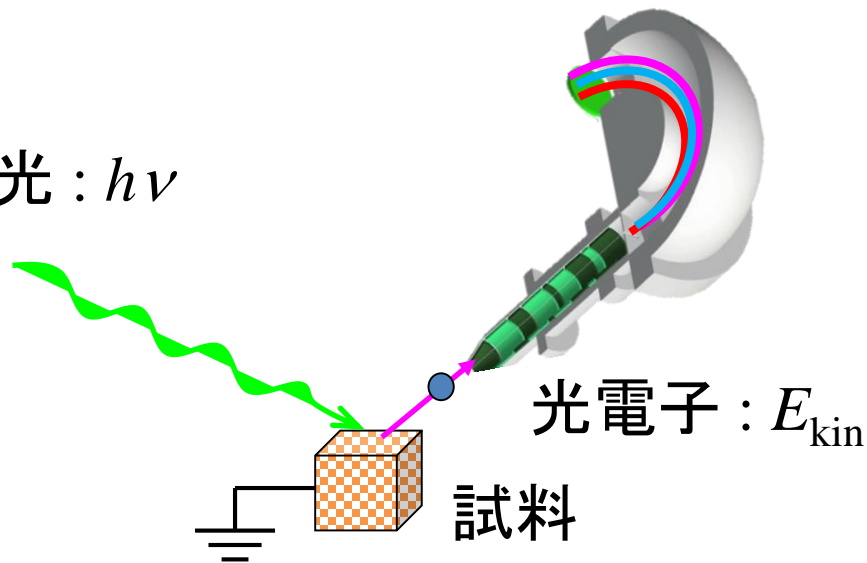


硬X線光電子分光法(HAXPES)の特徴

What is HAXPES ?

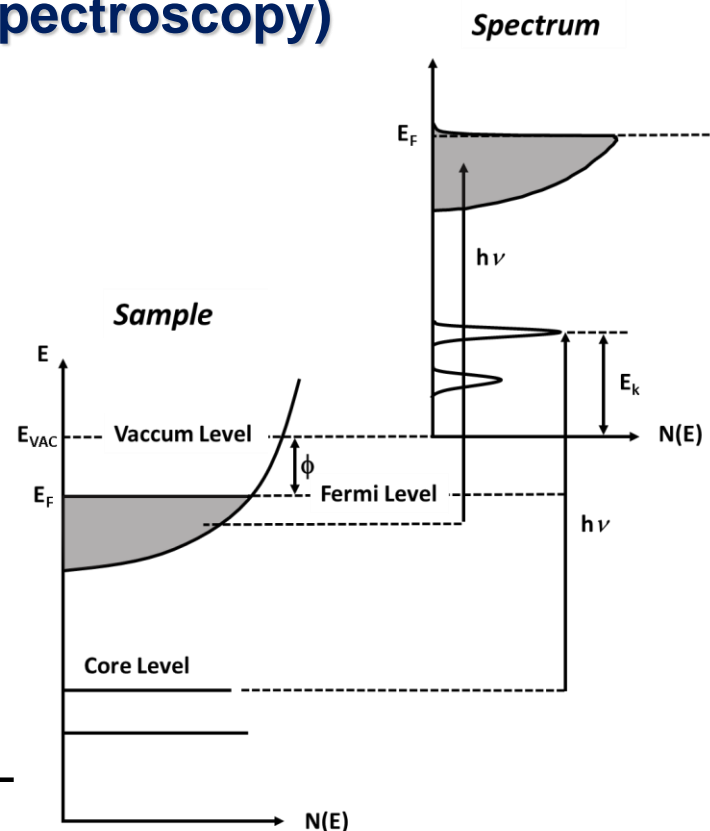
(Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy)

励起光 : $h\nu$



$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B$$

E_B : 電子の束縛エネルギー



従来の光電子分光 (photoemission spectroscopy: PES):

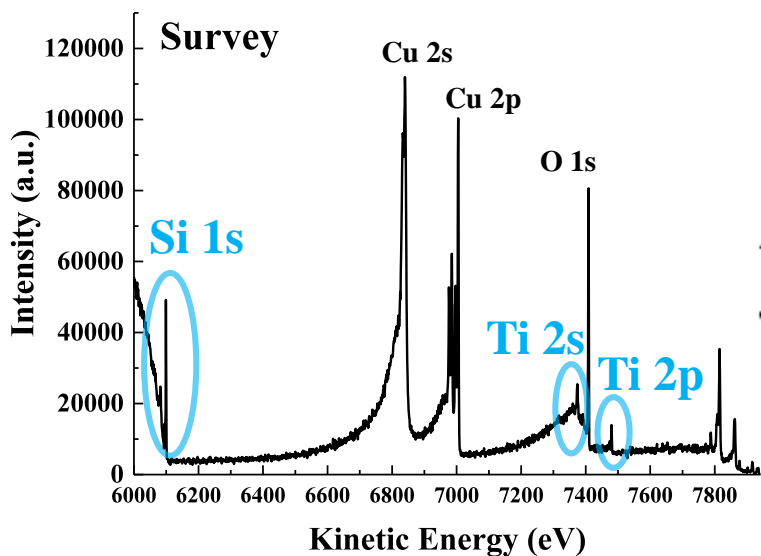
紫外光 ~ 軟X線 (数 eV ~ 1.5 keV)

硬X線光電子分光 (Hard X-ray photoemission spectroscopy: HAXPES):

硬X線 (数 keV ~ 十数 keV)

光電子分光法で得られる情報

定性分析



状態分析

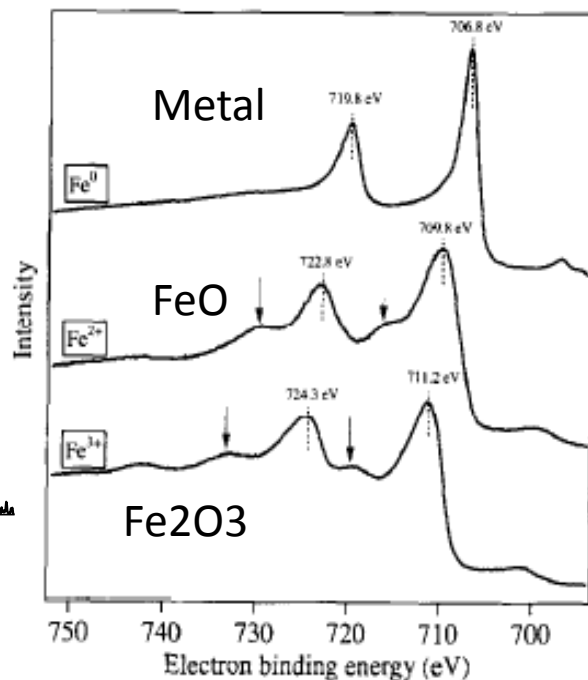
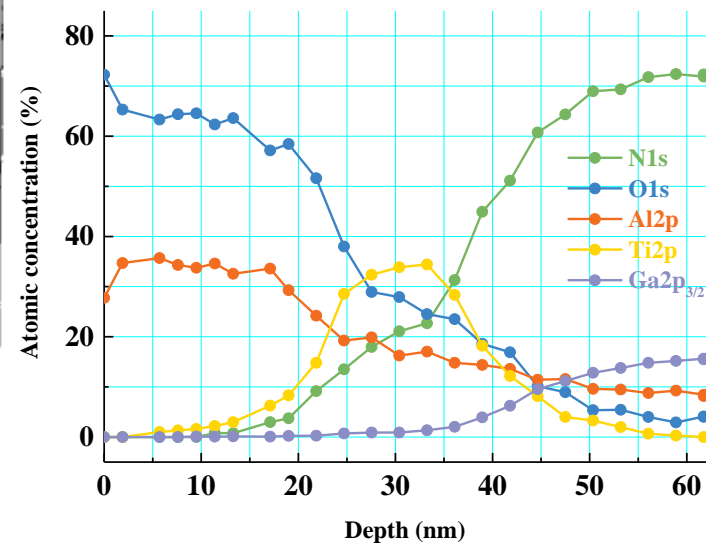


Fig. 1. Fe 2p spectra obtained from the reference samples. Arrows indicate satellite peaks characteristic for Fe²⁺ and Fe³⁺.

Appl. Surf. Sci. 100/101 (1996) 36

定量分析 (デプスプロファイル)



※HAXPESでは相対感度係数等のデータは整備されていない

HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(1): 検出深度が深い

ラボに比べてX線励起エネルギー大
(6~14 keV)

光電子の運動エネルギー大
($\because E_k = h\nu - E_B - \Phi_s$)

試料内における
光電子の非弾性散乱の影響小
非弾性自由行程(IMFP)大

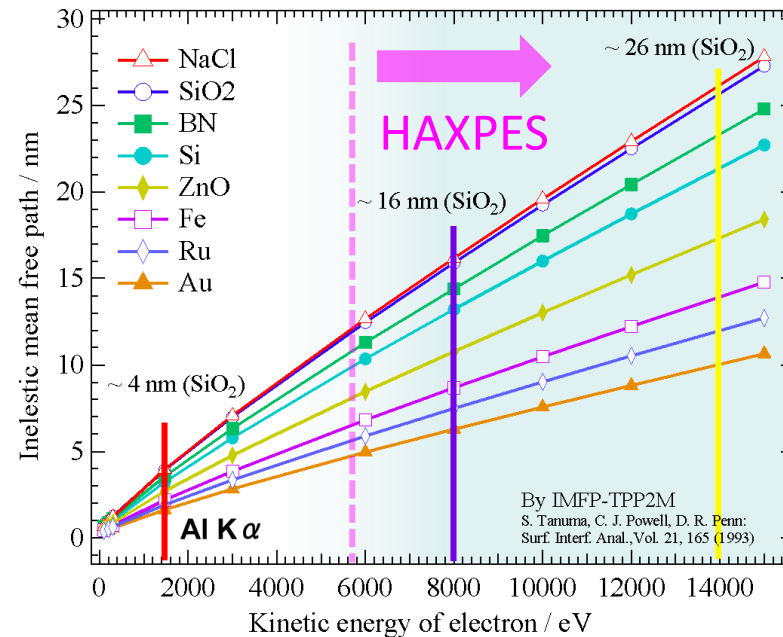
検出深度大(ラボの数倍)

- Bulk sensitive (surface insensitive)
- Low surface/contaminant effects (surface preparation is less important)
- Analysis of buried interfaces
- Depth profiling by TOA dep.

Conventional XPS

Large Probing depth

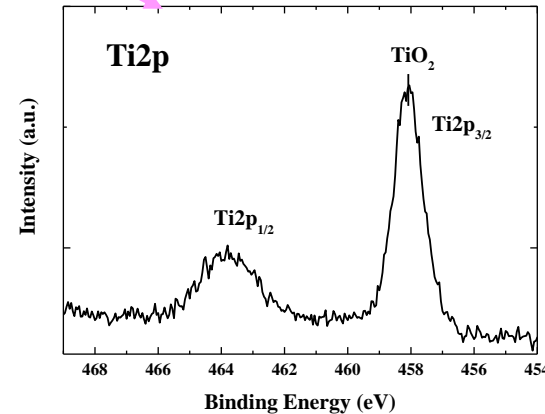
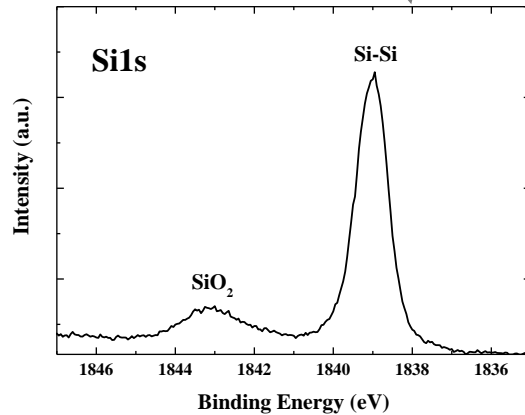
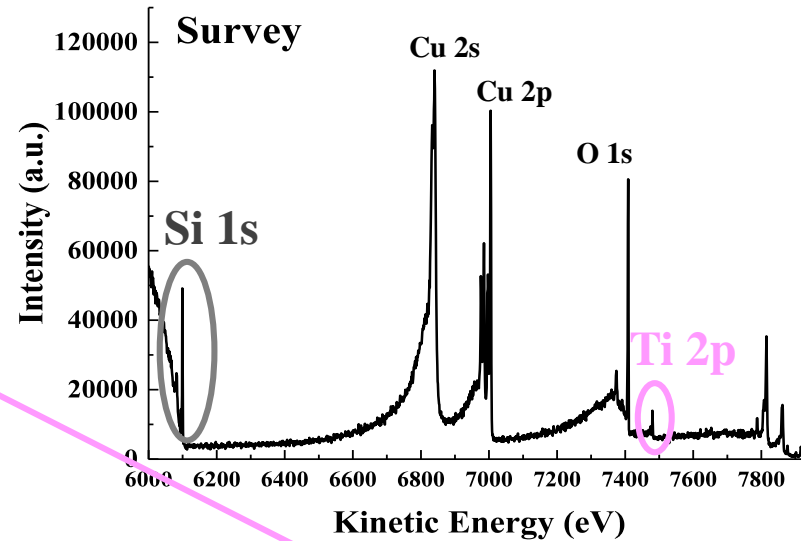
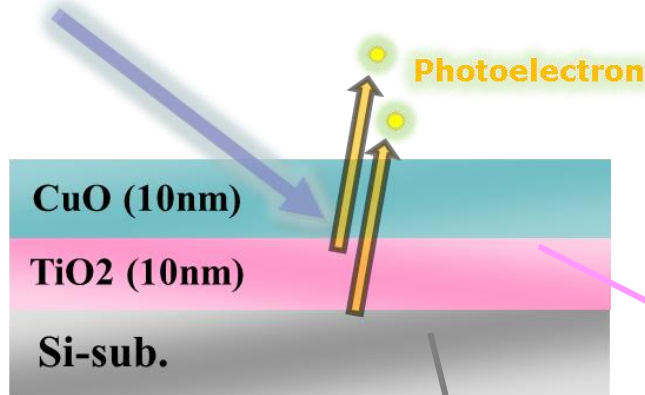
HAXPES



HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(1): 検出深度が深い

$h\nu(7.94\text{keV})$



試料界面(深部)の情報(結合状態)を非破壊で検出できる。

HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(2)：測定可能なピークが多い

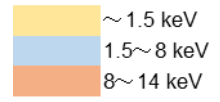
ラボXPS

- 1.5 keV以下ではピークが密集
→他のピークと重畳しやすい
- s軌道以外はピーク分裂で解析困難

HAXPES

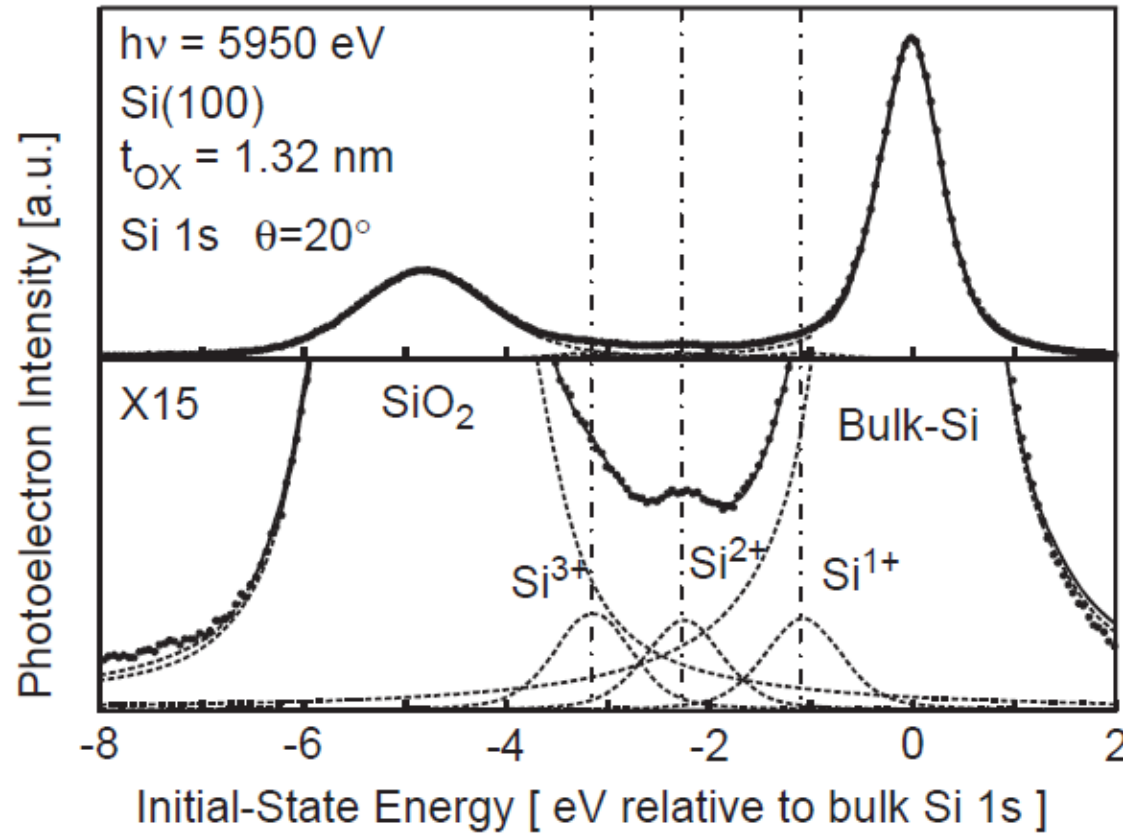
- 共存元素の内殻やオージェ, プラズモンロス等のピークの重畳を回避しやすい
- ピーク分裂がなく解析が容易な深い1s準位が使える (Al 1s: 1.65 keV, Si 1s: 1.84 keV)

Element	1s	2s	2p1/2	2p3/2	3s	3p1/2
1 H	14					
2 He	25					
3 Li	55					
4 Be	112					
5 B	188					
6 C	284					
7 N	410	37				
8 O	543	42				
9 F	697					
10 Ne	870	49	22	22		
11 Na	1071	64	31	31		
12 Mg	1303	89	50	50		
13 Al	1560	118	73	73		
14 Si	1839	150	100	99		
15 P	2146	189	136	135		
16 S	2472	231	164	163		
17 Cl	2822	270	202	200		
18 Ar	3206	326	251	248	29	16
19 K	3608	379	297	295	35	18
20 Ca	4039	438	350	346	44	25
21 Sc	4492	498	404	399	51	28
22 Ti	4966	561	460	454	59	33
23 V	5465	627	520	512	66	37
24 Cr	5989	696	584	574	74	42
25 Mn	6539	769	650	639	82	47
26 Fe	7112	845	720	707	91	53
27 Co	7709	925	793	778	101	59
28 Ni	8333	1009	870	853	111	68
29 Cu	8979	1097	952	933	123	77
30 Zn	9659	1196	1045	1022	140	91
31 Ga	10367	1299	1143	1116	160	104
32 Ge	11103	1415	1248	1217	180	125
33 As	11867	1527	1359	1324	205	146
34 Se	12658	1652	1474	1434	230	167
35 Br	13474	1782	1596	1550	257	189
36 Kr	14326	1921	1731	1678	293	222



HAXPESの特徴

HAXPESのメリット(2)：測定可能なピークが多い



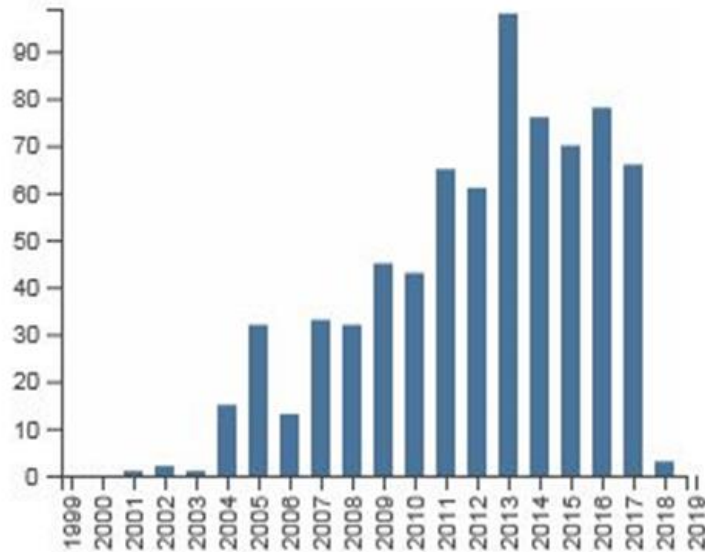
K. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 547 (2005) 98

Spin-orbit splitting によるピークの分裂がない準位を選択することで、解析が比較的容易になる場合がある。

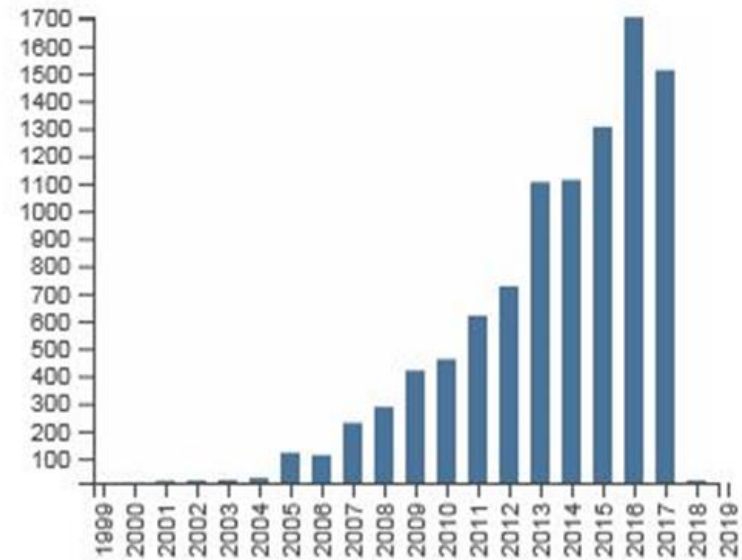
HAXPESの特徴

近年の動向

毎年の出版項目数



年代別被引用数



HAXPESに関連した論文出版数、引用数は年々増加している。
分析手法としてHAXPESの認知度は高まってきている。

Web of science(<https://apps.webofknowledge.com/>)

検索keyword HAXPES or hard x-ray photoelectron など

HAXPES Beamlines in the world

SPring-8

- BL09XU (Res. & Util. Div., JASRI)
- BL12XU (NSRRC, Taiwan)
- BL15XU (NIMS)
- BL16XU (SUNBEAM)
- BL19LXU, BL29XU (RIKEN)
- BL24XU (Hyogo prefecture)
- BL28XU (Kyoto Univ.)
- BL36XU (Univ. Electro-Commun.)
- BL46XU (Industrial Div., JASRI)
- BL47XU (Res. & Util. Div., JASRI)

NSLS-II

- X24A (NIST)

ALS

- 9.3.1 (Tender X-Ray Spectroscopy)

APS

- Sector 5-IDC

ESRF

- ID16
- ID32
- BM25 SpLine

BESSY

- KMC-1

DESY

- BW2

Soleil

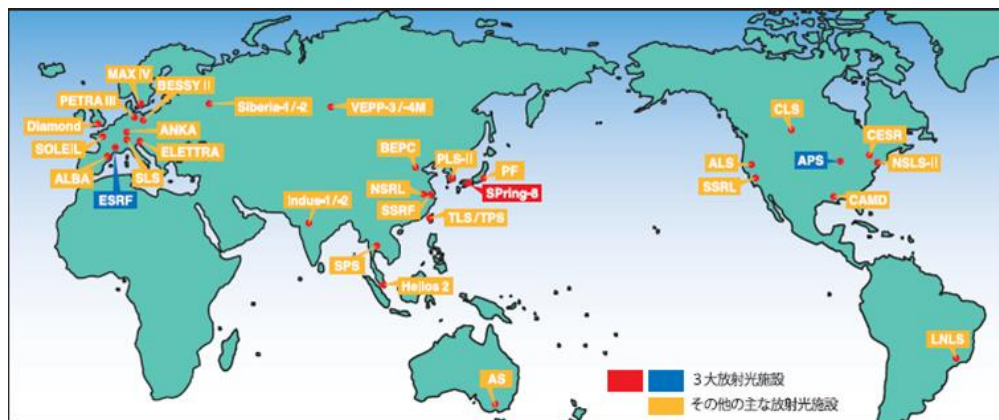
- Galaxies

Diamond

- I09

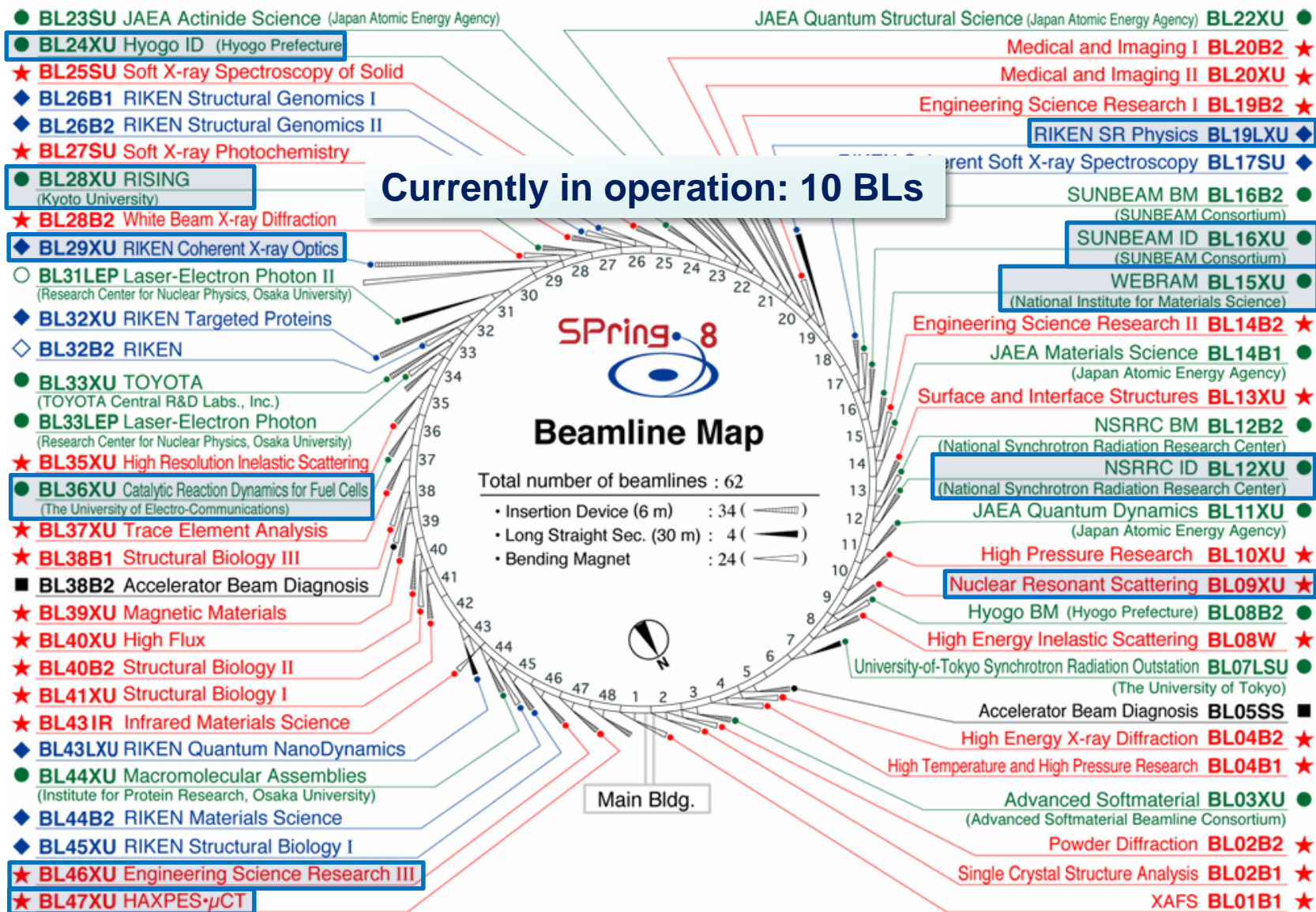
各国の放射光施設でHAXPESが稼働している。

日本(SPring-8)は特に研究が盛ん。



(<http://www.mext.go.jp>)

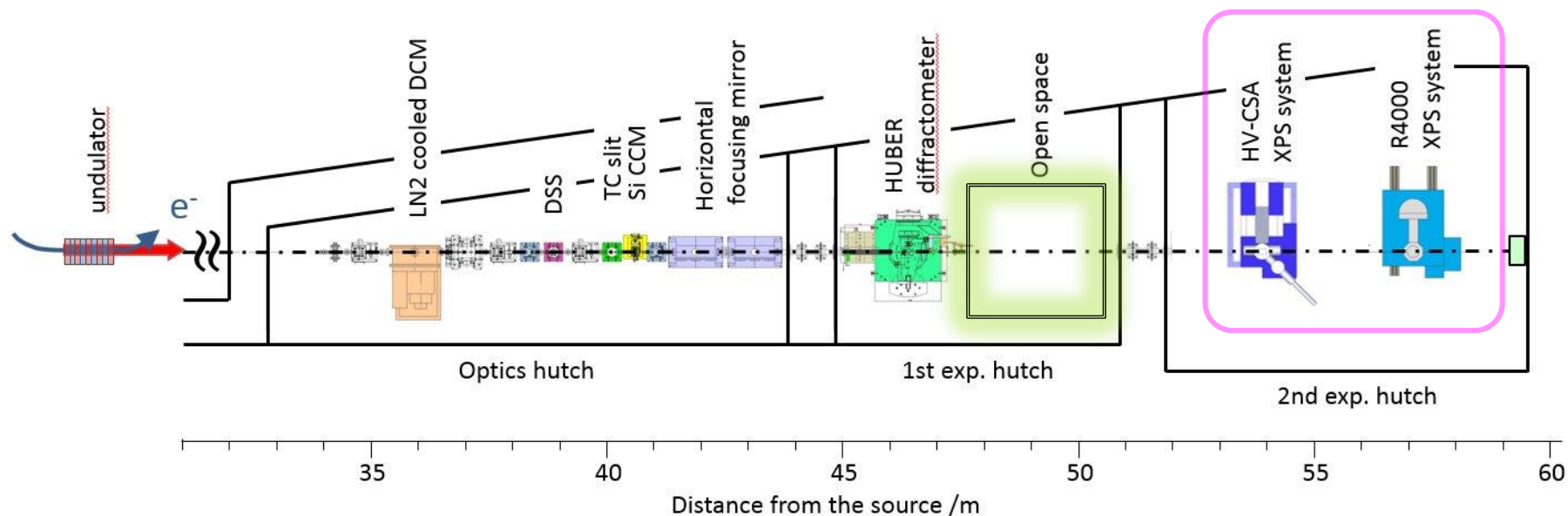
HAXPES Beamlines at SPring-8



A large, stylized gear graphic is positioned on the left side of the slide. The gear is composed of several segments, with the leftmost part being a solid blue color and the rest fading into a light blue gradient. The gear is oriented vertically, with its teeth pointing outwards.

SPring-8 BL46XUのHAXPES装置

Beamline structure of BL46XU



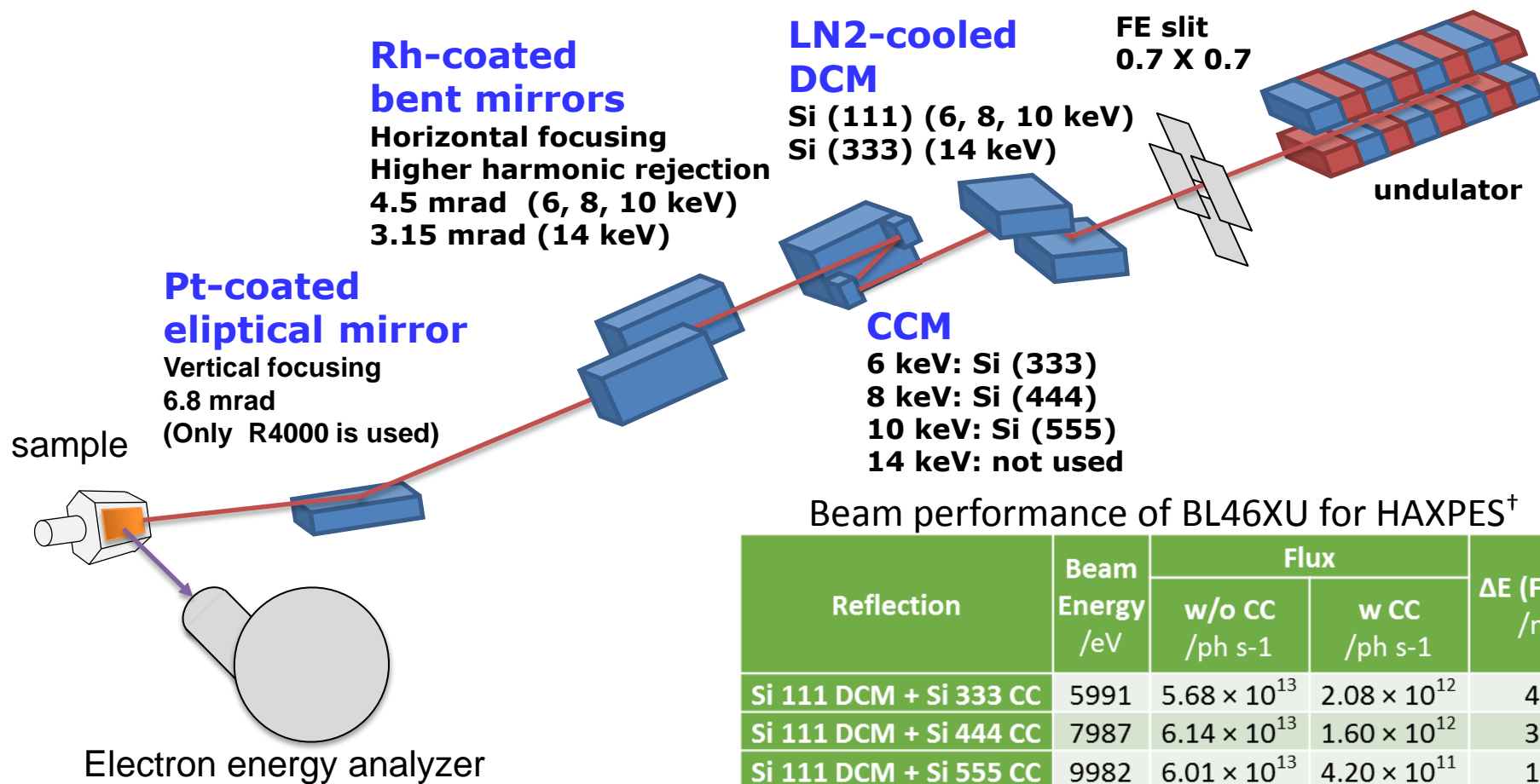
ID specifications

Type	SP8 standard in-vacuum undulator
Period length	32 mm
Number of Period	140
Minimum gap	9.6mm
Maximum gap	50mm

Beamline specification

Monochromator	liquid-N2 cooled DCM Si 111
Mirrors	Rhodium coating horizontal focusing
Photon energy range	6 - 35 keV
Flux at 12KeV	$\sim 10^{13}$ ph/s
Energy resolution $\Delta E/E$	10^{-4}
Beam size at 1 st hutch	0.5mm(V) \times 0.2mm(H)

X-ray Optics for HAXPES

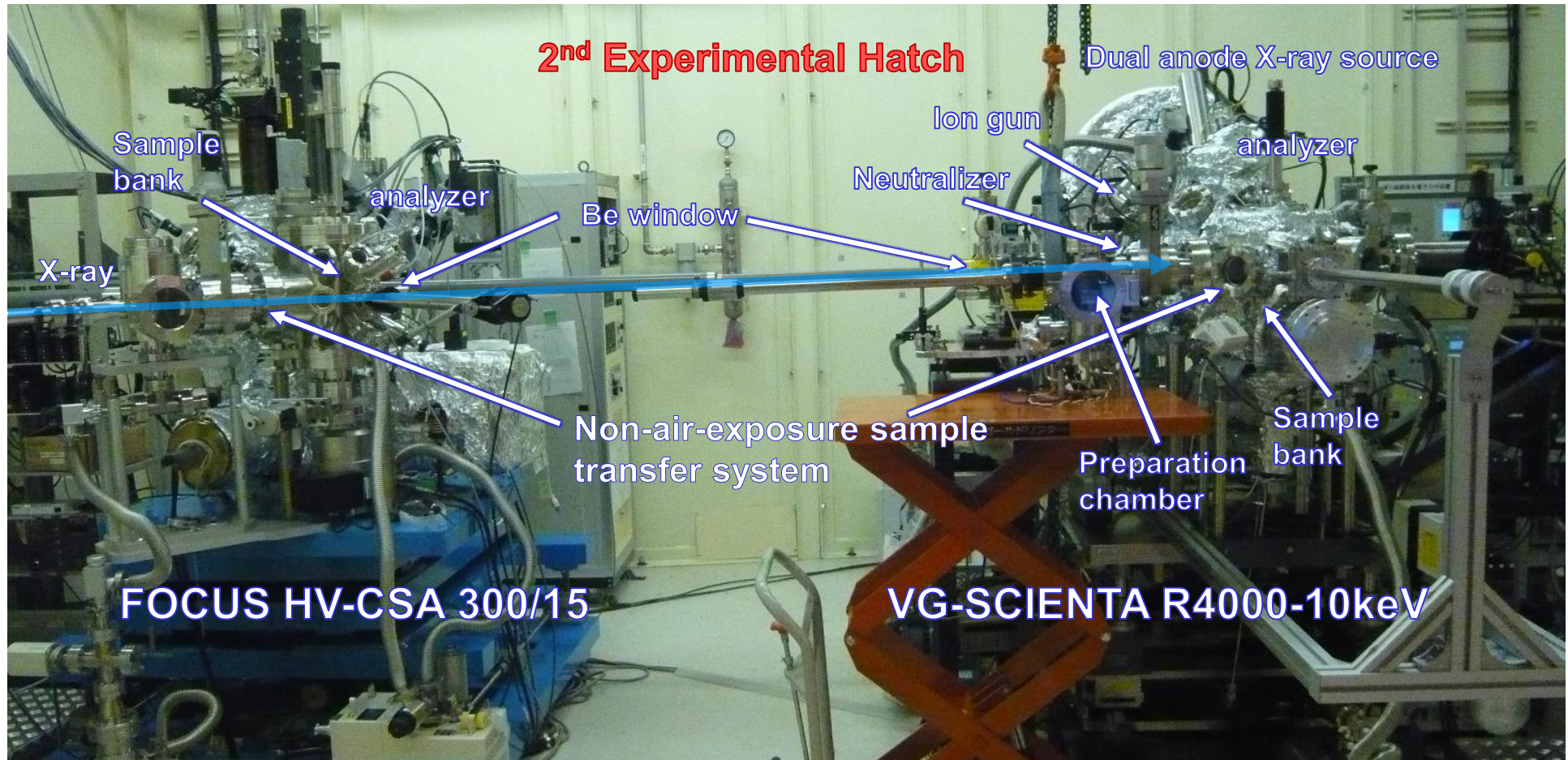


Beam performance of BL46XU for HAXPES[†]

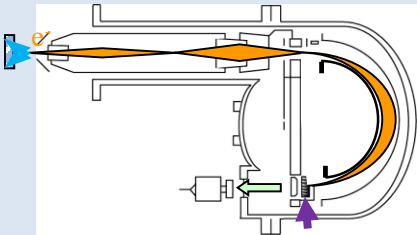
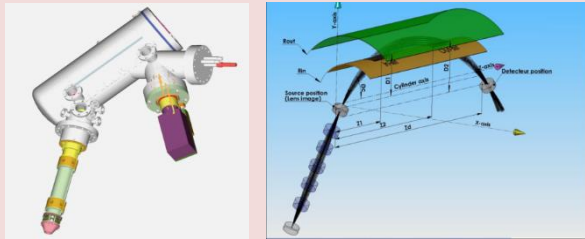
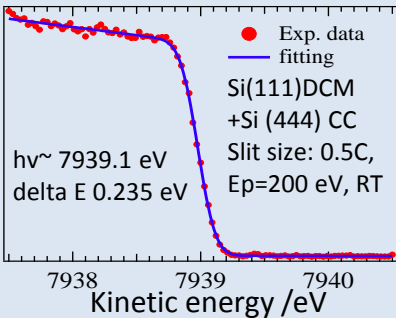
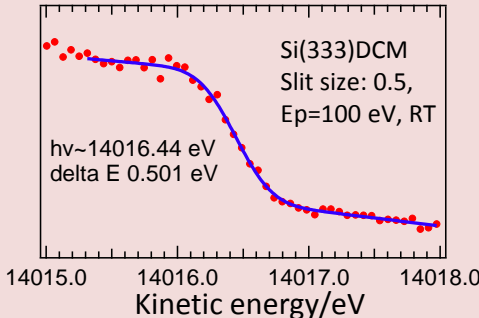
Reflection	Beam Energy /eV	Flux		ΔE (FWHM) /meV
		w/o CC /ph s ⁻¹	w CC /ph s ⁻¹	
Si 111 DCM + Si 333 CC	5991	5.68×10^{13}	2.08×10^{12}	45.2
Si 111 DCM + Si 444 CC	7987	6.14×10^{13}	1.60×10^{12}	36.1
Si 111 DCM + Si 555 CC	9982	6.01×10^{13}	4.20×10^{11}	18.8
Si 111 DCM + Si 777 CC	13973	4.20×10^{13}	6.49×10^{10}	19.0
Si 333 DCM	13973	2.61×10^{12}	--	296

[†]Simulated by S. Goto, JASRI/SPring-8

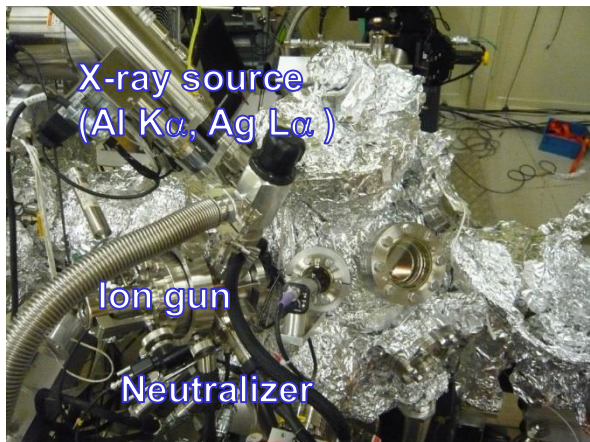
HAXPES in BL46XU of SPring-8



R4000 vs. HV-CSA 300/15

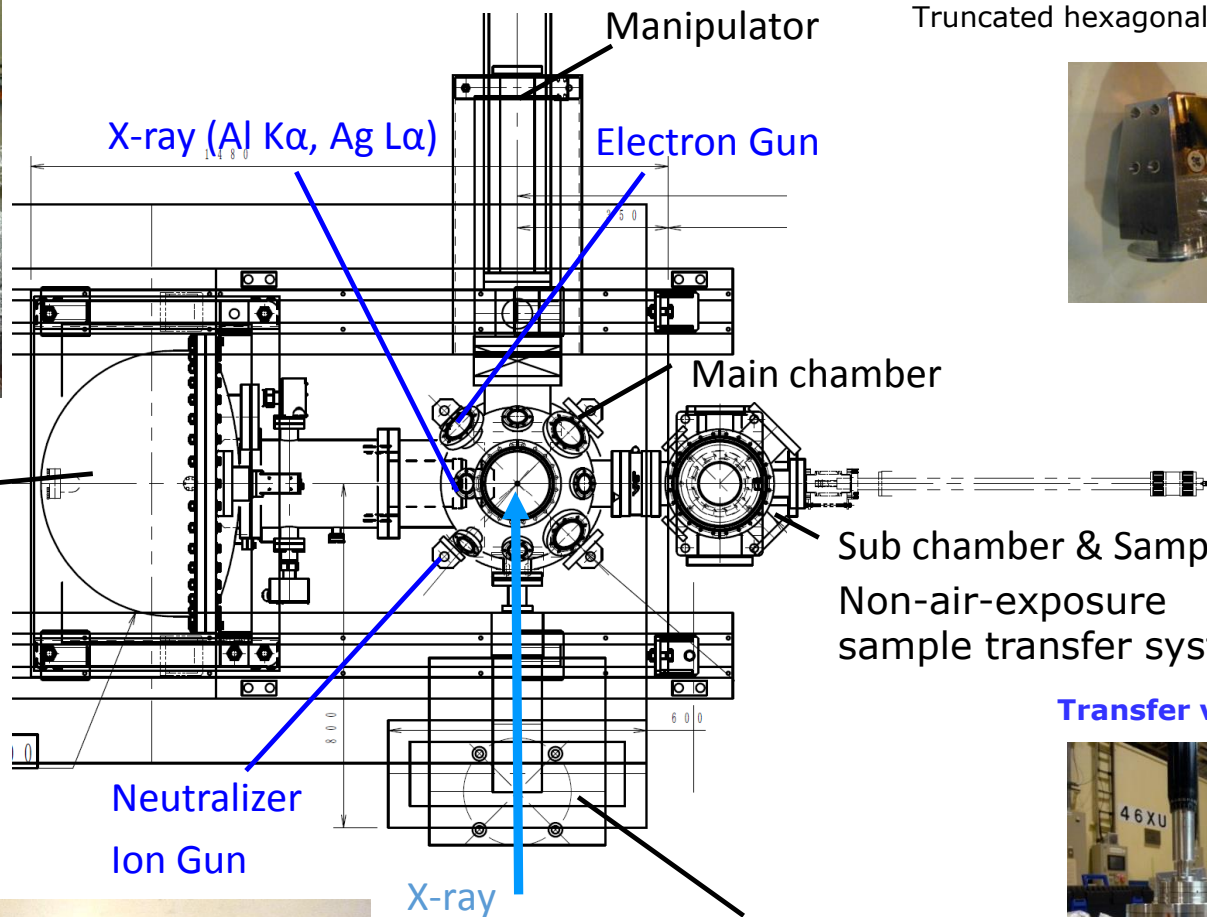
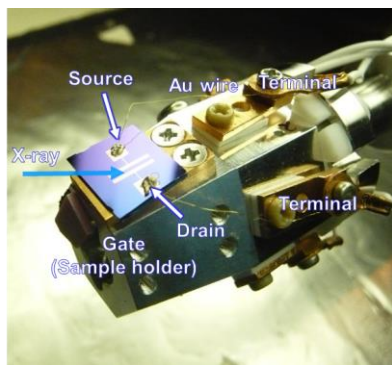
	VG Scienta R4000	Focus HV-CSA 300/15
type	Hemispherical 	Cylindrical sector 
KE	≤ 10 keV (normally operated at 8 keV)	≤ 15 keV
energy resolution	high 	medium 
efficiency	high	medium
stability	Very stable at normal condition (8 keV)	Stable but sometimes discharges at ≥ 12 keV
others	Auto-meas. system with GUI. Peripheral devices	Blanking electrode for time-resolved exp.

R4000 HAXPES system



R4000 analyzer
(Hemispherical)

Sample holder for bias applied



Sample holder

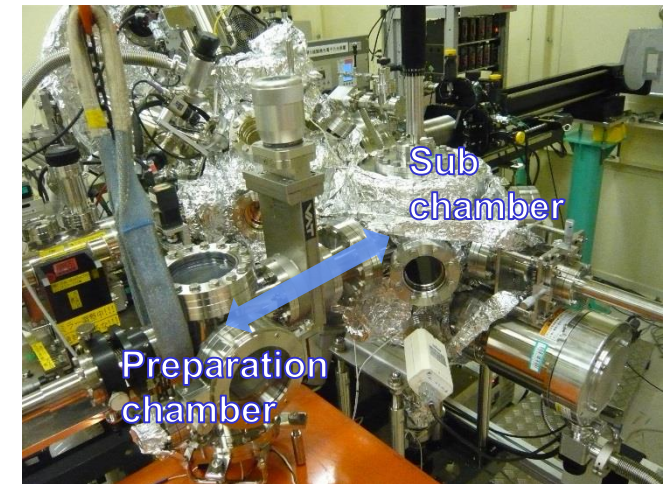
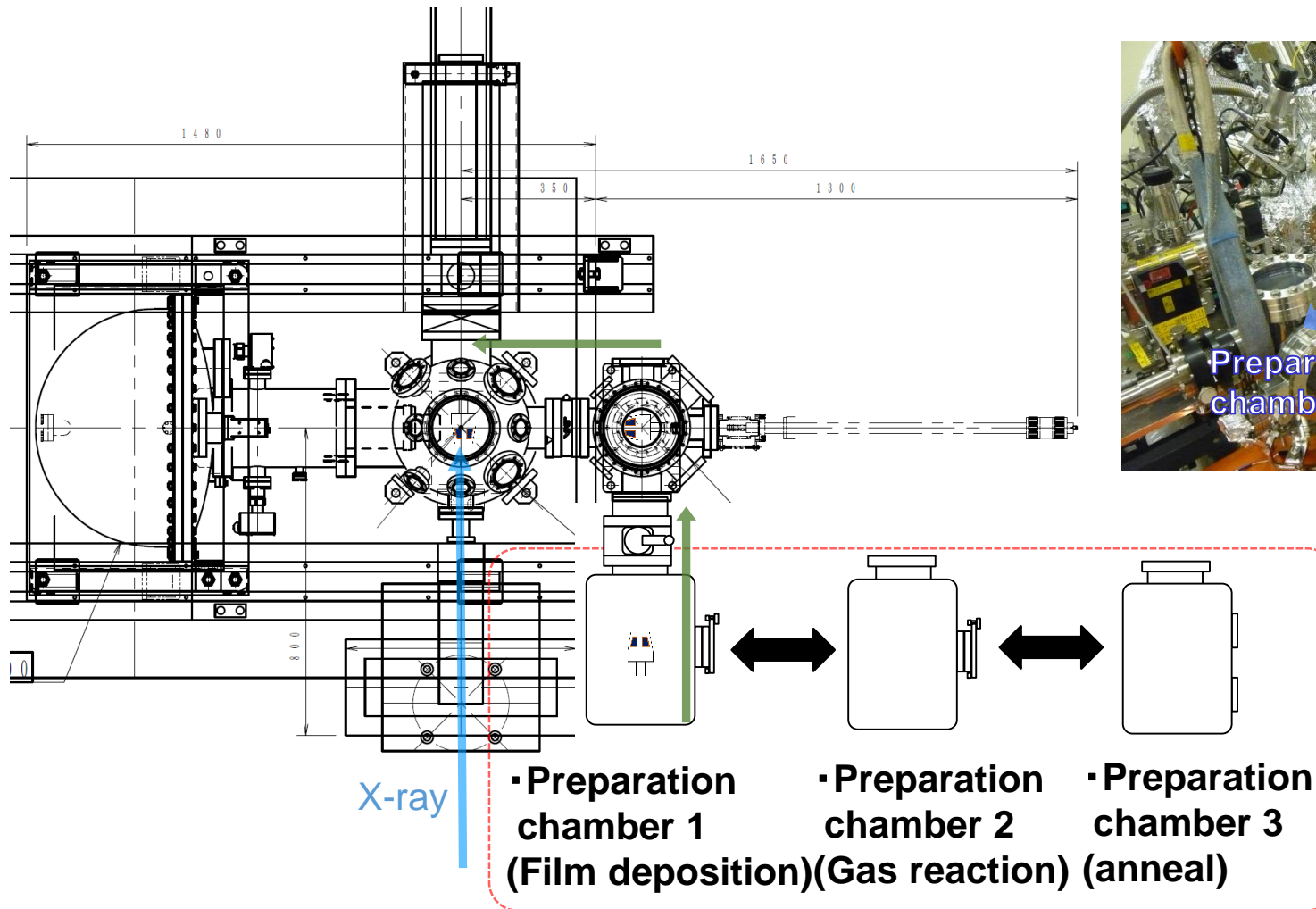
Truncated hexagonal pyramid type



Transfer vessel



Preparation Chamber機構



前処理(成膜、高温熱処理)⇒HAXPES測定が大気非暴露で対応可能



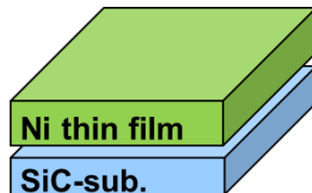
応用事例の紹介

Metal/SiC界面反応層の分析

BL46XU Exp. 1st hatch(2D-XRD)とHAXPESの組み合わせ

2D-XRD

4H-SiC-sub.(n-type)
・ Buffered hydrogen fluoride (BHF)
Solution treatment



Deposition of Ni films
by DC sputtering
・ Target: Ni
・ Sputter gas: Ar
・ Film thickness: 20 nm

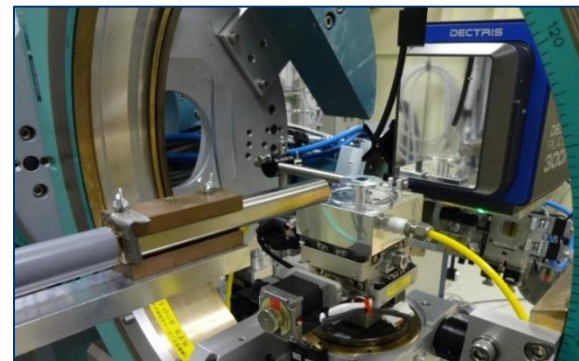


Anneal treatment
・ 200~1000°C、1 min、 1×10^{-3} Pa

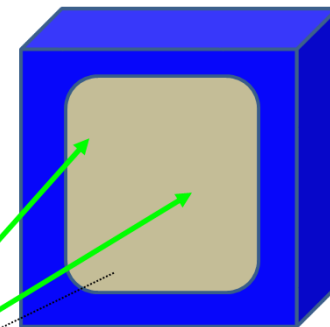


HAXPES
Ni/SiC界面の
化学結合状態評価

2D-XRD
Ni及びNiシリサイド薄膜
の配向性、結晶の評価



PILATUS 300K

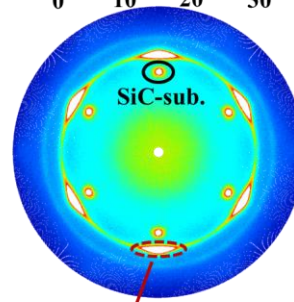
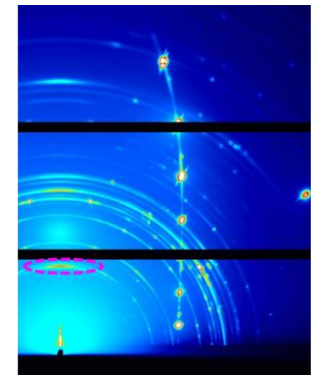
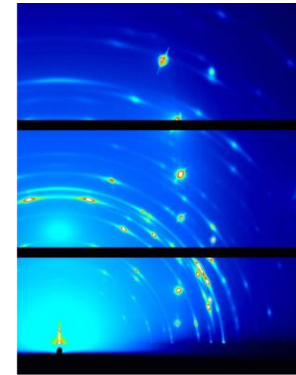
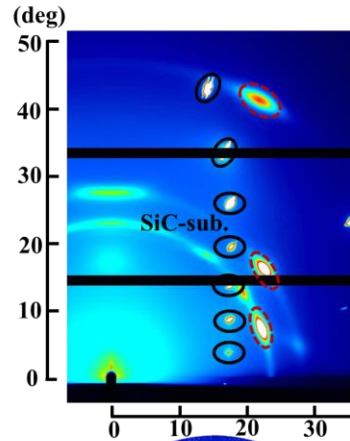
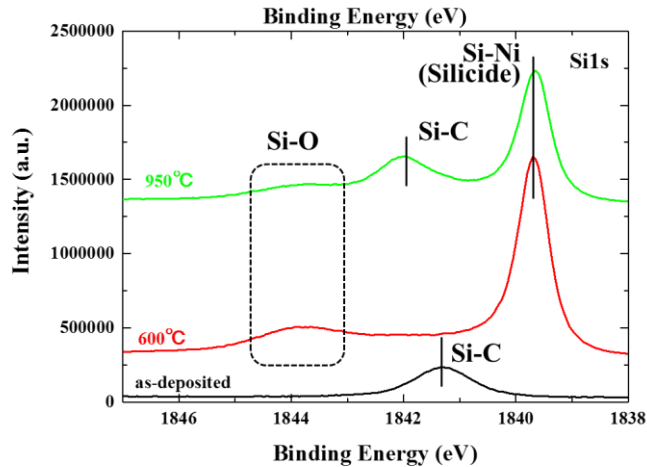
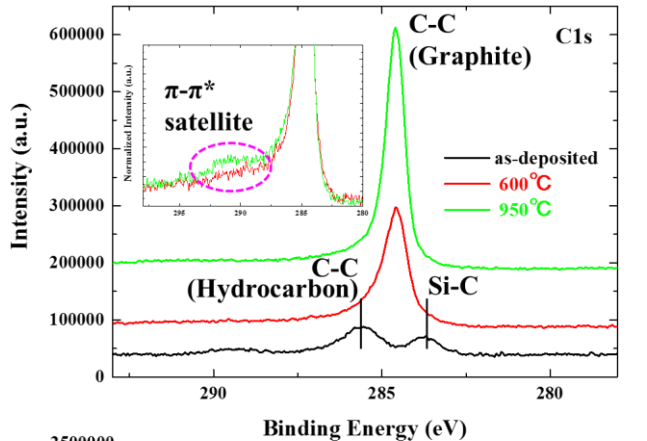


sample

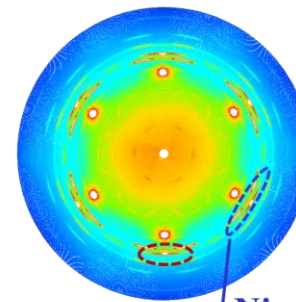
X-ray

$h\nu$: 12.398 KeV
HUBER multi-axis diffractometer
Analyzer: 2D detector (PILATUS 300K)
Camera length: 85.0 mm
Incident angle: 1°
Exposure time: 0.5 sec
Rotation speed : $0.4^\circ/1$ sec
Rotation range: $0-360^\circ$
Number of frames: 1800

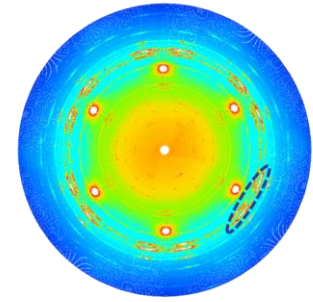
Metal/SiC界面反応層の分析



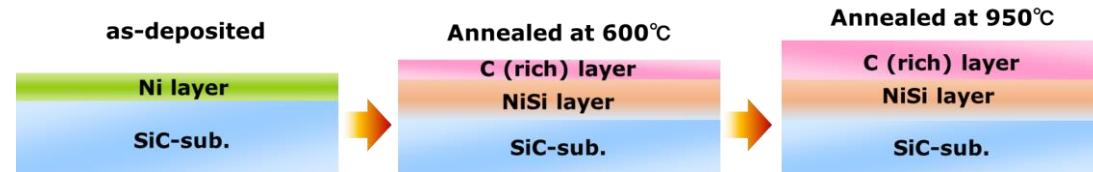
Ni metal



Ni silicide

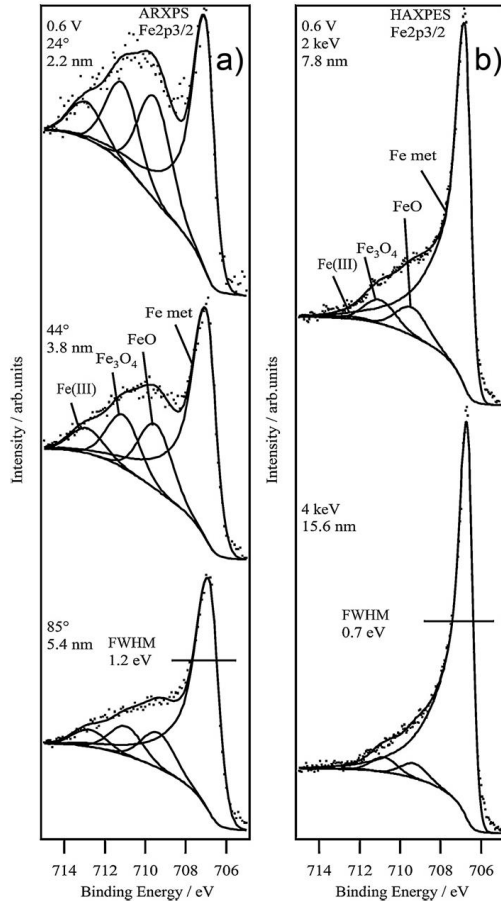


HAXPESと2D-XRDを組み合わせることで
Ni/SiC界面反応層の結合状態と結晶配向
性を評価することが可能



金属材料へのHAXPES応用事例

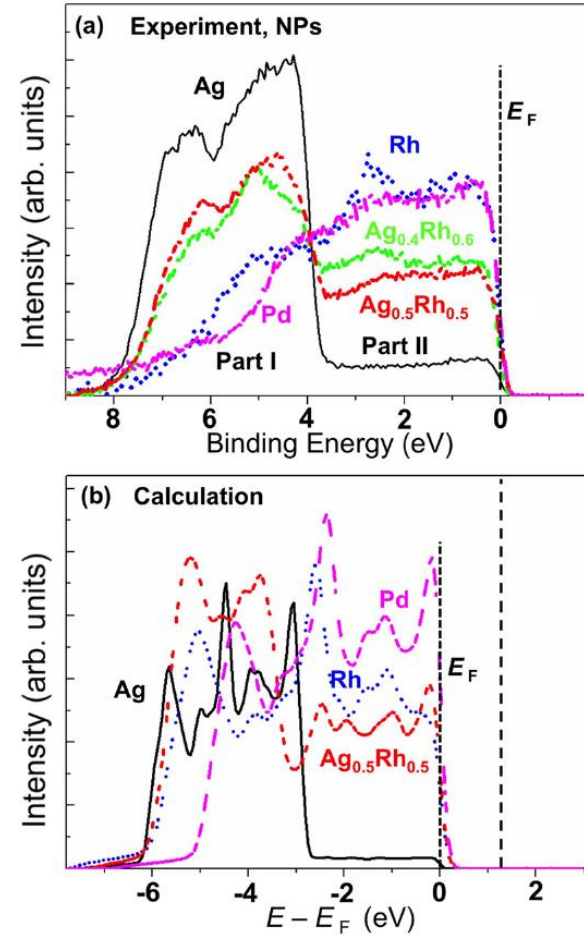
h ν 2, 4 keV



W. Fredriksson et al, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 5790

SUS316L表層被膜の分析

h ν 6 keV



A. Yang et al, Appl. Phys. Lett., 105 (2014) 153109

AgRhの価電子帯測定

金属材料へのHAXPES応用事例

h ν 4 keV

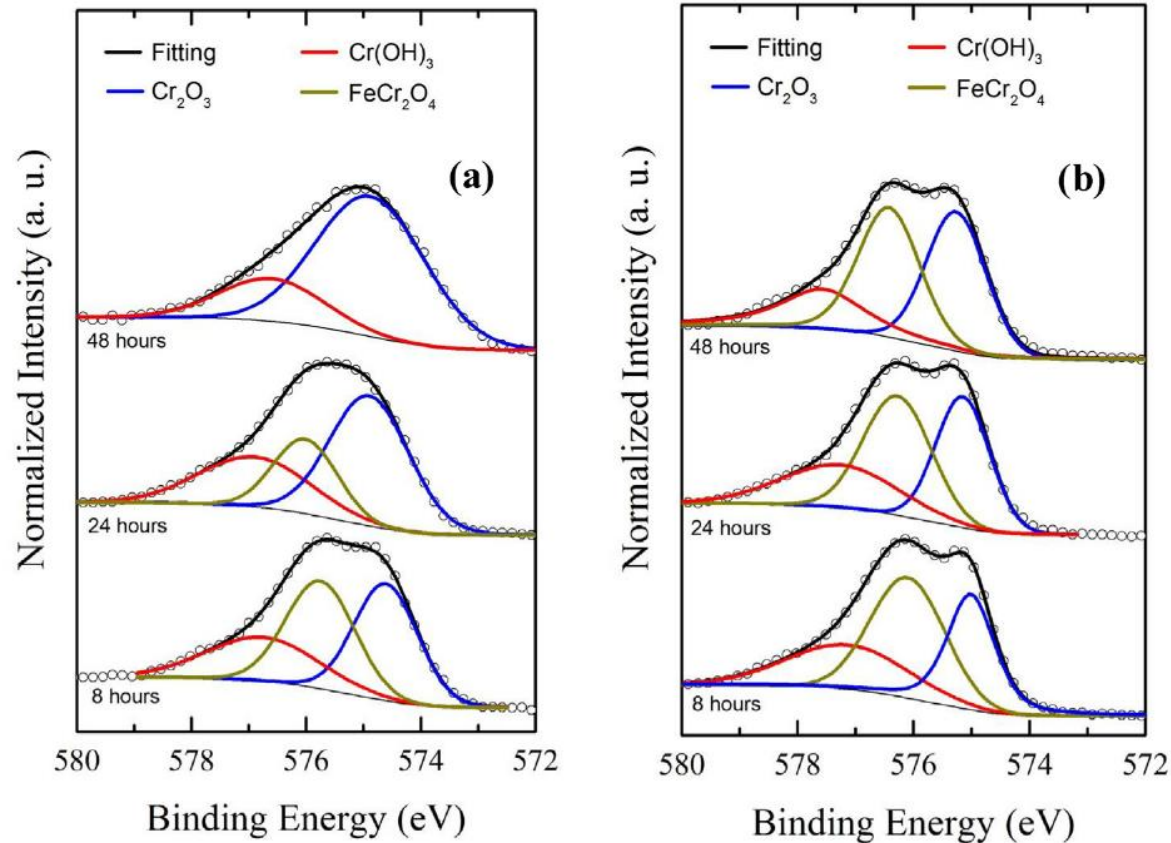


Fig. 9. HAXPES spectra of Cr 2p_{3/2} electron binding energy for Alloy 33 samples exposed to steam at (a) 800°C and (b) 1000°C versus normalized intensity..

M.S. Elbakhshwan et al, Appl. Surf. Sci., 426 (2017) 562

FeCrNi合金の分析



HAXPESデータベースに関する取り組み

実用的な分析手法に向けて

イメージしやすいのはラボのXPS

	定性分析	状態分析	定量分析
XPS	<p>Ag plate Survey</p>	<p>Metal Fe⁰ FeO Fe²⁺ Fe₂O₃ Fe³⁺</p> <p>Electron binding energy (eV)</p> <p>Appl. Surf. Sci. 100/101(1996) 36</p>	<p>Atomic concentration (%)</p> <p>Depth (nm)</p> <p>— N1s — O1s — Al2p — Ti2p — Ga2p_{3/2}</p>
HAXPES	評価可能	評価可能 但し、深い準位(Si1sなど)のデータベースは充実していない。	相対感度係数などは整備されていない。理論値から算出することは可能だが、実測との比較データ等は報告無し。

標準試料データベース



BL46XU
概要
多軸回折
光電子分光

BL46XU HAXPES 標準試料データベース

※ 利用にあたって

[BL46XU HAXPES 標準試料データベース]はBL46XUのHAXPES装置(VG-SCIEN TA R4000アライザー)により測定したHAXPESスペクトルをPdfファイルにてご覧頂けるデータベースです。HAXPES実験の事前検討(測定条件、サンプル構造)やデータ解釈などにお役立てください。現在は金属を中心としたデータのみとなっておりますが、他の金属元素、材料についても測定を行って順次公開していく予定です。

[測定条件]

- Analyzer: VG-SCIEN TA R4000-10keV
- X-ray energy: 7.94 keV (Undulator BL with Si(111) double crystal and Si(444) channel cut monochromator)
- Slit size: 0.5mm x 25mm curved
- Pass energy: 200 eV (Constant Analyzer Energy)
- Angle between X-ray axis and analyzer axis: 30°
- Angle of X-ray incidence: 10° (Relative to sample surface)
- Take off angle: 80° (Relative to sample surface)
- Temperature: RT

[収録内容]

- Survey スペクトル
- 内殻準位スペクトル
- 価電子帯スペクトル

※当データベースは無償提供させて頂いておりますが、下記「ウェブサイト上のコンテンツに関する著作権の帰属にある注意事項」の内容をよくご理解の上ご使用ください。
 ※当データベースの使用により使用者が被ったいかなる損害、トラブルに関して、益財団法人 高輝度光科学研究センターでは一切の責任を負いかねますので予めご了承ください。

※ 更新履歴

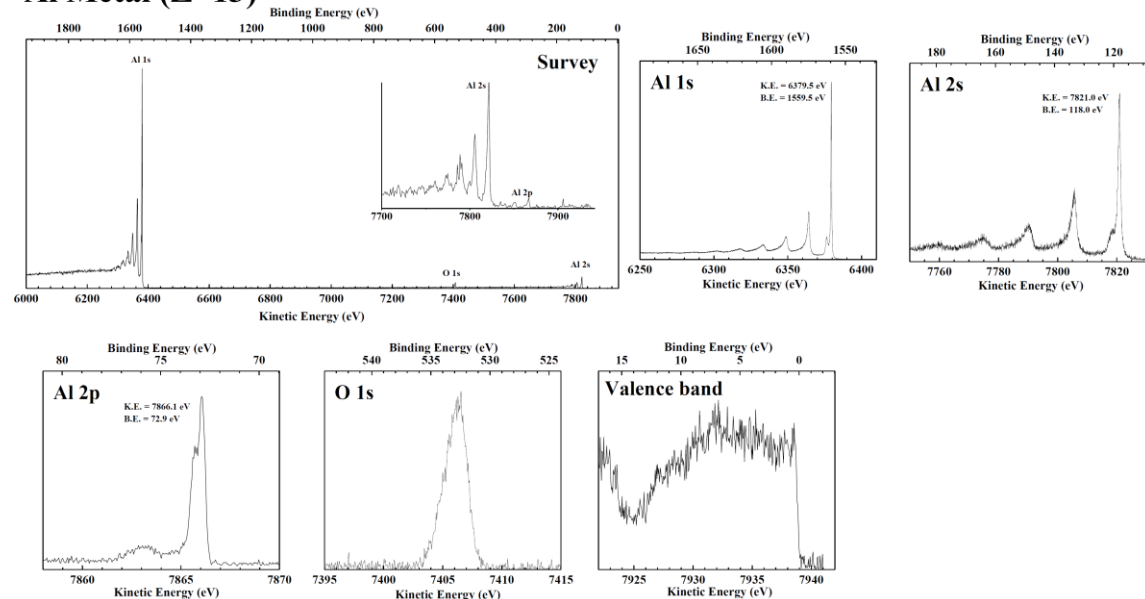
Last Update 2016/03/07

- 2016/03/07 HAXPES データベースに9種の登録準備
- 2016/03/03 HAXPES データベースにAlを登録
- 2016/03/03 HAXPES データベースページの作成作業を開始

※ BL46XU HAXPES 標準試料 データベース

Ag metal	
Al metal	
Au metal	

Al Metal (Z=13)



相対感度係数

硬X線領域における相対感度係数が整備されていないため、
組成の半定量分析が実施できていない。

(但し、イオン化断面積等の計算値はいろいろある)

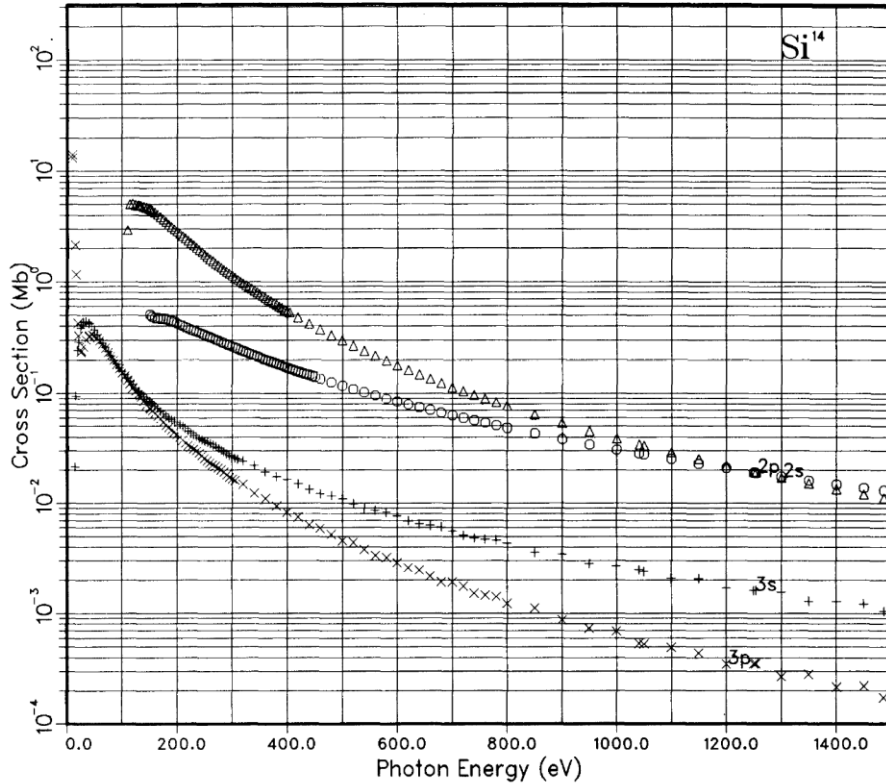
定量分析を行うためには

- ・実測値を使用する
- ・計算値を使用する
- ・都度標準試料を測定する

様々なエネルギーが使用できるSR光の特徴を活かしたいが、
全てのエネルギーについて実測値を求めるのは困難。

幾つかの代表的なエネルギーについて、実測値と計算値を比較し、
計算値を元にした定量方法が現実的か？

相对感度系数



Si binding energies(eV) are:
 1s(2) 1823.65 2s(2) 150.847 2p(6) 108.221
 3s(2) 13.5696 3p(2) 6.53176

Differential photoionization cross section for linearly polarized photons

$$d\sigma / d\Omega = \frac{\sigma}{4\pi} \left[\left(1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right) + \underbrace{(\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \varphi}_{=0} \right]$$

Number of photoelectrons detected per second

$$I = nFTDA\Delta\Omega(d\sigma / d\Omega)\lambda$$

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_a / T_a D_a A_a (d\sigma / d\Omega)_a \lambda_a}{I_b / T_b D_b A_b (d\sigma / d\Omega)_b \lambda_b}$$

I : Peak Intensity/(solid angle)

n : Atomic density(atoms/cm³)

F : Flux of X-ray/(m² sec)

D : Detector efficiency

A : Analysed area

$\Delta\Omega$: Solid acceptance angle of the analyser

$d\sigma/d\Omega$: Differential photoionization cross section

λ : Inelastic mean free pass(m)

$$S = TDA(d\sigma / d\Omega)\lambda,$$

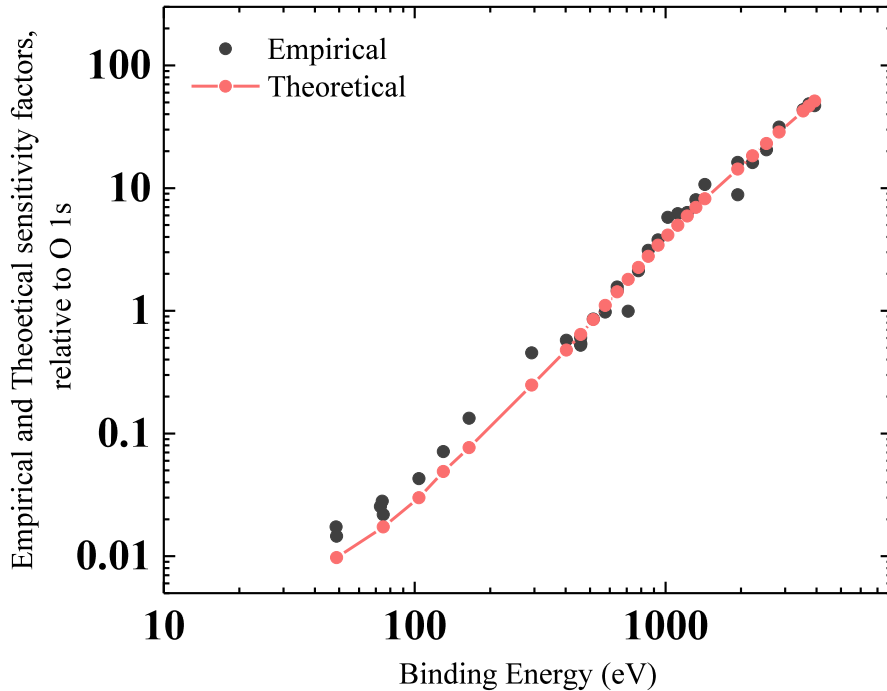
Sensitivity factor

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_a / S_a}{I_b / S_b}$$

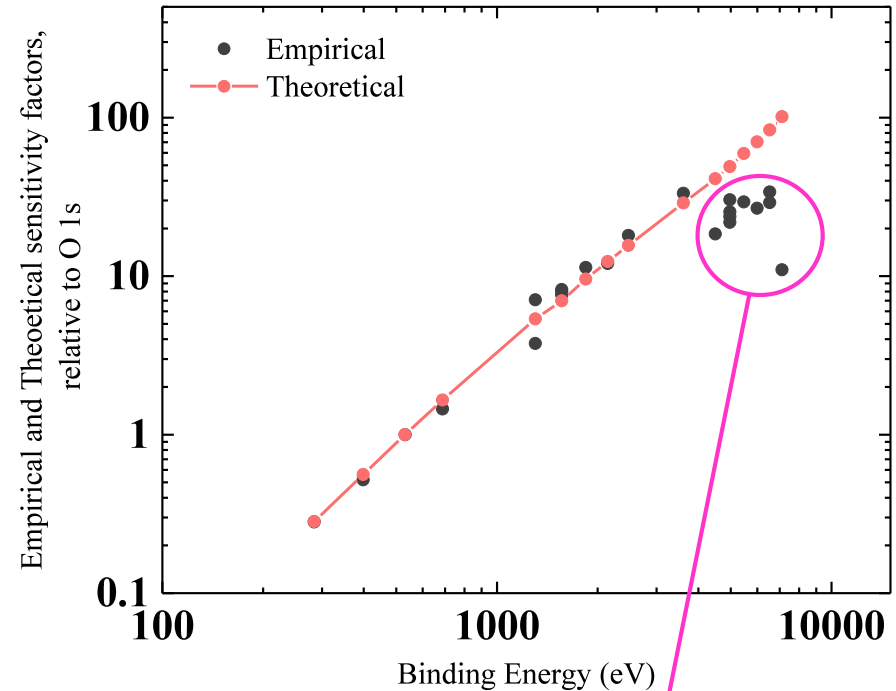
J. J. YEh and I. Lindau, Atomic data and nuclear data tables 32 (1985) 1

相対感度係数

$2p_{3/2}$



$1s$



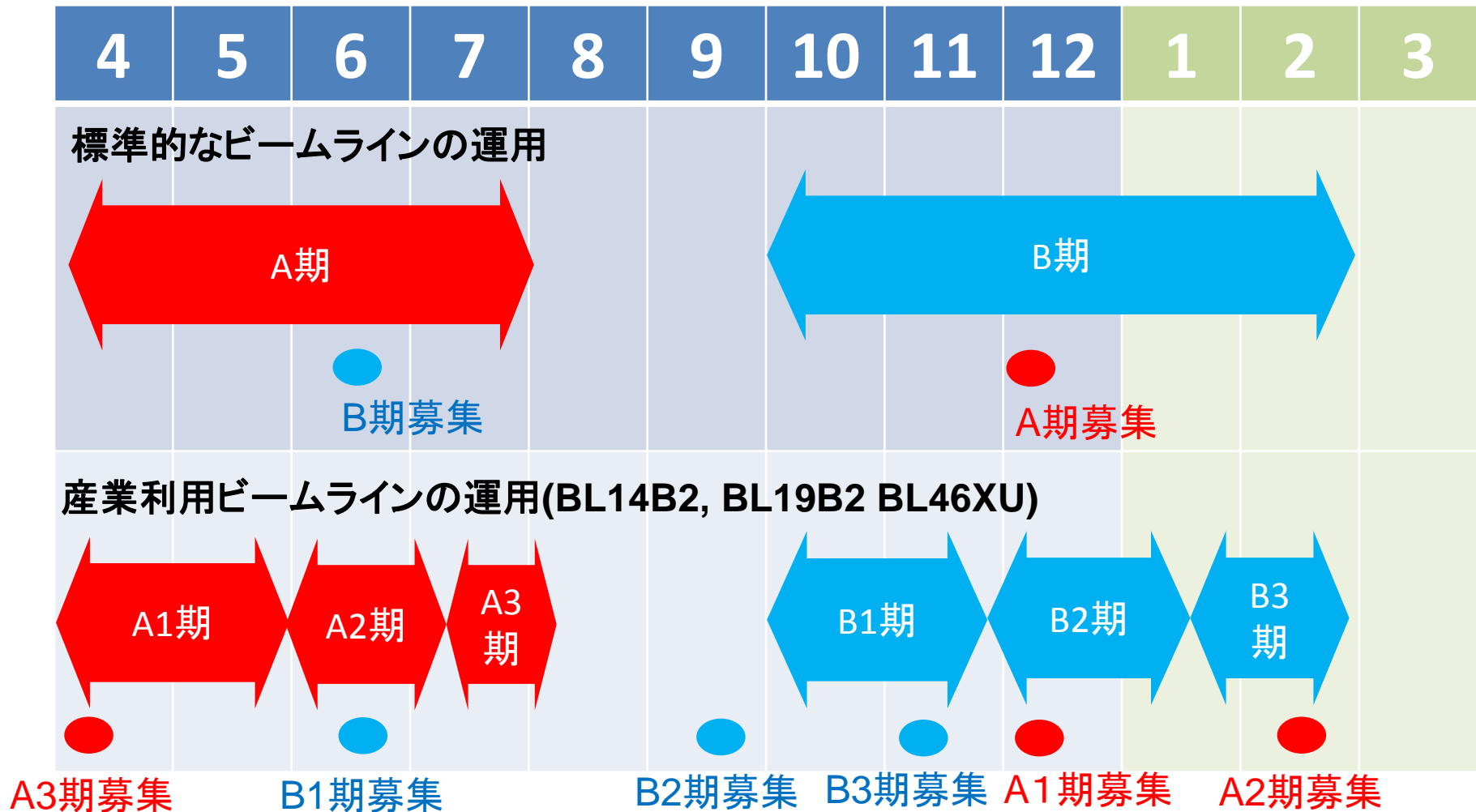
- ・コンタミの影響?(λ が小さい)
- ・計算値の λ の見積りがずれている?

あいちSR HAXPESと共同でデータベース開発を推進中(光ビームプラットフォーム事業)



課題募集について(産業利用BL)

課題募集時期



2018年度より産業利用BL(BL14B2, BL19B2, BL46XU)は年6回募集。
 他、測定代行などは随時募集。

連絡先

BL46XU HAXPES

安野 聡: yasuno@spring8.or.jp

産業利用推進室コーディネーター

小溝 裕一: komizo@spring8.or.jp

産業利用推進室ホームページ

<http://support.spring8.or.jp/index.html>