

SPring-8 次世代先端デバイス研究会(第2回)
—硬X線光電子分光(HAXPES)によるデバイス評価—

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

(公財)高輝度光科学研究センター(JASRI)
産業利用推進室
陰地 宏

Outline

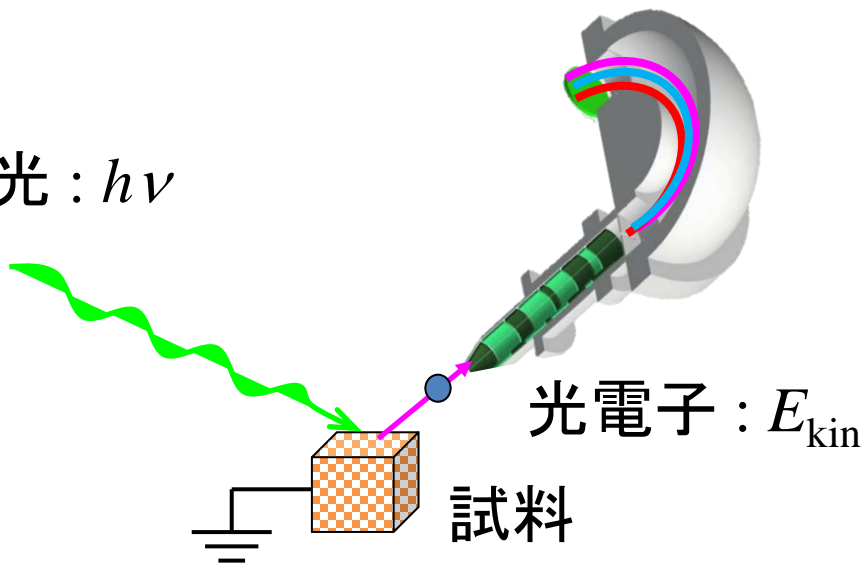
- HAXPESとは？
 - HAXPESの特徴
 - BL46XUにおけるHAXPES分析例
- BL46XUのHAXPES装置
 - SPring-8の他のHAXPESビームラインの中でのBL46XUのHAXPESの特徴
 - BL46XUの概略
 - VG-Scienta R4000 (≤ 10 keV)
 - Focus HV-CSA 300/15 (≤ 15 keV)

Outline

- HAXPESとは？
 - HAXPESの特徴
 - BL46XUにおけるHAXPES分析例
- BL46XUのHAXPES装置
 - SPring-8の他のHAXPESビームラインの中でのBL46XUのHAXPESの特徴
 - BL46XUの概略
 - VG-Scienta R4000 (≤ 10 keV)
 - Focus HV-CSA 300/15 (≤ 15 keV)

硬X線光電子分光 (HAXPES) とは？

励起光 : $h\nu$



光電子 : E_{kin}

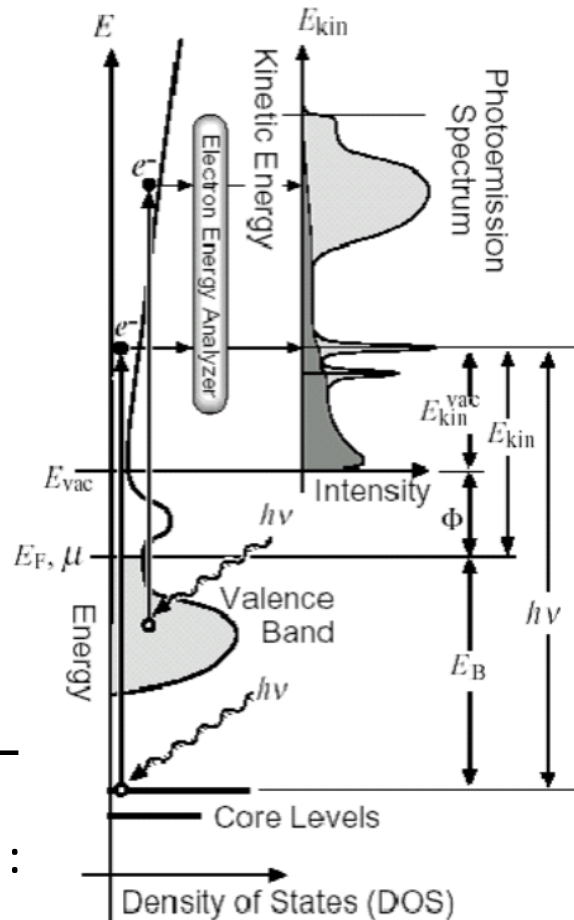
$$E_{kin} = h\nu - E_B$$

E_B : 電子の束縛エネルギー

励起光:

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)



HAXPESのメリット(1): 検出深度が深い

ラボXPSに比べて

励起X線のエネルギー大



光電子の運動エネルギー大

$$(\because E_k = E_B - h\nu - \Phi_s)$$



試料内における

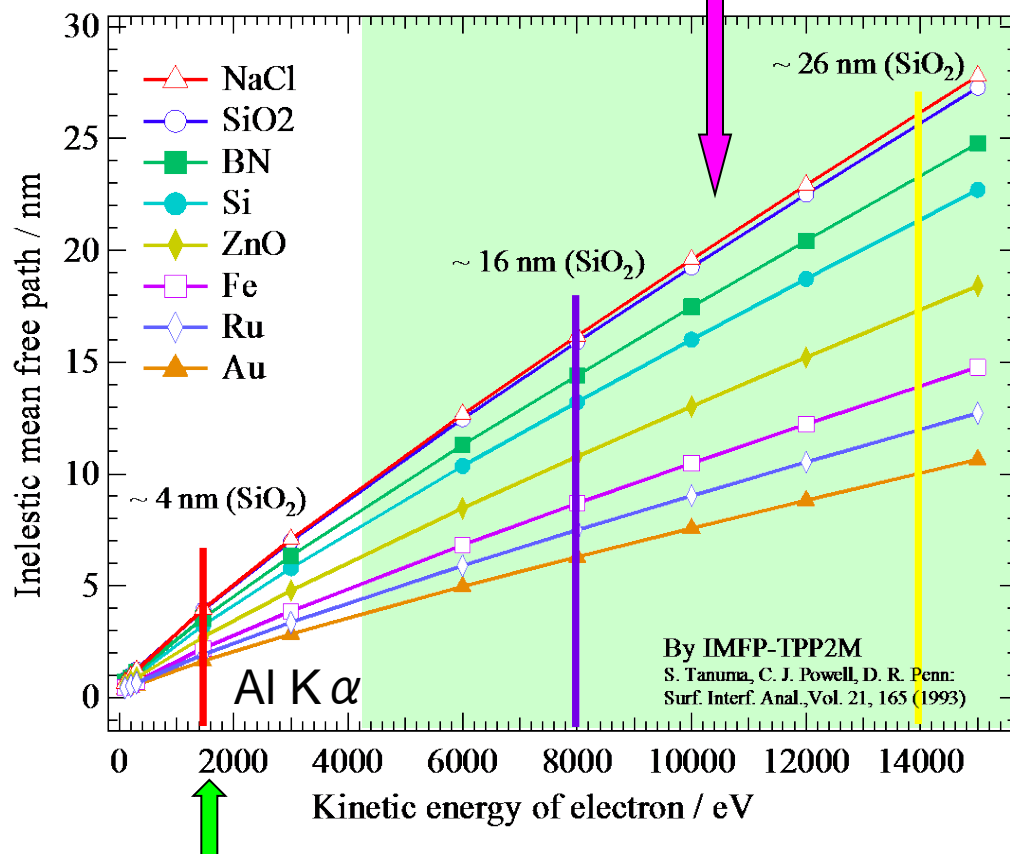
光電子の非弾性散乱の影響小

非弾性自由行程(IMFP)大



検出深度大(ラボXPSの数倍)

HAXPESの検出深度~数10nm



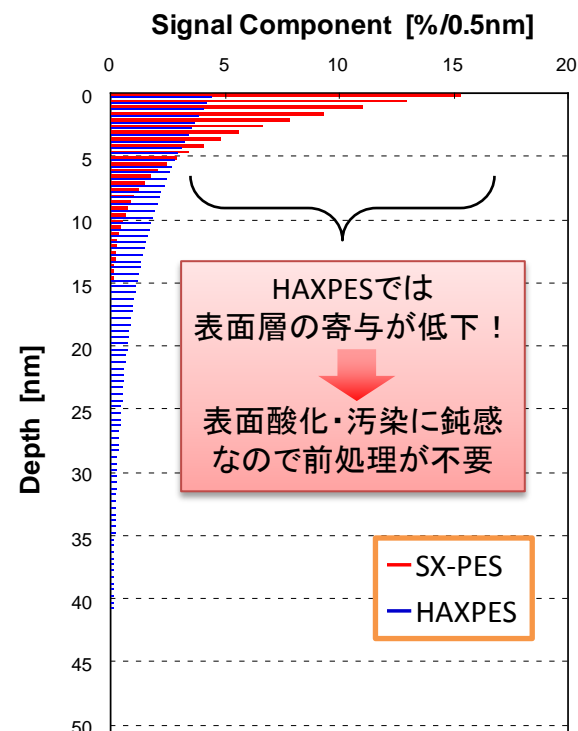
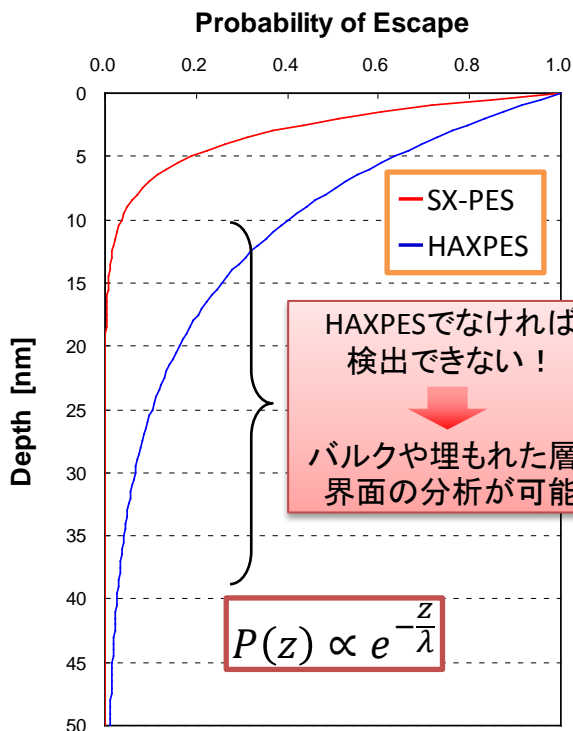
ラボXPSの検出深度~数nm

検出深度比較: SX-PES vs. HAXPES

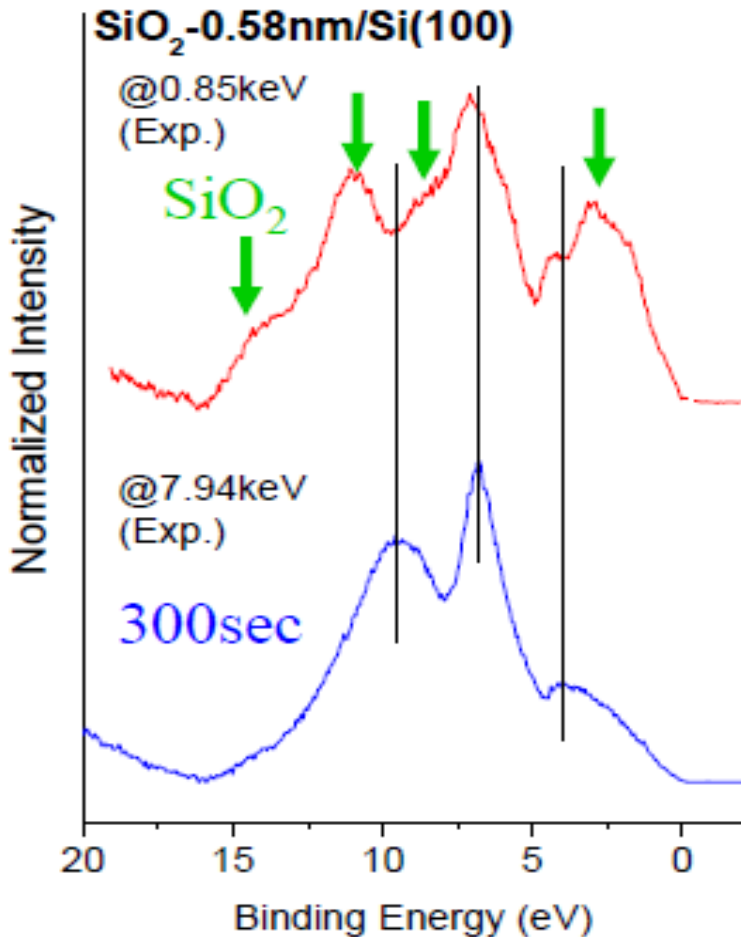
・ SiO₂中のSi光電子の検出深度

— SX-PES — 1.5 keV励起 (Al K α) でSi2pを測定 ($E_k \sim 1.4$ keV) $\rightarrow d_{IMFP} = 3.7$ nm

— HAXPES — 8 keV励起でSi1sを測定 ($E_k \sim 6.1$ keV) $\rightarrow d_{IMFP} = 12.6$ nm



検出深度が深いことのメリットの例



Y. Takata., *et al.*, *Nucl. Instr. Met. Phys. Res. A*, **547**, 50 (2005).

SX-XPS

表面のSiO₂の成分が強く観測されバルクSiの成分が埋もれてしまう

⇒ 試料の前処理 (e.g. Arスパッタエッチング) が必要

HAXPES

表面のSiO₂の成分はかなり小さくなり、バルクのSiの成分が主に観測

⇒ 試料の前処理が不要

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জে, プラズモンロス等の**ピークの重畳を回避可能**
- ピーク分裂がなく解析が容易な深い1s準位**を利用できる (Al 1s: 1.65 keV, Si 1s: 1.84 keV)

光電子の束縛エネルギー (eV)

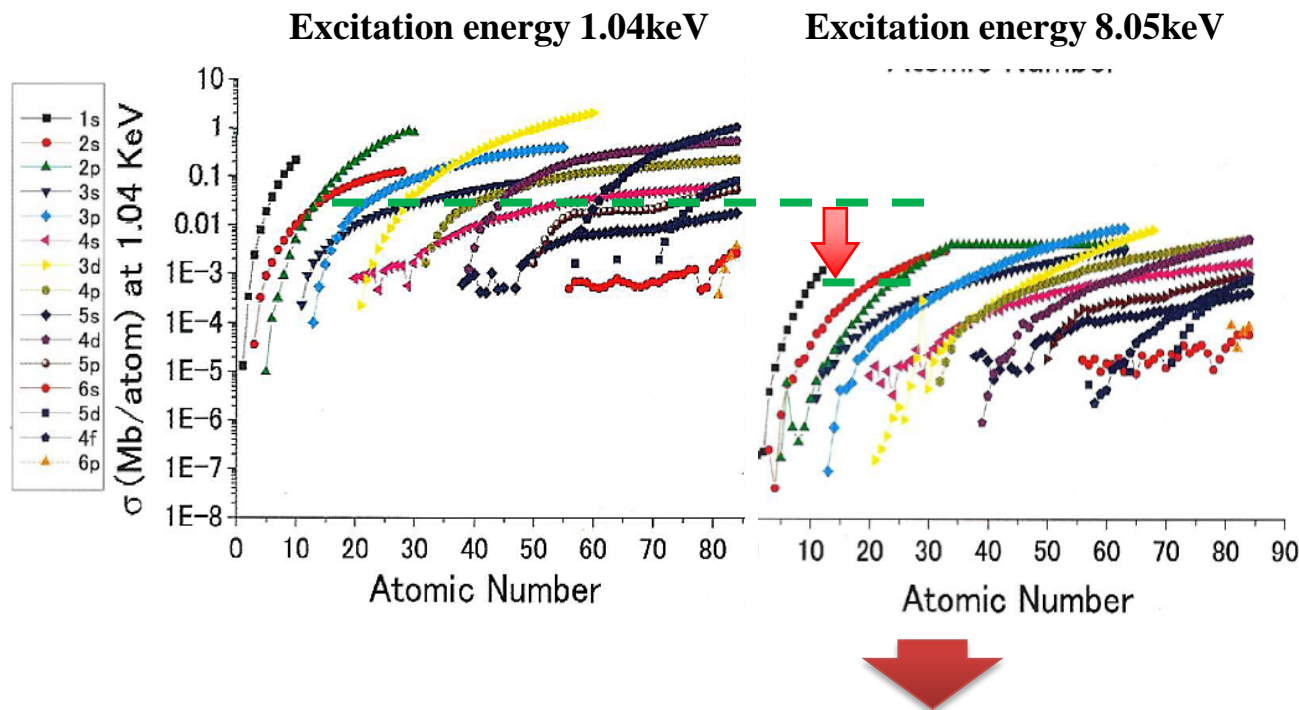
Element	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}
1 H	14								
2 He	25								
3 Li	55								
4 Be	112								
5 B	188								
6 C	284								
7 N	410	37							
8 O	543	42							
9 F	697								
10 Ne	870	49	22	22					
11 Na	1071	64	31	31					
12 Mg	1303	89	50	50					
13 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	16		
19 K	3608	379	297	295	35	18	18		
20 Ca	4039	438	350	346	44	25	25		
21 Sc	4492	498	404	399	51	28	28		
22 Ti	4966	561	460	454	59	33	33		
23 V	5465	627	520	512	66	37	37		
24 Cr	5989	696	584	574	74	42	42		
25 Mn	6539	769	650	639	82	47	47		
26 Fe	7112	845	720	707	91	53	53		
27 Co	7709	925	793	778	101	59	60		
28 Ni	8333	1009	870	853	111	68	66		
29 Cu	8979	1097	952	933	123	77	75		
30 Zn	9659	1196	1045	1022	140	91	89	10	10
31 Ga	10367	1299	1143	1116	160	104	100	19	19
32 Ge	11103	1415	1248	1217	180	125	121	30	29
33 As	11867	1527	1359	1324	205	146	141	42	42
34 Se	12658	1652	1474	1434	230	167	161	56	55
35 Br	13474	1782	1596	1550	257	189	182	70	69

ラボXPSのAl K α 線励起で測定可能な光電子ピーク

HAXPES (8 keV) で測定可能となる
光電子ピーク

HAXPESのデメリット:

(なぜ最近までHAXPESが実用的でなかったのか?)



励起エネルギーが増大するに従い、光イオン化断面積が急激に減少する。

21世紀に入って、

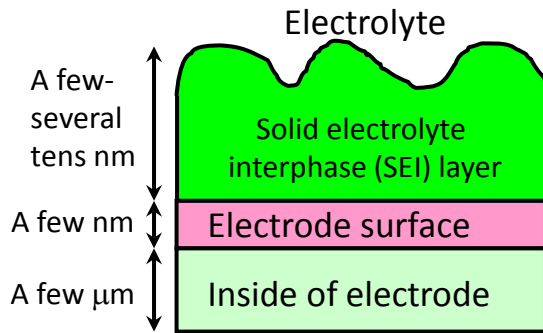
1. 第三世代光源の挿入光源の登場で**高輝度X線が利用可能**となった
 2. **高エネルギー分解能・高耐圧な電子エネルギー分析器の出現**
- により実用的な信号強度とエネルギー分解能が得られるようになった。

※最近はやボの硬X線源の開発も進んでいる

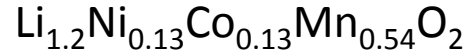
分析例 (1): ステンレス鋼中のCrの分析 (ラボXPSでは不可能な深い内殻準位の測定)

Web公開の了解が得られなかったため、
図表を削除致しました。

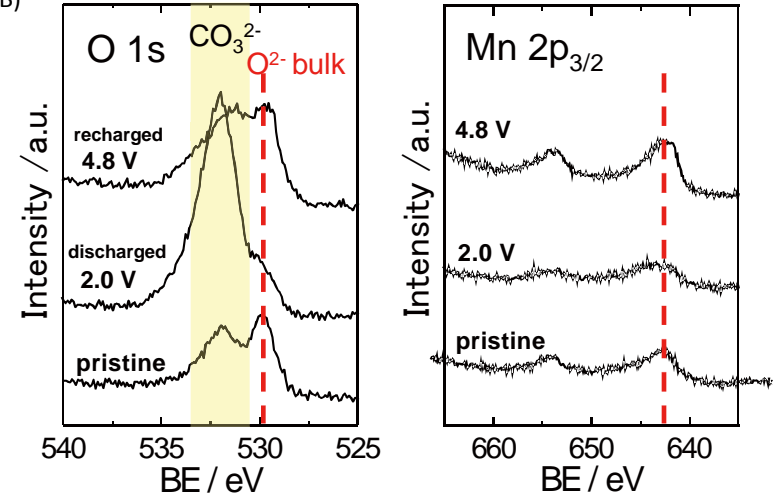
分析例(2): リチウムイオン電池電極の分析 (埋もれた層の分析)



駒場ら
SPring-8重点産業利用課題成果報告書(2010B)
66ページ(課題番号: 2010B1800)



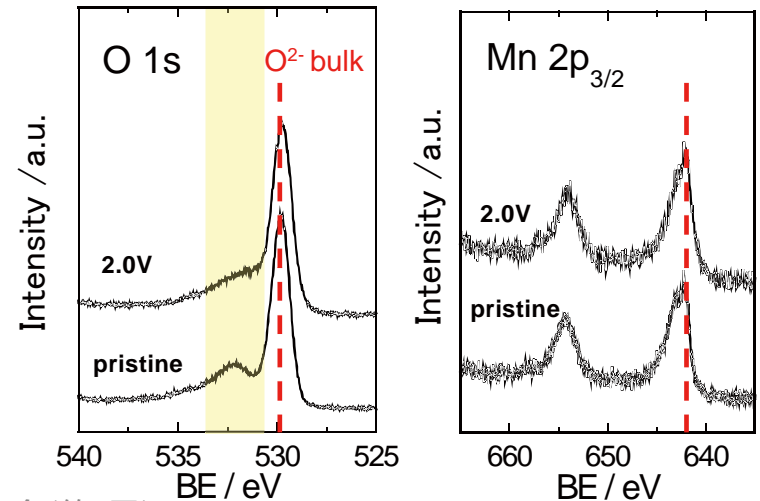
SX-PES ($h\nu = 1.25 \text{ keV (MgK}\alpha)$)



SX-PES

O1s: SEI 層の炭酸塩の成分が主
Mn $2p_{3/2}$: 強度が弱い。特にSEI層が厚くなる
放電時でその傾向が顕著。

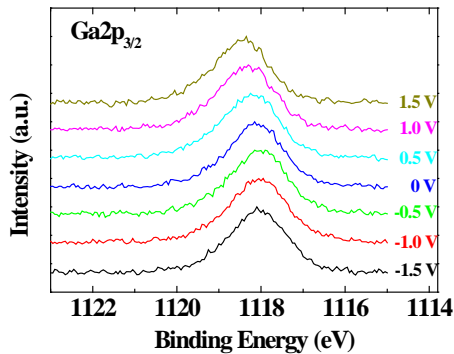
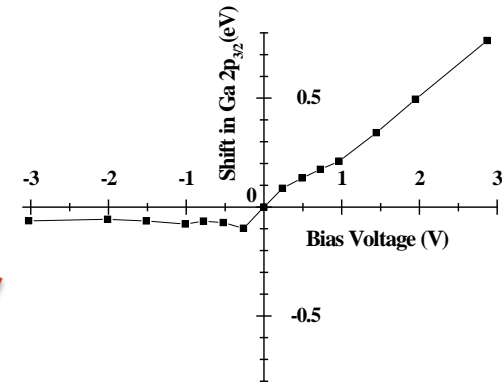
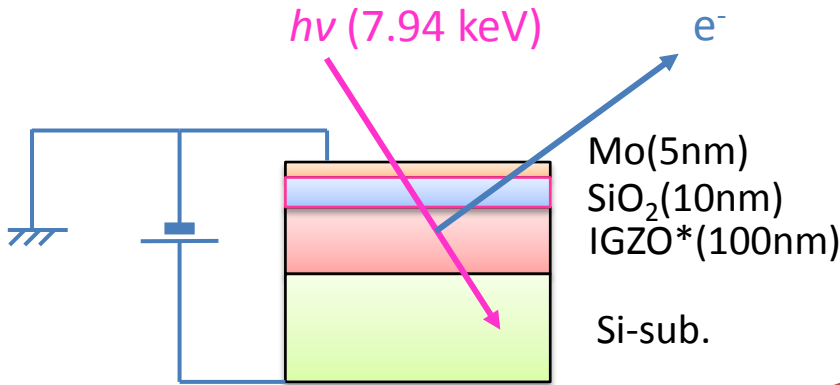
HAXPES ($h\nu = 8 \text{ keV}$)



HAXPES

O1s: 電極の成分が主。
Mn $2p_{3/2}$: 充放電前と充放電後で強度がほ
とんど変わらない。SEI層の寄与が小さい。

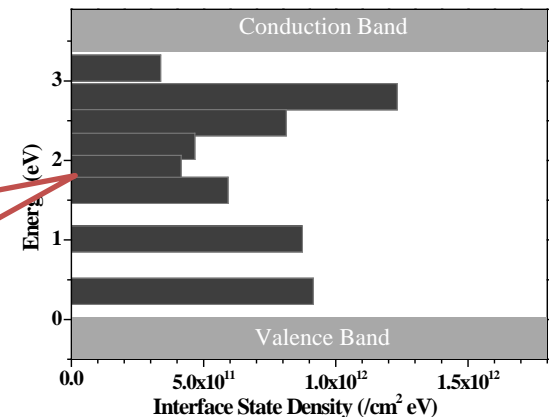
分析例(3): SiO₂/IGZO界面における界面準位の分析 (バイアス印加HAXPES)



MoとSiO₂層下にあるIGZO中のGaからの光電子をHAXPESで検出。

ピーク位置の印加電圧依存性を解析することにより、SiO₂/IGZO 界面における界面準位の状態密度の見積が可能。

$$D_i(E_F^V) = \left(\frac{e}{\epsilon_{ox}} \right) \left(\frac{d\Delta V_{ox}}{dE} \right) = \left(\frac{C_{ox}}{e^2} \right) \left\{ \left(\frac{d\Delta V_{ox}}{dV} \right) \left(\frac{1}{1 - d\Delta V_{ox}/dV} \right) \right\}$$

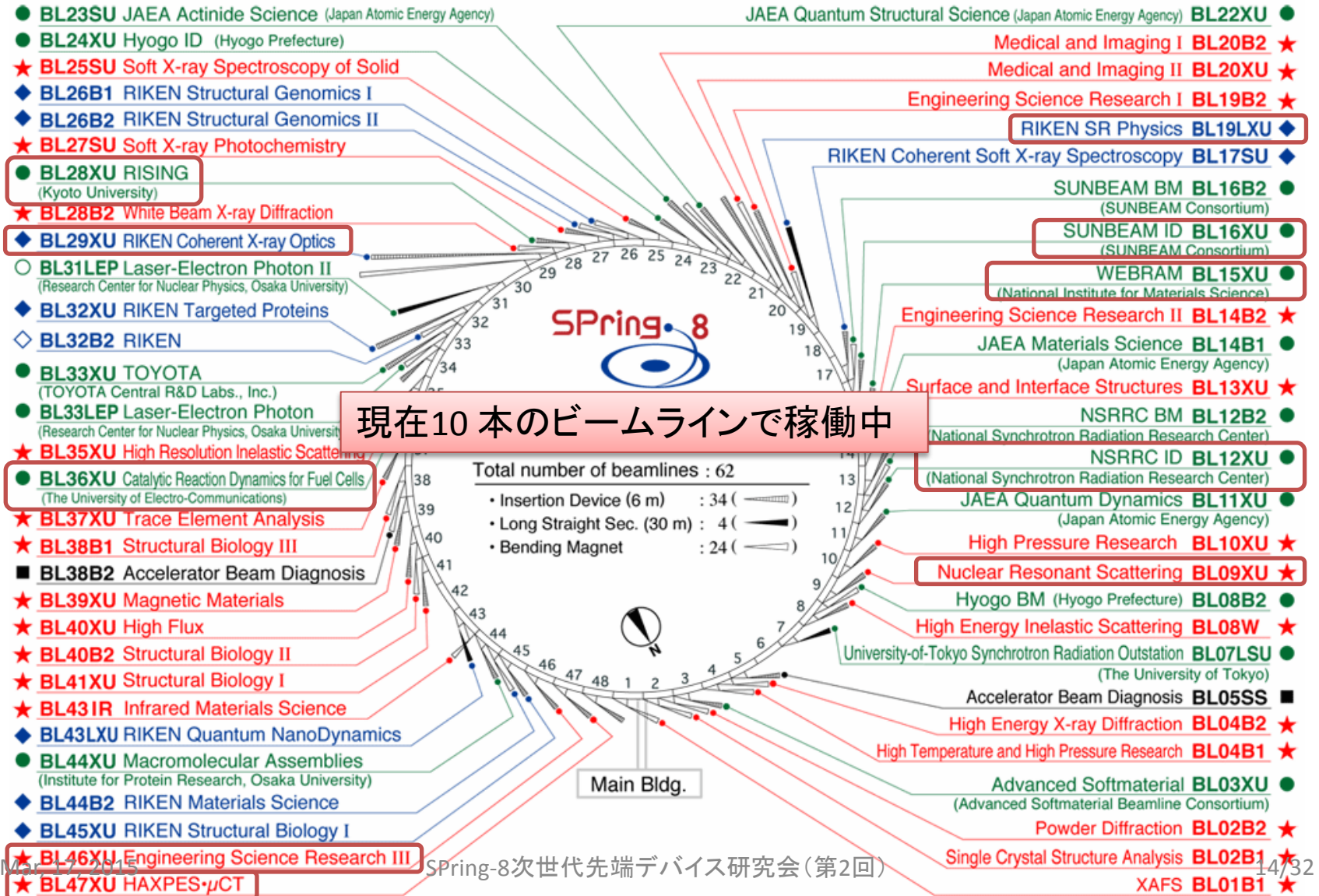


S. Yasuno, *et al.*
21st IDW proceedings, p. 500.

Outline

- HAXPESとは？
 - HAXPESの特徴.
 - BL46XUにおけるHAXPES分析例
- BL46XUのHAXPES装置
 - SPring-8の他のHAXPESビームラインの中でのBL46XUのHAXPESの特徴
 - BL46XUの概略
 - VG-Scienta R4000 (≤ 10 keV)
 - Focus HV-CSA 300/15 (≤ 15 keV)

SPring-8におけるHAXPESビームライン



SPring-8におけるHAXPESビームライン

Beamline	*	Analyzer	KE /keV	
BL09XU (Res. & Util. Div., JASRI)	P	R4000		Mainly for academic use Spin-resolved detector
BL12XU (NSRRC, Taiwan)	C	A-1 HE	≤ 12	2-analysers for measuring pol. dep. of PE
BL15XU (NIMS)	C	R4000	≤ 10	Wide range X-ray energy (2-10 keV) Bias applied experiments
BL16XU (SUNBEAM)	C	R4000	≤ 12	For industrial use (13 company) Transfer vessel
BL19LXU, BL29XU (RIKEN)	R	A-1 HE	≤ 12	For academic use (Not permanently installed at BL)
BL28XU (Kyoto Univ.)	C	EW4000	≤ 10	Wide angle lens (±30°) Transfer vessel Natl. proj. for battery materials
BL36XU (Univ. Electro-Commun.)	C	R4000-HiPP2	≤ 10	AP-HAXPES (≤ 50 mbar) Natl. proj. for FC catalysts
BL46XU (Industrial Div., JASRI)	P	R4000	≤ 10	For Industrial use Auto-measurement system Transfer vessel Bias applied experiments
		HV-CSA 300/15	≤ 15	The highest KE available
BL47XU (Res. & Util. Div., JASRI)	P	R4000	≤ 12	Mainly for academic use Micro-beam (1 um X 1 um) Wide-angle lens (±34°) AP-HAXPES by sample cell

- **産業利用専用**としてはHAXPES実験が可能な**唯一の共用ビームライン**。
- **ユーザーフレンドリーな測定システム**。
- 異なるタイプのアナライザーを装備する2つの装置を設置(**R4000 and HV-CSA**)。
- 産業利用推進室内が保有する他の測定技術との**コラボレーション**

*C: contract
P: Public
R: Riken

JASRI産業利用推進室が運営するビームライン

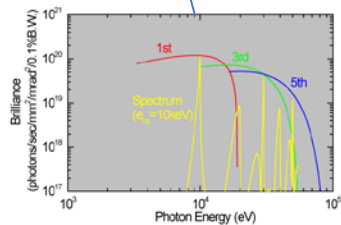
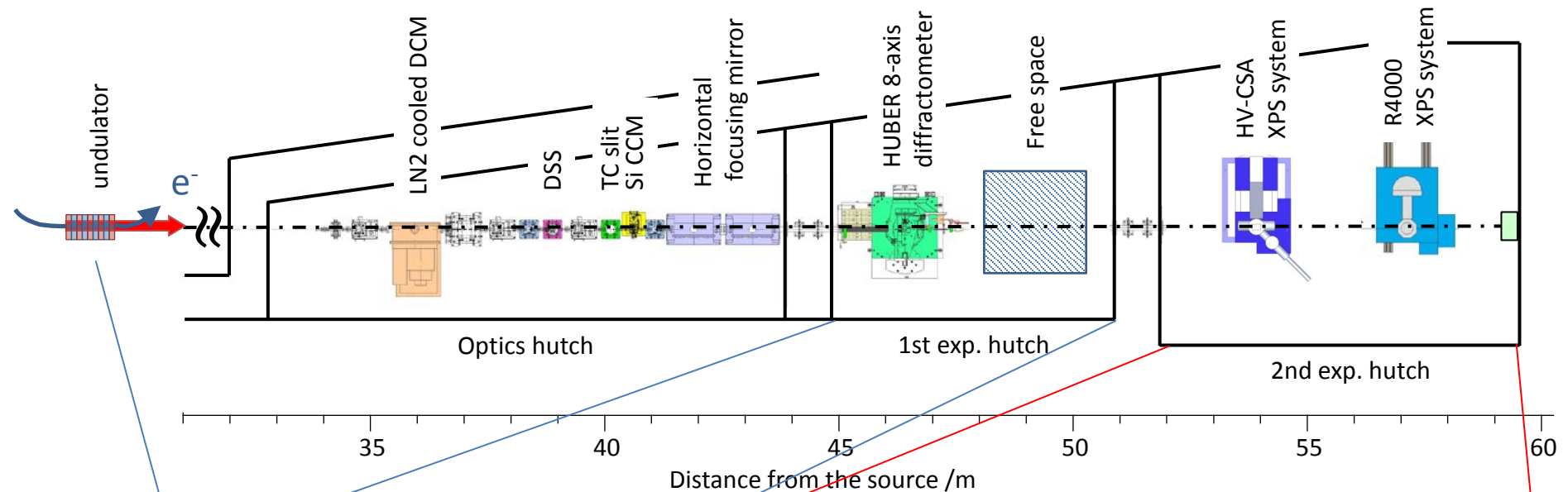
Beamline	B/U	Mono.	E range	techniques
BL19B2	Bending	Water-cooled DCM	5-72 keV	Powder diffraction, GIXD, SAXS, USAXS, XRR, Imaging
BL14B2	Bending	Water-cooled DCM	3.8-72 keV	XAFS
BL46XU	Undulator	LN2-cooled DCM (+ CC for HAXPES)	6-35 keV	GIXD, XRR, HAXPES

様々な測定技術を一つの部門で共有



様々な手法のコンビネーションでユーザー支援が可能

BL46XUの概略



第1ハッチ

- ・多軸回折計
⇒ GIXD, XRR
- ・フリースペース
持込機器による実験
⇒ イメージング,
μ-ビーム, etc

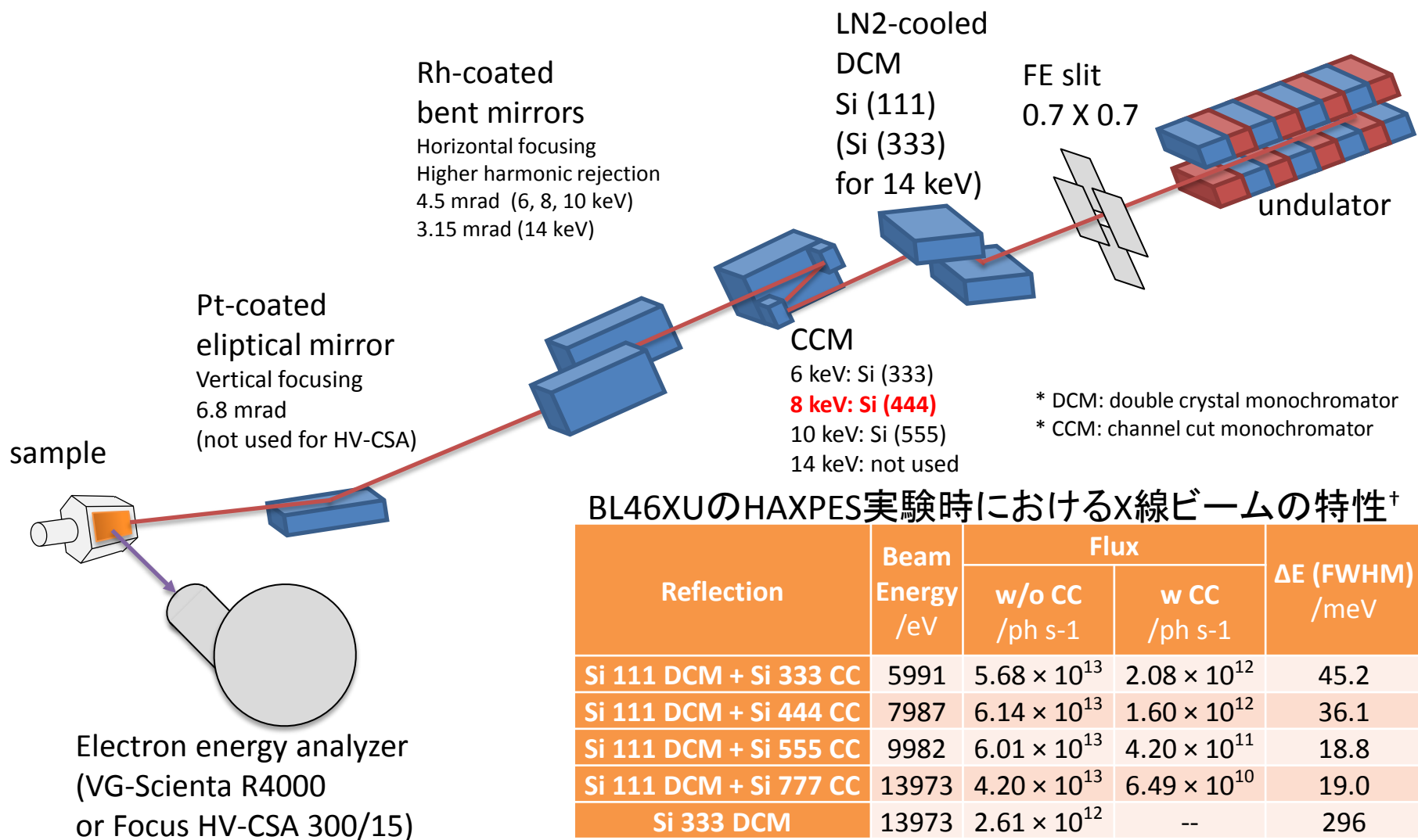
第2ハッチ



FOCUS HV-CSA 300/15
Up to 15 keV

VG Scienta R4000-10keV
Up to 10 keV

X線光学系 (HAXPES実験時)

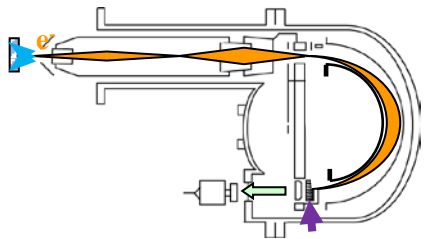
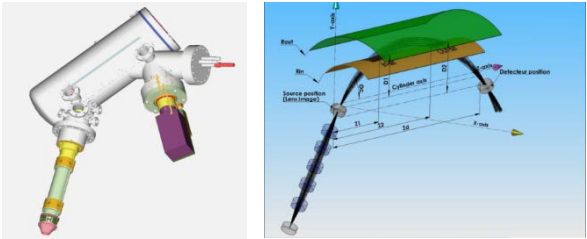
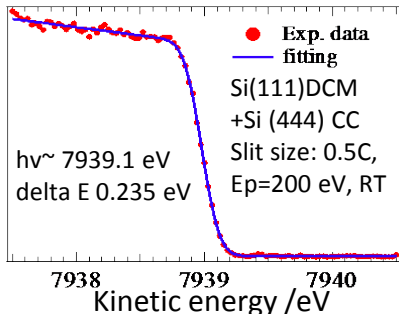
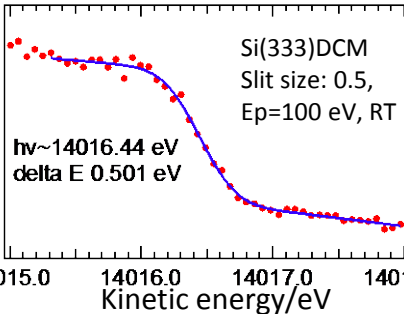


BL46XUのHAXPES実験時におけるX線ビームの特性[†]

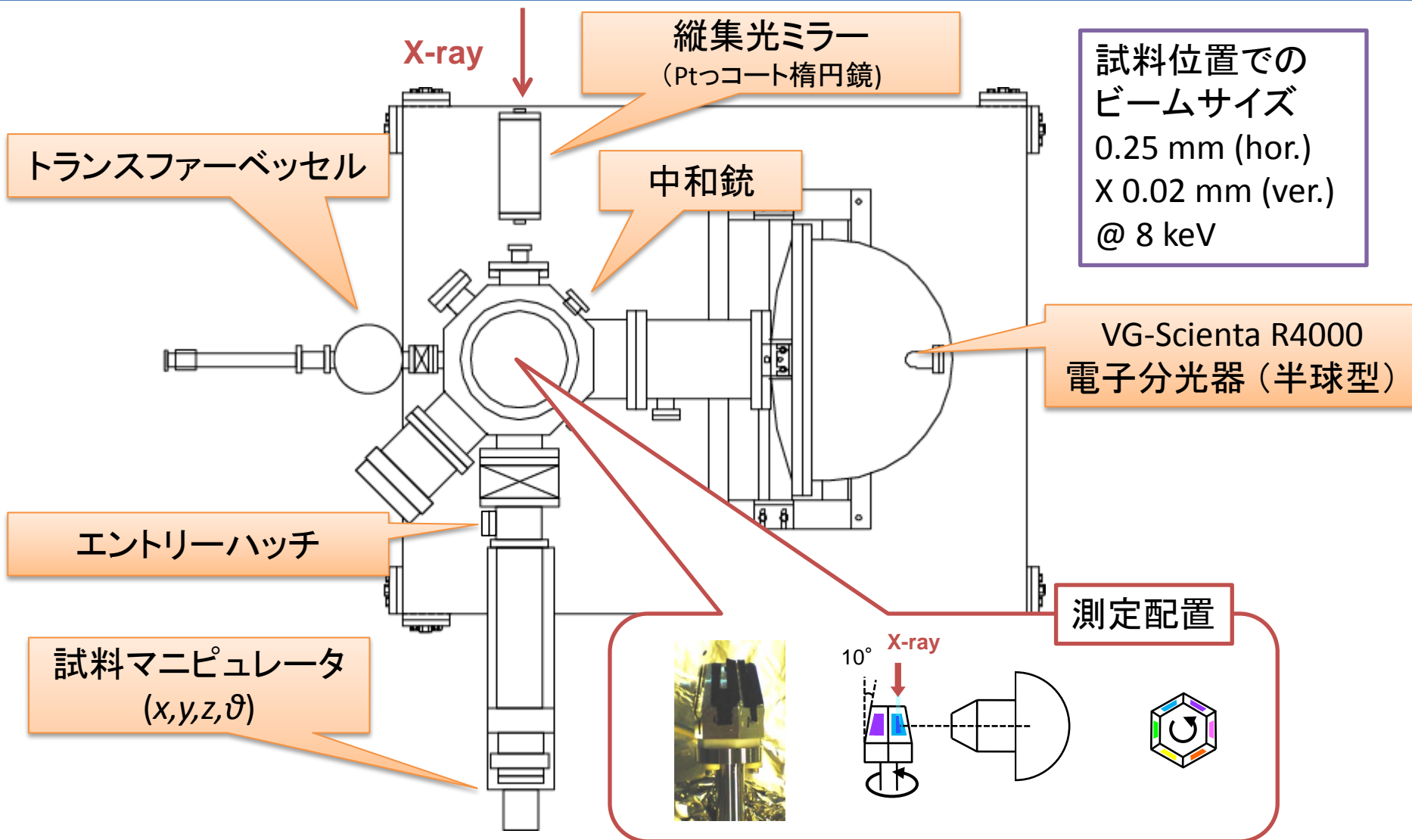
Reflection	Beam Energy /eV	Flux		ΔE (FWHM) /meV
		w/o CC /ph s ⁻¹	w CC /ph s ⁻¹	
Si 111 DCM + Si 333 CC	5991	5.68×10^{13}	2.08×10^{12}	45.2
Si 111 DCM + Si 444 CC	7987	6.14×10^{13}	1.60×10^{12}	36.1
Si 111 DCM + Si 555 CC	9982	6.01×10^{13}	4.20×10^{11}	18.8
Si 111 DCM + Si 777 CC	13973	4.20×10^{13}	6.49×10^{10}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

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

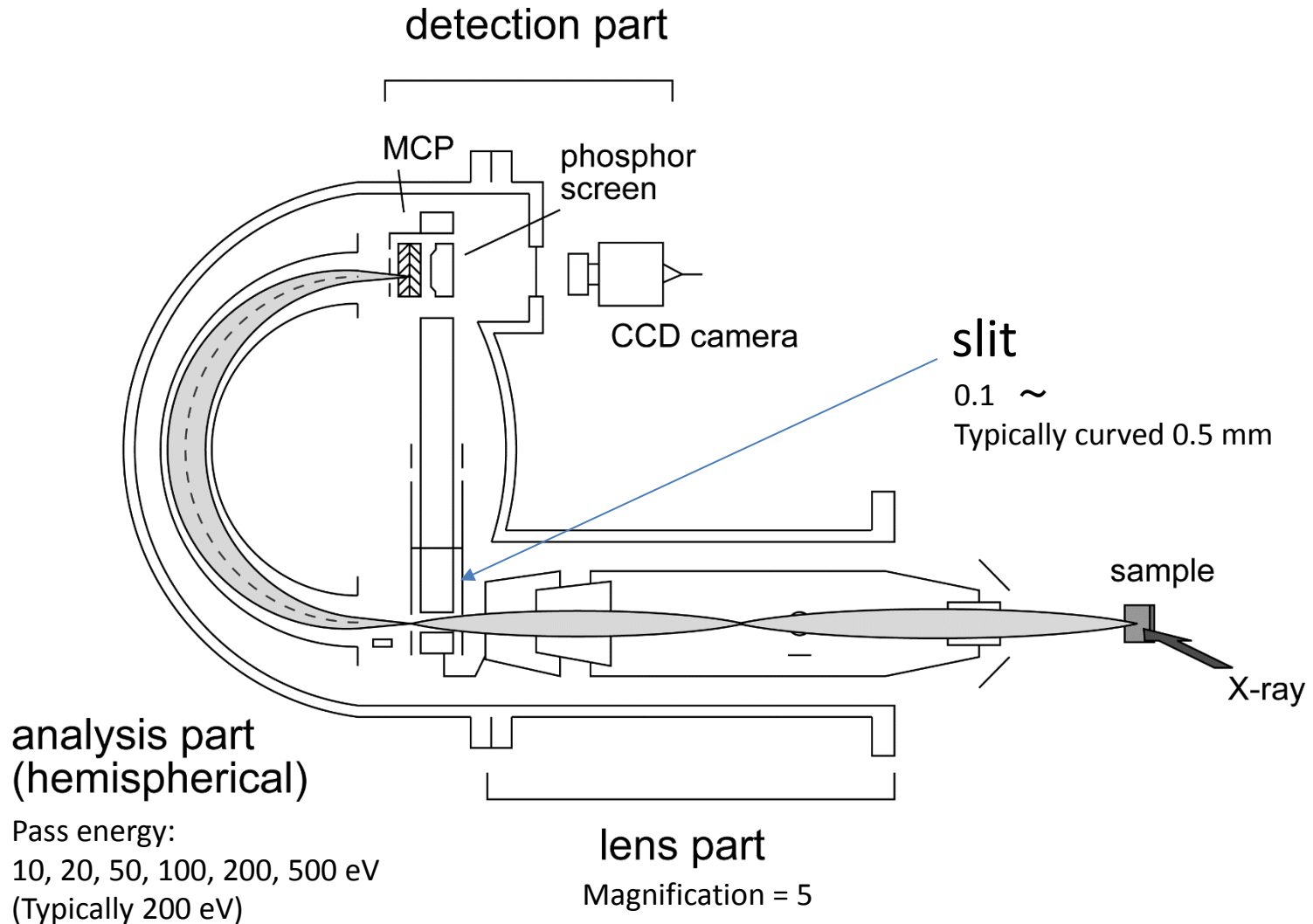
R4000-10keV vs. HV-CSA 300/15

	VG Scienta R4000-10 keV	Focus HV-CSA 300/15
アナライザーのタイプ	半球型 (hemispherical) 	円筒扇型 (cylindrical sector) 
KE	≤ 10 keV	≤ 15 keV
エネルギー分解能	~ 0.25 eV @ $h\nu = 7.94$ keV, $E_p = 200$ eV, slit = curved 0.5 mm 	~ 0.5 eV @ $h\nu = 14$ keV, $E_p = 100$ eV, slit = 0.5 mm 
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・GUIを備えた自動測定システム ・トランスファーベッセル ・バイアス印加試料ホルダー 	<ul style="list-style-type: none"> ・トランスファーベッセル ・Blanking電極を内蔵。将来的に時分割測定が可能。

HAXPES測定システム (R4000装置)



VG-Scienta R4000-10keV 電子分光器の特徴



R4000装置の特徴(1): ユーザーフレンドリーな測定システム



cam-2
(analyzer lens axis)

cam-1
(45° above x-ray axis)

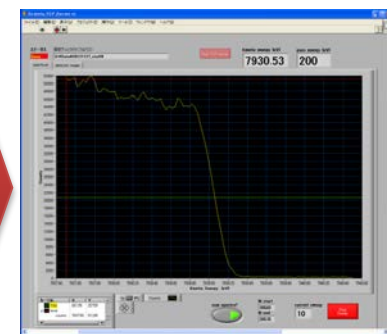
試料位置調整モード

1. 試料面とTOAを指定，大まかな位置調整。
2. カメライメージを見ながら試料位置を微調整。
3. 光電子強度が最大になるよう試料位置をさらに微調整。
4. 試料位置を任意の名前をつけて保存。
1-4をすべての測定試料について繰り返す。



測定条件設定モード

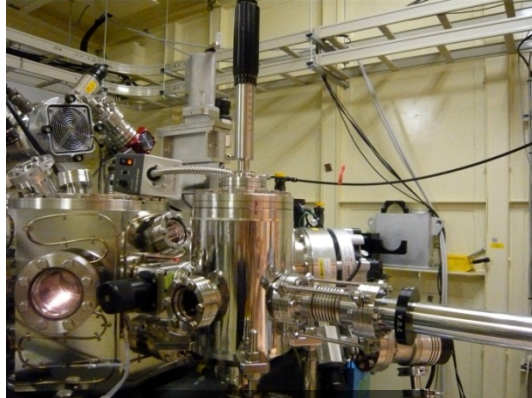
1. 測定領域を設定し，任意の名前をつけて保存。（すべての測定領域について行う。）
2. 測定準に，位置，領域，sweep数を設定
3. 測定する行にチェックを入れる。



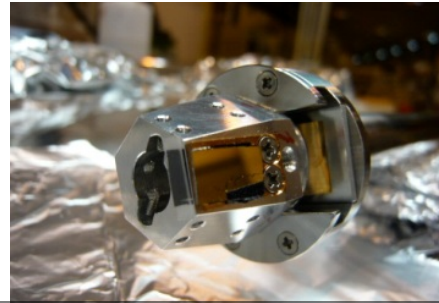
複数の試料位置，測定領域についての自動測定。

H. Oji *et al.*,
J. Phys. Conf. Ser. **502** (2014) 012005.

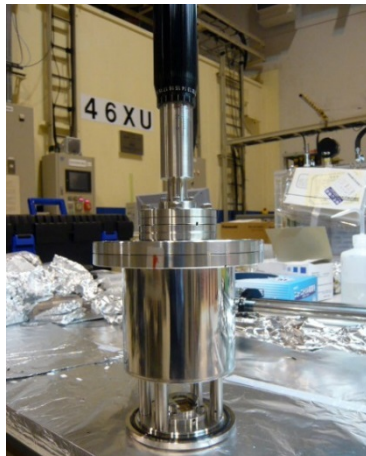
R4000装置の特徴(2): 大気非暴露試料導入システム



システム全景



試料ホルダーを試料ロッド
に取り付けた様子



トランスファーベッセル



試料ホルダーをトランスファー
ベッセルに格納した様子

酸素に敏感な試料の
装置への導入に使用

リチウムイオン二次電
池等, 電池材料研究で
必須の装備

陰地ら, J. Surf. Anal. 21 (2015) 121.

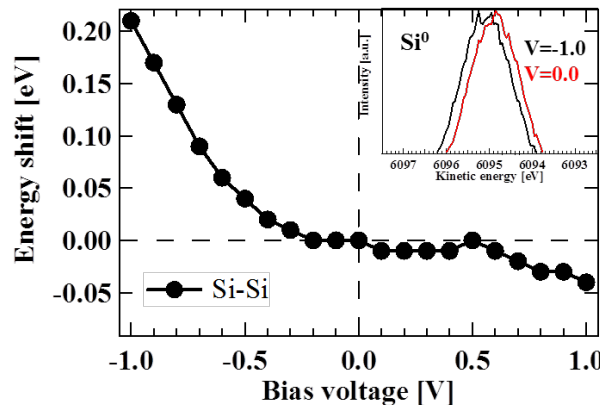
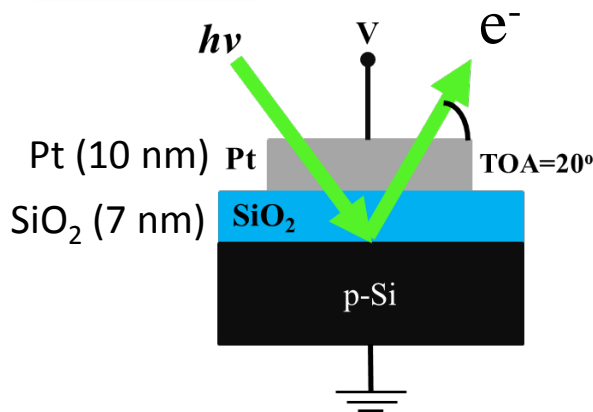
R4000装置の特徴(3): バイアス印加HAXPES測定用試料ホルダー



デバイス動作中の電子状態の観測

- ・MOSキャパシタ
- ・FET
- ・EL素子
- ・太陽電池
- 等

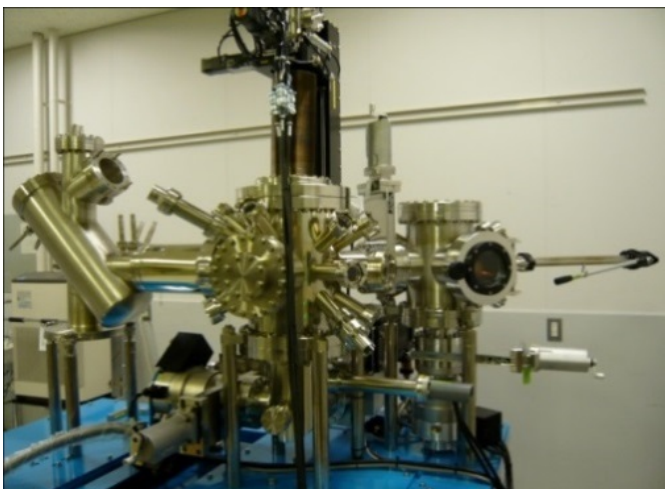
測定例



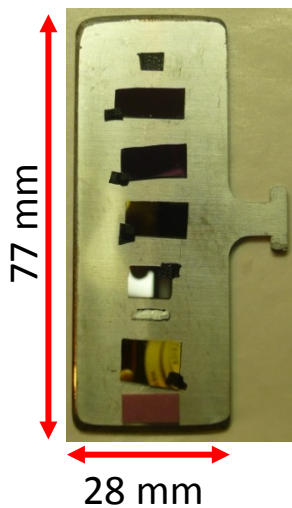
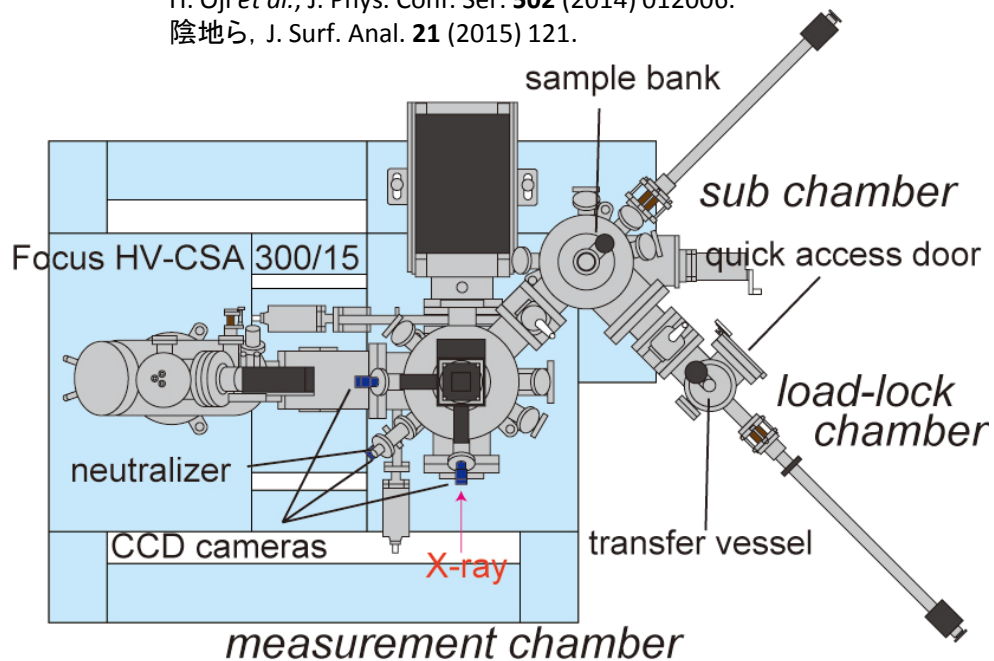
合計17 nm (Pt 10 nm + SiO₂ 7 nm) の被覆層下の基板Si由来のSi1sピークの、**バイアス電圧依存性**を測定

小椋ら
平成25年度SPring-8重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書
2013A1833

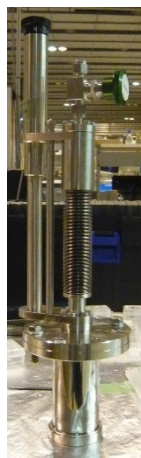
HAXPES測定装置 (HV-CSA装置)



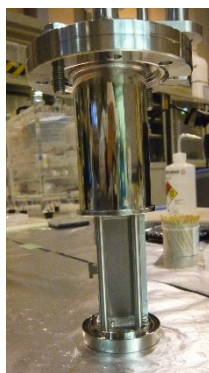
H. Oji *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **502** (2014) 012006.
陰地ら, J. Surf. Anal. **21** (2015) 121.



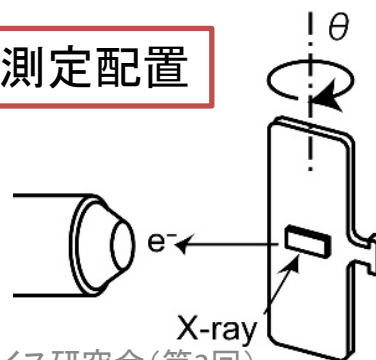
大型試料ホルダー



トランスファーベッセル

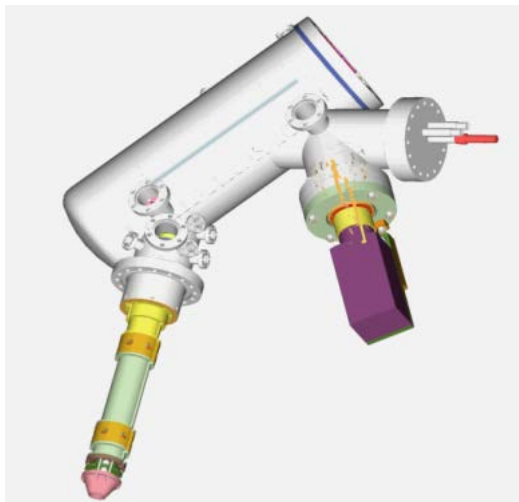


測定配置

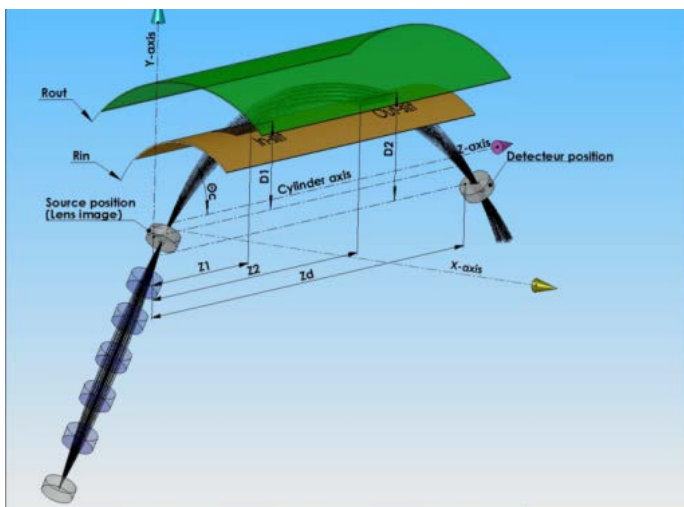


非大気試料導入機構と
試料バンクを整備 (2015.1)

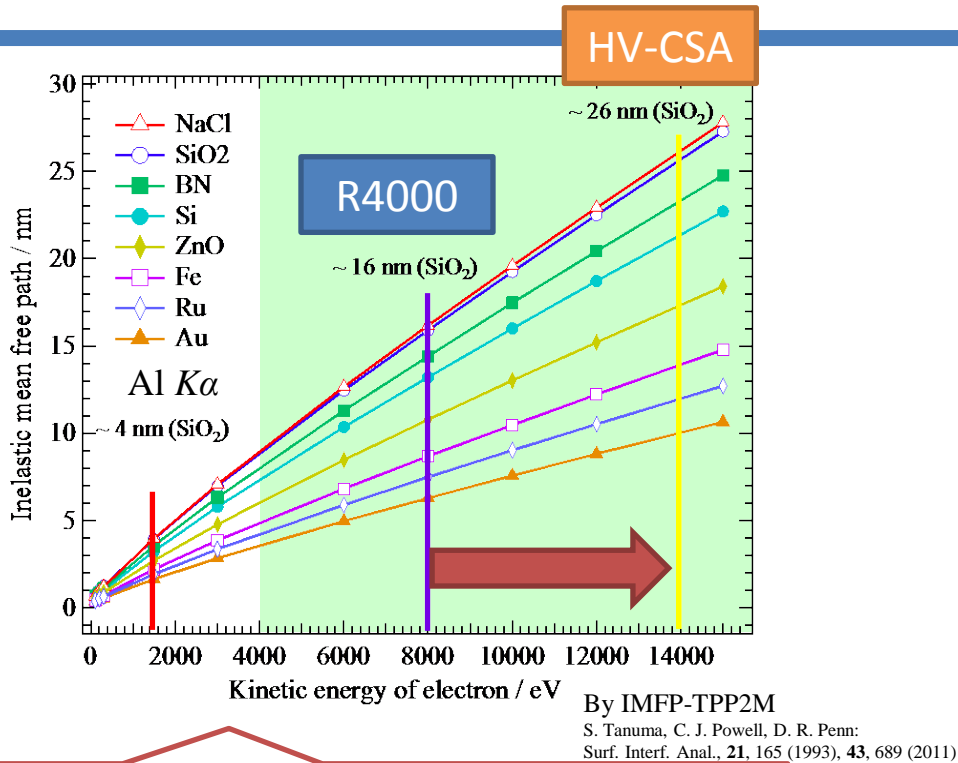
Focus HV-CSA 300/15電子分光器の特徴



- 形式: **円筒扇 (Cylindrical sector) 型**
- 測定エネルギー範囲: 0 – **15 keV**
- パスエネルギー: 1 – 500 eV (通常50 – 100 eV)
- レンズ倍率: 5 – 60 倍 (通常 5-10倍)
- 入口スリットサイズ:
(縦)0.5, 1.5, 4.5 mm × (横)12 mm
- 二次元検出器 (MCP + 蛍光スクリーン + CMOSカメラ)
- **外部制御可能** (TCPサーバ機能)



HV-CSA導入のメリット



Element	1s
28 Ni	8333
29 Cu	8979
30 Zn	9659
31 Ga	10367
32 Ge	11103
33 As	11867
34 Se	12658
35 Br	13474
36 Kr	14326
37 Rb	15200

X-RAY DATA BOOKLET
Lawrence Berkeley Laboratory,
University of California

Element	2s	2p1/2	2p3/2
68 Er	9751	9264	8358
69 Tm	10116	9617	8648
70 Yb	10486	9978	8944
71 Lu	10870	10349	9244
72 Hf	11271	10739	9561
73 Ta	11682	11136	9881
74 W	12100	11544	10207
75 Re	12527	11959	10535
76 Os	12968	12385	10871
77 Ir	13419	12824	11215
78 Pt	13880	13273	11564
79 Au	14353	13734	11919
80 Hg	14839	14209	12284
81 Tl	15347	14698	12658
82 Pb	15861	15200	13035
83 Bi	16388	15711	13419
84 Po	16939	16244	13814
85 At	17493	16785	14214
86 Rn	18049	17337	14619
87 Fr	18639	17907	15031

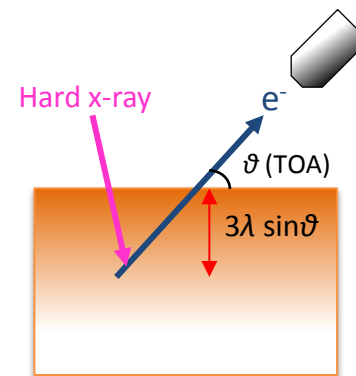
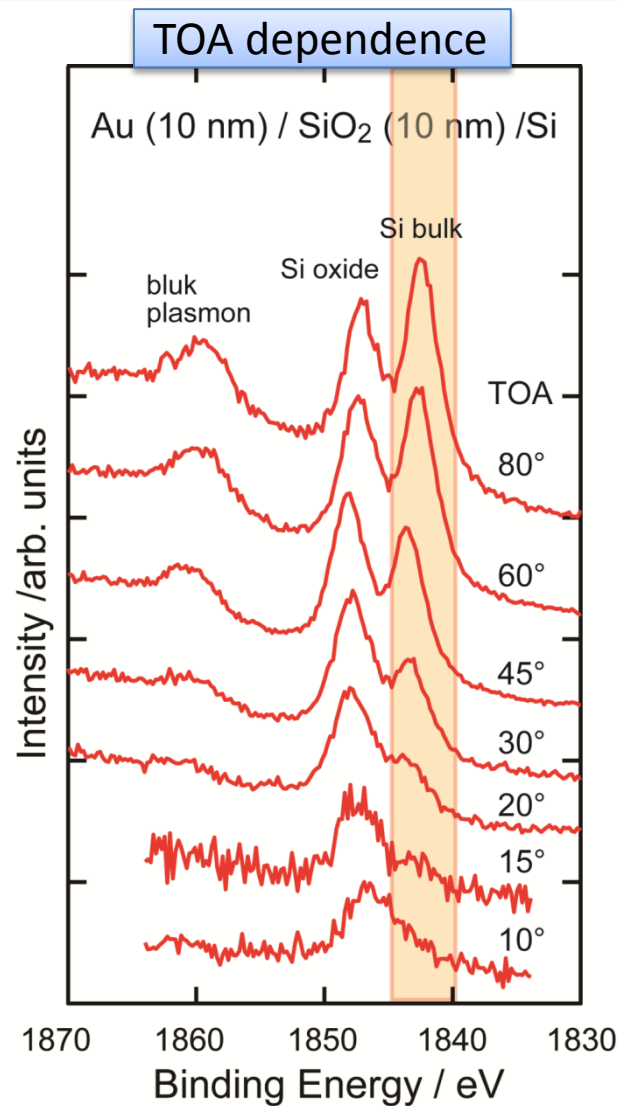
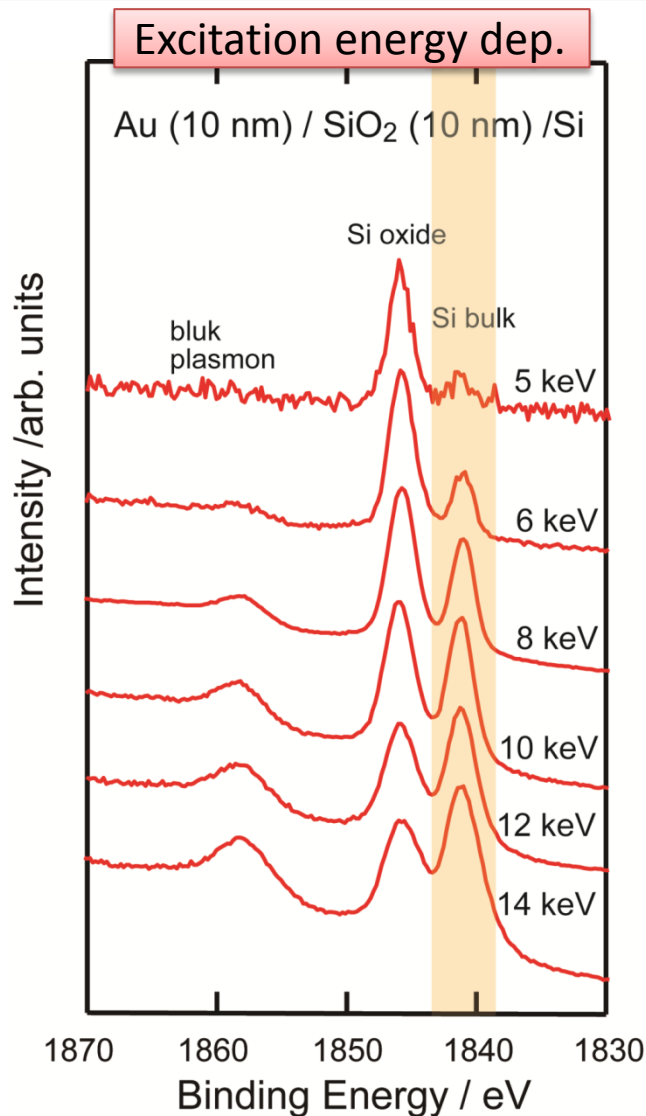
R4000に比べて分析深さがさらに拡大

産業利用上重要な下記の内殻準位
が測定可能に:

1s: Ga, Ge, As, Se

2s, 2p: W, Ir, Pt, Au, Pb

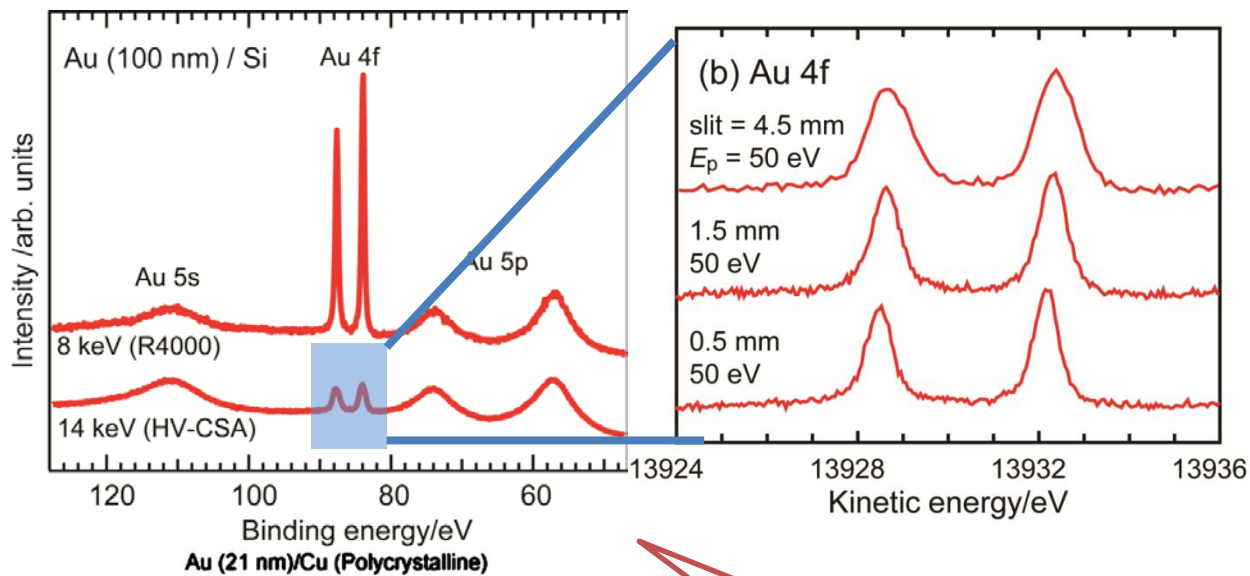
HVCSAのデータ (1): Au/SiO₂/SiのHAXPES TOAおよび励起エネルギー依存性



入射X線分光結晶: Si(111) DCM

※Data taken at BL33XU

HVCSAのデータ (2): Au膜の14 keV励起HAXPESスペクトル

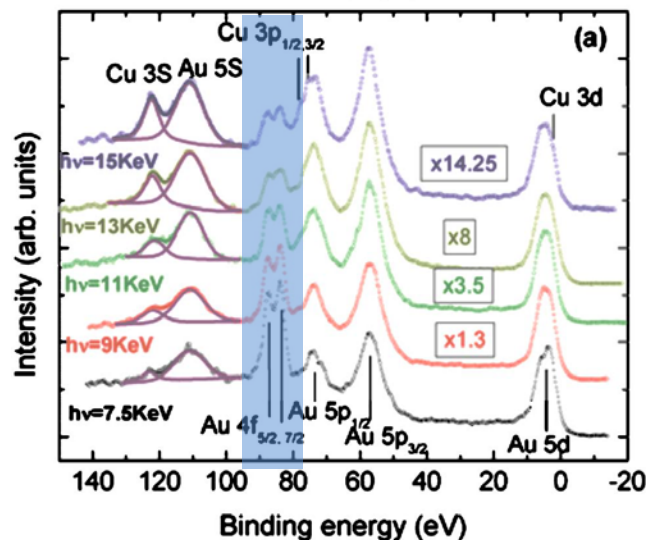


H. Oji *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **502** (2014) 012006.

入射X線分光結晶: **Si(333) DCM**

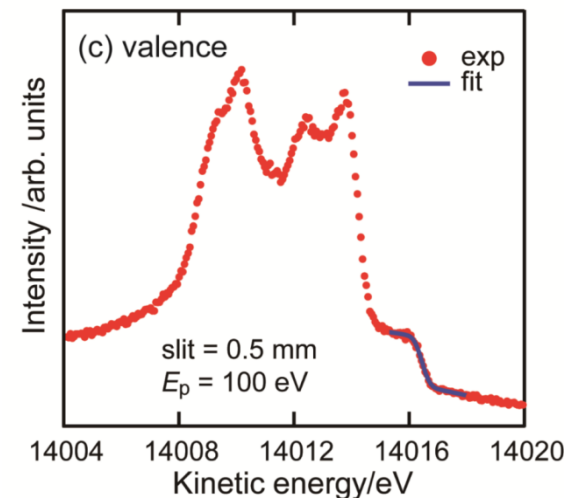
- フェルミ端と価電子帯の詳細な構造を観測
- 総合エネルギー分解能: 0.50 eV

⇒ 14 keV励起でありながら、実用分析に十分な高エネルギー分解能を達成。



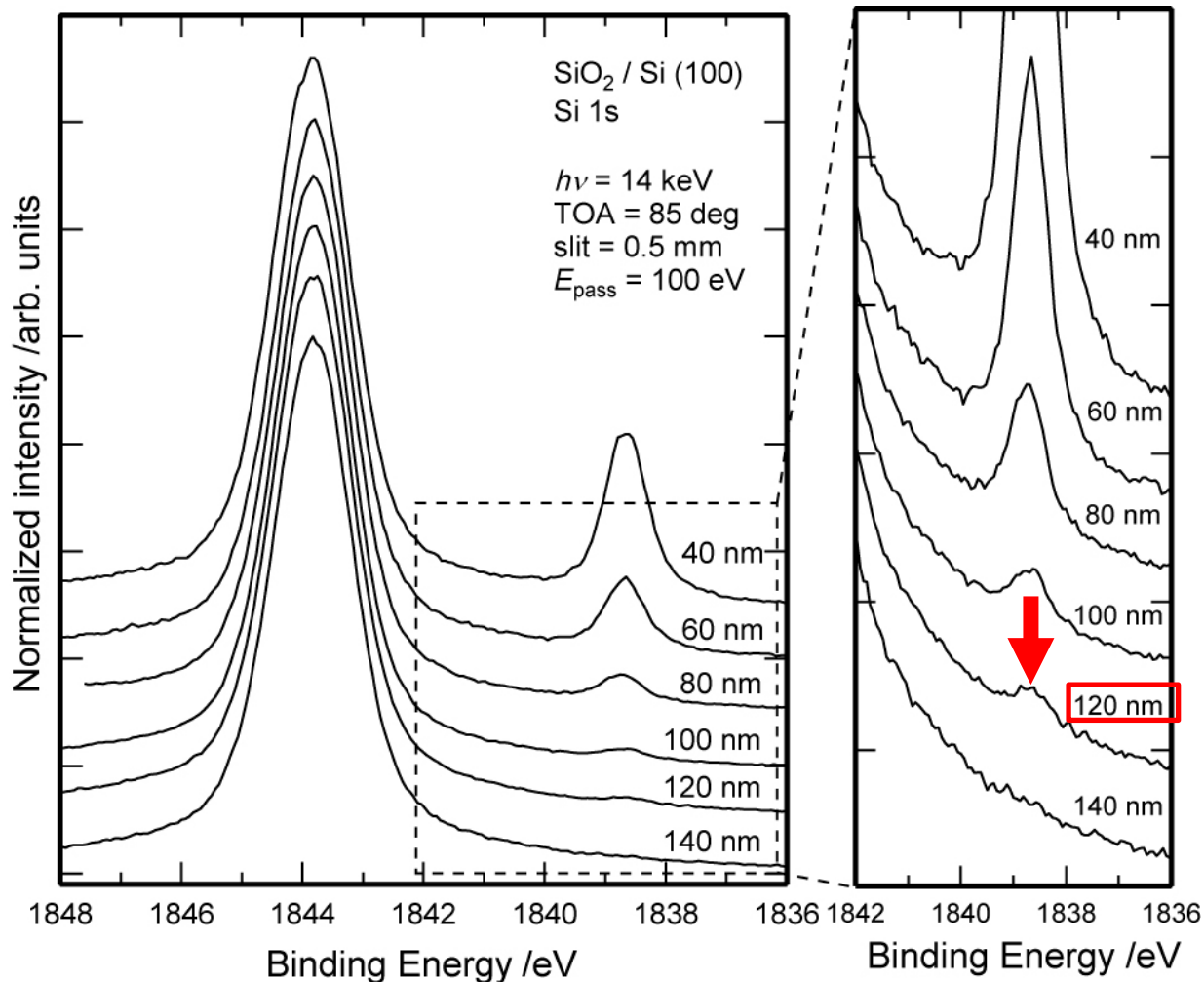
同型アナライザーで測定された既報データよりも高いエネルギー分解能を達成

Rubio-Zuazo *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **81**, 04334 (2010)
SpLine of ESRF (bending magnet BM)
X-ray is monochromated by Si (111) DCM



HVCSAのデータ (3):

SiO₂/Si の14 keV励起HAXPES: SiO₂膜厚依存性



120 nmもの厚みがあるSiO₂層の下
のSi基板からの信号
を検出

陰地ら, J. Surf. Anal. **21** (2015) 121.

まとめ

- HAXPESは、従来のPESより数倍深い分析深度を有する分析手法で、従来困難であったバルクや埋もれた界面の電子状態を分析できる。この特徴は、電子デバイスや二次電池材料等、産業応用研究においても有用である。
- BL46XUは共用かつ産業利用専用としてはSPring-8で唯一のHAXPES実験が可能なBLである。
- R4000装置 (< 10 keV) は、2008年より供用されている。近年ユーザーフレンドリーな測定システムが導入され、利便性が大幅に向上した。また、大気非暴露試料導入機構(トランスファーベッセル)やバイアス印加試料ホルダーが導入され、分析可能な試料の幅を拡大している。
- HV-CSA装置 (< 15 keV) は、2014年度より供用を開始した。本装置により、R4000装置よりさらに深い領域の電子状態を、実用分析に十分な高エネルギー分解能で測定できる。

利用研究課題募集中！

- 利用時期：2015A2期（2015年6月下旬～7月）
- 産業利用ビームラインI, II, III (BL19B2, BL14B2, BL46XU)のみ募集

課題種	申請×切
成果公開優先利用課題	3/26 10:00
産業新分野支援課題	4/2 10:00
一般課題（産業利用分野）	
萌芽的研究支援課題（産業利用分野）	
成果専有課題（一般課題）	
成果専有時期指定課題	随時
測定代行	