

2022/9/22更新

X線光電子分光装置(XPS) 簡易マニュアル 解析編

光電子分光分析研究室

連絡先 鈴木啓太 内線6882

吉田すずか 内線6882

SPECSURF Analysisによる解析



XPS,EDS解析用PC

XPS装置用PC、解析用PC2台にXPSスペクトルの解析ソフト「SPECSURF Analysis」がインストール済みです

データ取得後、解析用PCにデータを移動させて様々な解析を行いましょ。ユーザーの方は解析用PCを無料でご利用頂けます

ここでは解析ソフトの一般的な利用法について紹介します



・主なデータ処理・解析機能

Processメニュー

Smooth:

スペクトルのスムージング

Add or Subtract spectra:

スペクトル同士の加算減算

Charge Correction:

取得したスペクトルのリファレンスピークのエネルギー値を元にチャージシフトの補正

Satellite Removal, Spike Removal:

サテライトピーク、スパイクノイズの消去

Background Subtraction:

バックグラウンドの減算処理

Markers:

Wide scanスペクトルから元素同定を行う

Calculateメニュー

Chemical Profile:

Depth Profileデータに対する波形分離

Curve Fitting:

スペクトルの波形分離

Quantification:

相対定量計算

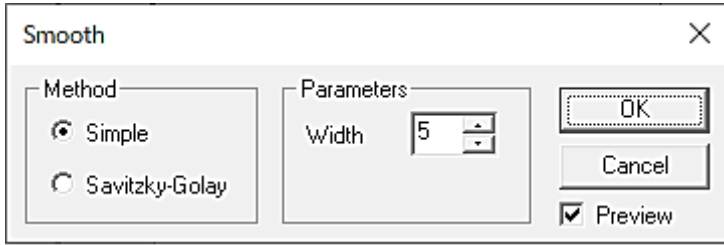
Peak Details:

ピーク強度・位置・半値幅の表示

Overlayer Thickness:

薄膜試料の測定結果に対して膜厚算出

Smooth



表示しているスペクトルのデータセット**全て**に対して平滑化処理を行います

▪ Method

Simple: 単純移動平均法による平滑化処理

Savitzky-Golay: 多項式適合法による平滑化処理

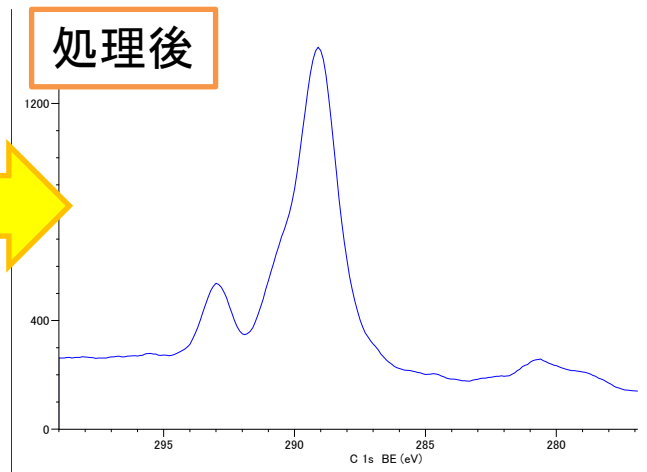
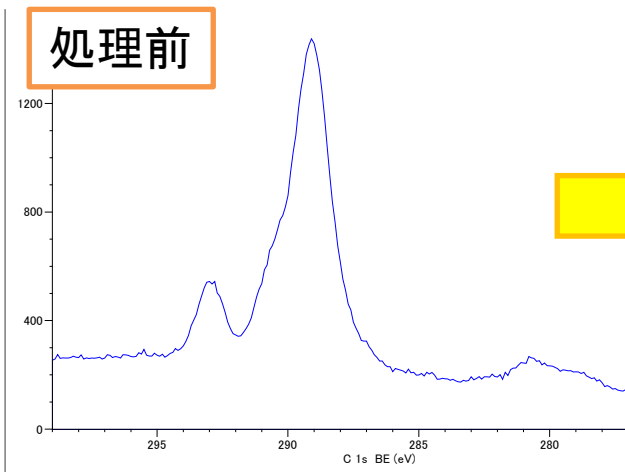
最小二乗法により多項式に近似出来る点を求めて平滑値とする
こちらの方がピーク形状を残しやすいと思います

▪ Parameters

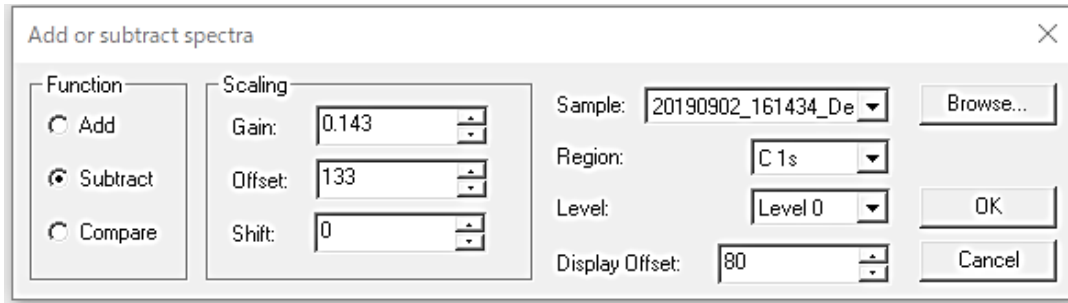
平滑化演算に使用する参照点数

多過ぎると効きが良くなる分、微細な特徴を失います

OKを押すとデータに平滑化処理が行われます
Previewのチェックを切り替えると処理前後のスペクトルに切り替わります



Add or Subtract spectra



▪ Function

Add: スペクトルの和

Subtract: スペクトルの差

Compare: スペクトル形状比較

▪ Scaling

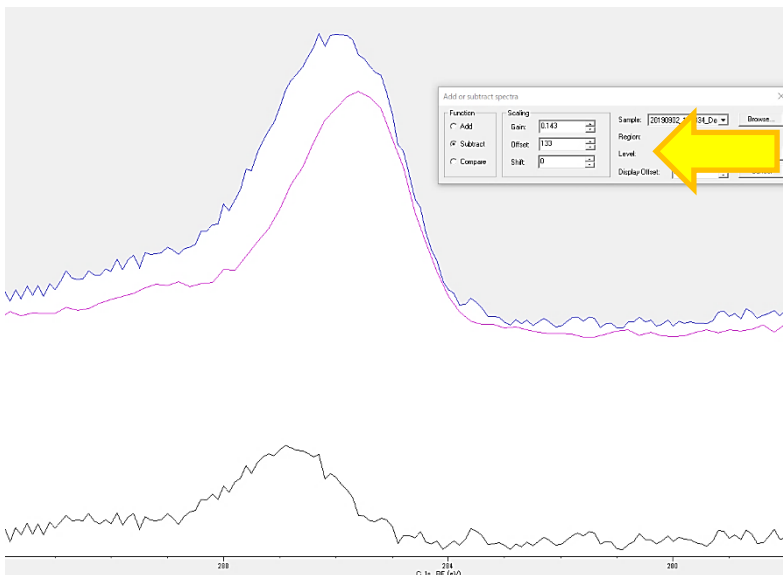
Gain: スペクトルに定数乗算し
強度変更

Offset: スペクトルに定数加算

Shift: スペクトルのエネルギー軸移動

処理したいスペクトルを表示した状態でAdd or subtract spectraを起動。Browseで比較スペクトルを呼び出し、Region, Levelを選択

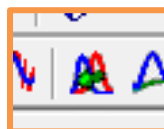
スケールを整えて演算の種類を選び、OKを押すと演算が実行される



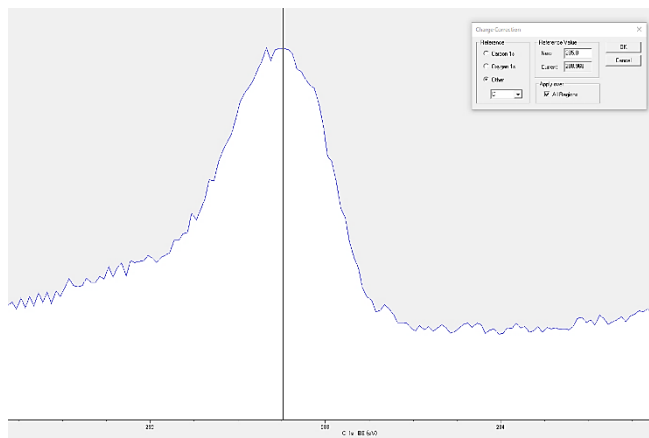
青線が元のスペクトル
赤線が比較スペクトル
黒線が演算処理結果

保存すると演算結果のデータのみが残ります

Charge Correction



試料の帯電によってピーク位置が正規の値からずれている場合に、リファレンスとなるピーク位置と正規の値との差を讀んで全てのRegion, Levelに対してエネルギー軸の補正を行います



例えば左の炭素1sのスペクトルの289eV付近のピークは本来C-C結合由来のものなので285.0eVが正規の値です

参照とするハンドブックや測定条件等によります

Charge Correctionを呼び出した際に表示されるラインをリファレンスピークの位置に合わせ、Reference ValueのNewの項目に正規の値を入力し、OKを押すとNewとCurrentの差だけ全てのRegionのエネルギー軸がずれて値が補正されます

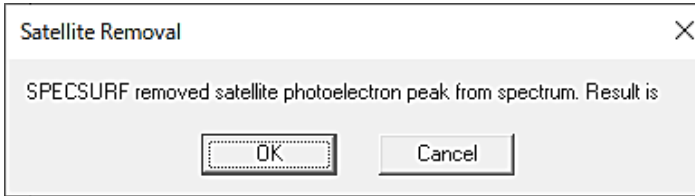
リファレンスピークは何でも構いません。一般的には測定試料に必ず付着するとされるコンタミネーションのC1sのピークをリファレンスと扱います。測定前までの行程はともかく、装置導入後の真空引きでロータリーポンプのオイル由来の成分が試料に付着すると言われています。オイルの成分はベンゼン環を形成しているのでC-C結合の値をコンタミのピークに対して当てると良いと思います。とは言っても測定前までの処理過程や環境でどんな成分が付着しているかは分かりませんし、C-C結合の値も参考とする文献やデータベースで結構値が違います(284.0~285.0eVぐらい)。カーボンテープなど固定に使っている材料の炭素成分がスペクトルに出る場合がありますので、コンタミ成分との区別もおかないと失敗します

他にリファレンスを試料に用意する方法として試料にAuなど化学状態があまり変化しないリファレンス元素を試料表面にコーティングしたり、紛体であれば紛体を混ぜ込んだり、メッシュを重ねて測定するなど色々あると思います

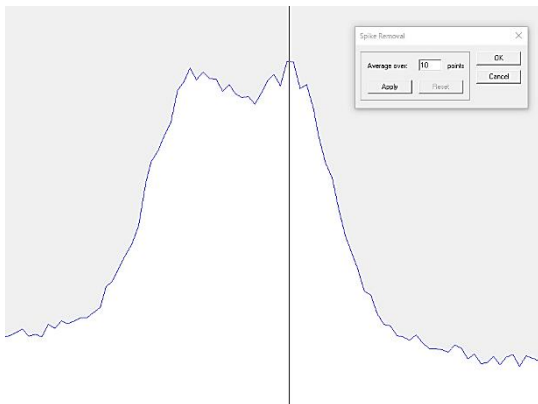
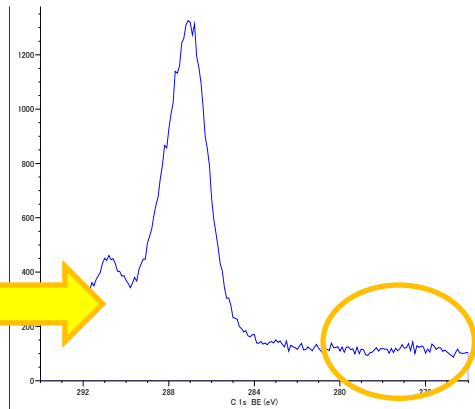
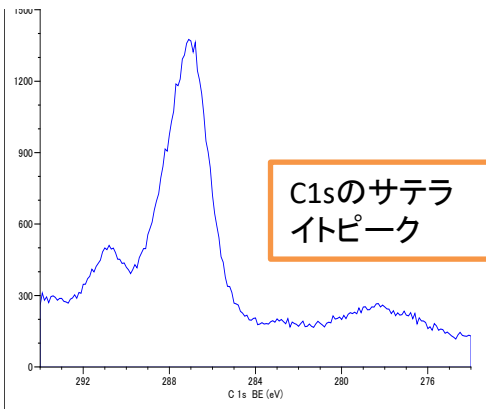
単一のリファレンスのみでシフト量を考察するよりも複数のリファレンスで、測定している試料の化学状態について、全体的に整合性の取れるシフト量を見積もる必要があります

導電性がない試料はもちろん、導電性がある試料でも数eV高エネルギー側にシフトしてる事が割とあります

Satellite & Spike Removal

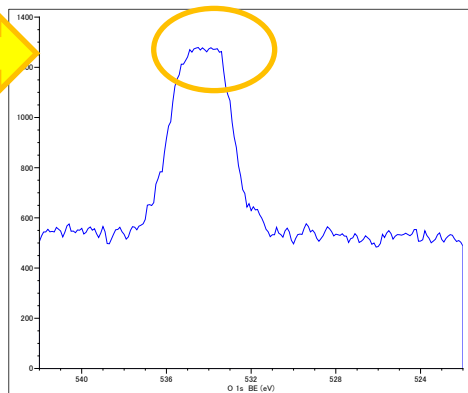
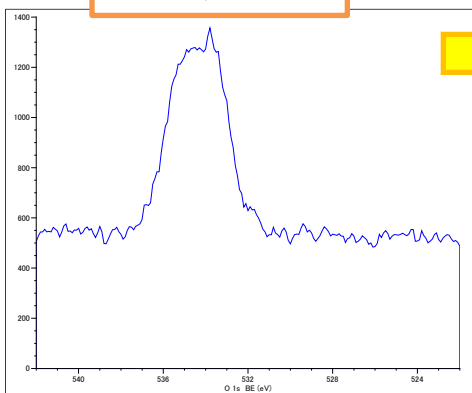


Satellite RemovalをOKすると MgK α /AlK α 線で測定したスペクトルから、サテライトピークを自動で認識して除去処理します

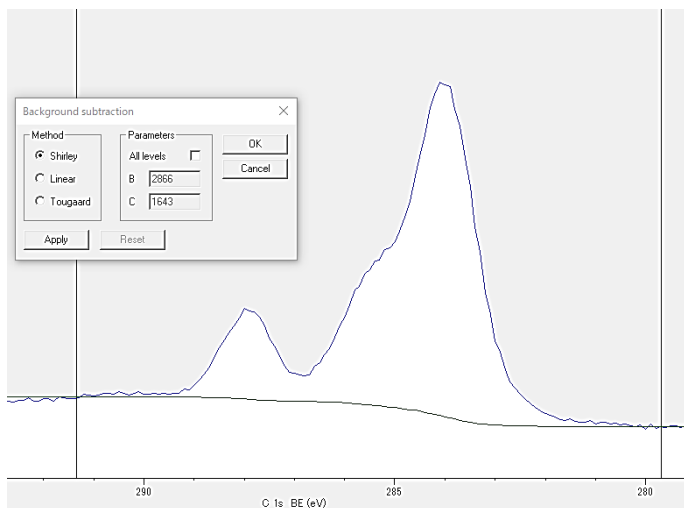
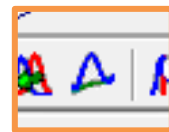


スパイクノイズがある場合、Spike Removalでノイズ位置にラインを当てて平滑化参照点数を入力し、OKを押すと除去出来ます

スパイクノイズ



Background Subtraction



Background Subtractionを選択すると二つのラインカーソルが表示されます。ピークの終始点にラインカーソルをドラッグし、Methodを選択、Applyボタンで形成されたバックグラウンドをスペクトルから除去します

Method

Shirley: ピーク強度に比例した曲線を形成

この方法が一番やりやすいです

Linear: 直線形でバックグラウンドを形成

Tougaard: Shirley法に電子の散乱効果を含めた方法

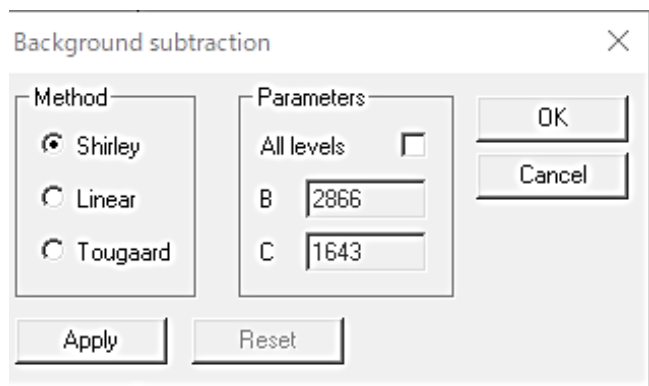
$$\int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\{C + (E' - E)^2\}^2} J(E') dE'$$

E: 光電子エネルギー

J(E): 観測されるスペクトル

B, C: パラメータ

優れたメソッドですが、パラメータの値を決めるのが難しいです。B~2900、C=1643が標準値で、計算範囲を広く取るようラインの位置を取った方がいいです



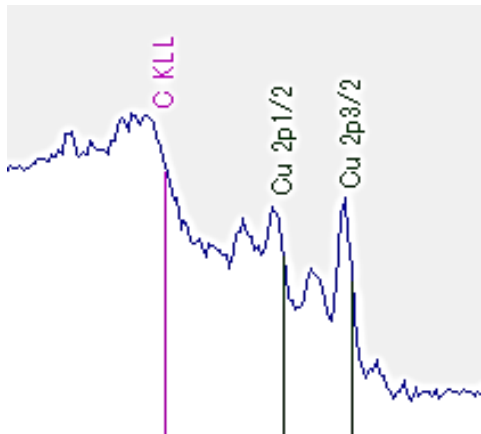
All levelsにチェックをつけるとdepth profileのスペクトル全てにバックグラウンド除去を行います

定量計算を行っていく場合はこの除去処理を事前に行っておきます

Markers



Wide scanの結果に対してピークの同定をします



Markersを選ぶとスペクトル上にラインカーソルが現れます。ピークにドラッグして当てるとSuggested Peaksに想定される元素一覧が表示されます。Elementから元素を選択してAddを押すと元素名がスタンプされます。元素によってはChemical Shiftの一覧も載っており、これもスタンプ出来ます。最後にOKをクリックするとスタンプが残ります

Displayのチェックボックスで表示を各種変更出来ます

Element	Shifts	Chemical Shift (eV)
LiF	1s	684.8
LiF	1s	684.8
LiF	1s	685.1
LiF	1s	686.0
MgF2	1s	685.8
MgF2	1s	685.4
MgF2	1s	687.0
NaBF4	1s	687.0

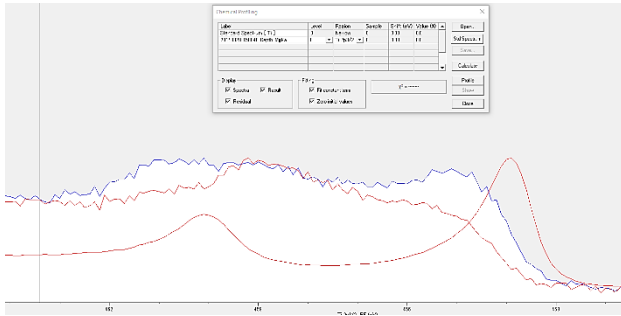
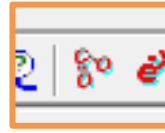
XPSハンドブックアイコンで標準試料のスペクトルを見る事が出来るので参考にして下さい

スペクトルにはピークではないものが良く映り込みます。間違っ同定してしまわないように気をつけて下さい。サテライトピーク、オージェピーク、スピン軌道相互作用による分裂など

Mg-Kαだと730eV高いところにO-Kα由来のスペクトルが、230eV低いところにAl-Kα由来のスペクトル(ゴーストピーク)が重なる事があります

近くに置いた別試料のピークが映る事もあります

Chemical Profile



主にDepth profileなどの多重スペクトルに対して、目的となる化学状態の標準スペクトルを用いて最小二乗法を用いた波形分離を行います

遷移金属などは標準スペクトルを使ったこの波形分離の方が合いやすいです

二つのラインカーソルの間が計算範囲です

Chemical Profiling

Label	Level	Region	Sample	Shift (eV)	Value (%)
Standard Spectrum [Ti]	0	Narrow	0	0.00	0.0
20140320_150840_Depth_MgKa	0	Ti 2p3/2	0	0.00	0.0

Buttons: Open..., Std Spectrum, Save..., Calculate, Profile, Show, Close

Display: Spectra Result Residual

Fitting: Fit constant term Zero initial values

$\chi^2 = \dots\dots\dots$

この例ではTi酸化膜が表面に形成されたTi試料のデプスプロファイル結果に対し、標準スペクトルのTi(metal-Ti、バルク成分)と、デプスプロファイルの最初のスペクトル(酸化Ti、最表面成分)を呼び出して波形分離を行っています。この結果として、酸化Tiとmetal-Tiのプロファイルが描かれます

Openで波形分離に用いるスペクトルを呼び出します。Std Spectrumボタンでハンドブックにある標準スペクトルのデータも呼び出せます。Calculateボタンで計算を開始します

結果はProfileボタン、Show/Hideボタンでグラフや表で見れます

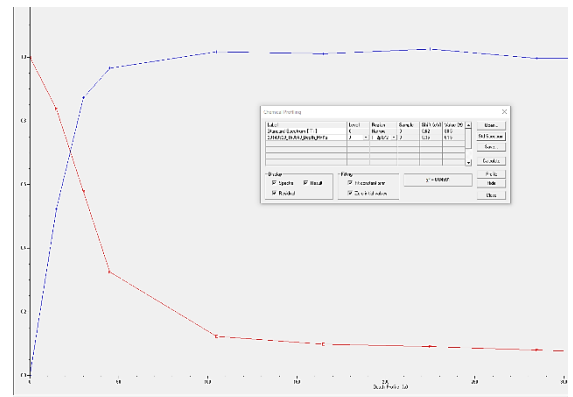


青: metal-Ti
赤: 酸化Ti

Chemical Profiling : Calculating Profile

Standard Spectrum [Ti]		20140320_150840_Depth_MgKa	
Value(%)	Shift(eV)	Value(%)	Shift(eV)
0	0.0	100.0	-0.00
1	38.5	61.5	0.15
2	60.2	39.8	0.05
3	74.8	25.2	0.07
4	89.3	10.7	0.01
5	91.2	8.8	-0.05
6	91.9	8.1	-0.23
7	92.7	7.3	-0.27
8	93.7	6.3	-0.07
9	93.9	6.1	-0.13

Buttons: Save As..., Close

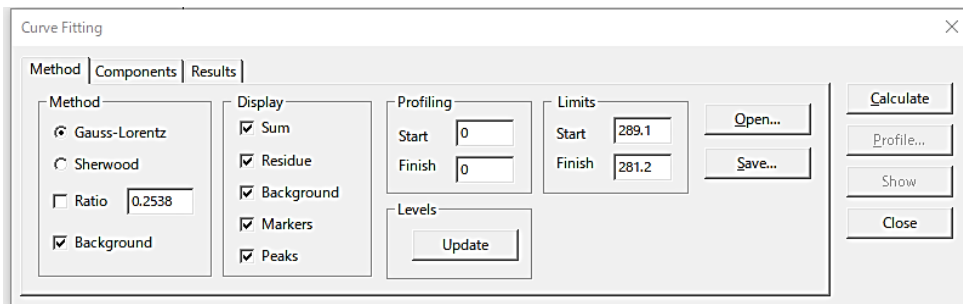


Save Asで計算結果を保存出来ます

Curve Fitting



Curve Fittingでは得られたスペクトルに対し、最小二乗法で合成関数のフィッティングを行います



・Method

Gauss-Lorentz: ガウス関数とローレンツ関数の混合関数

Sherwood: Gauss-Lorentz混合関数の高エネルギー側にテーリングを付加した非対称関数

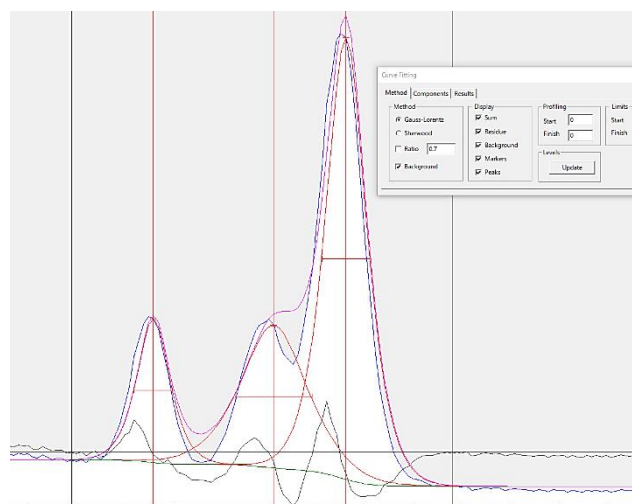
Gauss-Lorentz型は軽元素に合います

Sherwood型は表面薄膜層の下地から出てきているピークや遷移金属類に対して選択すると良いと思います

合成関数の成分ピーク形状をGauss-Lorentz型かSherwood型か選択します

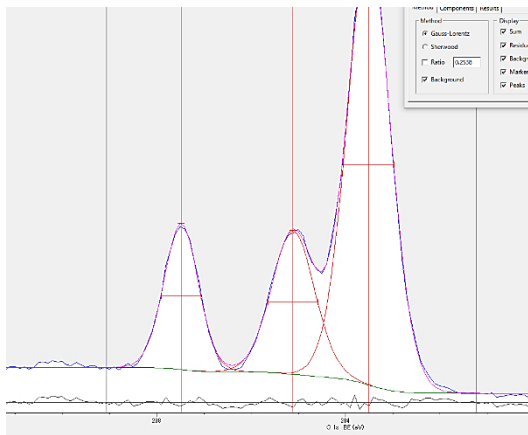
Ratioにチェックを付けるとGauss-Lorentzの混合比をボックスに入力された値で固定します

Backgroundにチェックを付けると、Shirley型のバックグラウンド曲線を形成し、合成関数に対して合成します



スペクトル上で左クリックすると赤色のラインでフィットさせる関数が現れます。分離したい数だけ関数を呼び出し、実測スペクトルに近づくようエネルギー値、半値幅、強度をドラッグで修正します

Curve Fitting



Calculateボタンでフィッティング計算を行います

赤ライン: フィッティング関数の各成分

青ライン: 実測スペクトル

黒ライン: 実測データと合成関数の残差

緑ライン: バックグラウンド曲線

ピンクライン: 合成関数

Energy	Intensity (cps)	Width/2	Area	Ratio
283.502	4395.52	0.538123	522.075	62.9365
285.106	1441.21	0.532809	169.489	20.432
287.477	1468.27	0.425712	137.962	16.6314

Save

Summary

Data

Save...

$\chi^2 = 0.12850$

Calculate

Profile...

Show

Close

計算結果はResultsタブで確認出来ます
最小二乗法の残差平方和の値も表示されます。0に近づくと当てはまりの良いフィッティングと言えます

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum \frac{(I_0 - I_f)^2}{I_f}$$

N: フィッティング点数

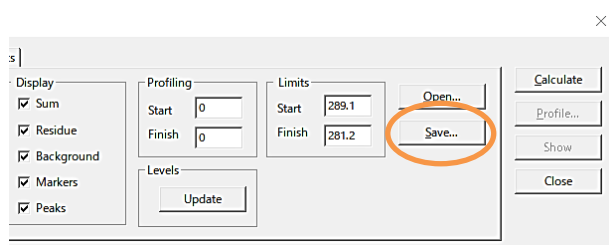
I_0 : 実測スペクトル強度

I_f : フィッティング計算結果の強度

Saveボタンで左表のデータと各フィッティング関数成分のグラフデータを保存出来ます

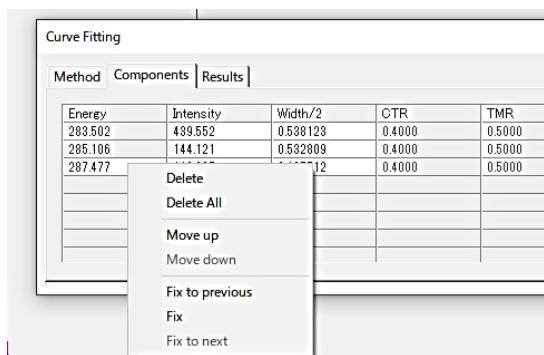
デプスプロファイルなど多重スペクトルにCurve Fittingを行うと、各レベルの波形分離計算のプロファイルを得られます

Curve Fitting



保存形式は「.ssc」です

Methodタブの方でSaveすると成分関数の設定値を保存する事が出来、また呼び出す事や、他の解析(Quantificationなど)にこの波形分離計算結果を利用する事が出来ます



Componentsタブではフィッティング関数の各成分の各パラメータが表示されます。値を直接入力出来ます

セル上で右クリックする事で関数の消去>Delete)、各パラメータの固定(Fix)、各パラメータの上下の行との相対値の固定(Fix to previous, next)が可能です

波形分離による化学状態同定のポイント

- まず分析したい元素のスペクトルを出来るだけS/N良く、分解能良く、正確に取得する。ダメなスペクトルを前に波形分離を試行錯誤してもまともな答えは出ません。試料の前処理やホルダーへの固定法も条件を整える事が重要です
- 他の分析結果、実験条件、標準試料からの類推で、ある程度現れるべき化学状態について絞られている必要があります。無策な波形分離の計算結果からのみでは化学状態は同定出来ません
- フィッティング計算を行う際、出来るだけフィッティング関数成分のパラメータ(変数)を固定出来ている方が良いでしょう。そのためには上記の通り、ある程度化学状態について予測がなければなりません。予測がしていればハンドブックや参照してる論文の値などを持ち込んでパラメータ(特にエネルギー値)をFixして計算させましょう。相対値の固定(Fix to previous, next)はチャージシフトの補正の誤差や測定環境の違いにも対応出来るので、各化学状態のピーク位置の相対値固定をお勧めします
- スペクトル形状から視認出来るピークの数だけフィッティング関数の成分を用意しましょう。視認出来ていないのに関数成分を無暗に増やすと訳が分からなくなります。フィッティング結果の残差成分を見て、ノイズレベルを超えたピーク形状が見られたら関数成分を追加した方が良いでしょう
- X二乗の値を出来るだけ小さくなるようにしましょう。ただ関数成分を増やすと嫌でも小さくなりますので注意です
- 波形分離後の各元素間でのモル比(定量比)を見て、仮定している化学状態の組み合わせと一致しているか確認しましょう。またはそうなるように波形分離を進めていきましょう
- スピン分裂を内包しているピークは左右非対称です。スピンごとにフィッティング関数を用意しましょう。各スピンのピーク強度は $2 \times j(\text{縮重度}) + 1$ になります。2p_{1/2}と3/2なら1:2、3d_{3/2}と5/2なら2:3、4f_{5/2}と7/2なら3:4の面積比となります

Quantification



Quantification

Regions Settings

Intensity

Peak Height

Peak-Peak

Peak Area

Profile / Table

Data

Quantify (Atomic%)

Intensity (cps)

Y Axis Style

Absolute

Normalised

Curve Fit Result

Peaks

Background

Threshold

OK

キャンセル

Profile

Table

Narrow scan等のスペクトルに対してQuantificationを選択すると相対感度因子法による定量計算が行えます
予めバックグラウンドは除去して下さい
始めにSettingsタブでIntensityの種類を選びます
Peak Height(計算範囲内の最大強度をピーク強度とする)
Peak Area(計算範囲内のスペクトル強度面積をピーク強度とする)
計算範囲はスペクトル上の緑と赤のラインカーソルの間です

Quantification

Regions Settings

Element	State	Label	Sensitivity	Intensity (cps)	Atomic %	CurveFit File
C	1s	C 1s	4.0789	7266.13	42.03	...
O	1s	O 1s	10.9556	20914.58	45.05	...
Cr	2p3/2	Cr 2p3/2	28.6380	15679.54	12.92	...

OK

キャンセル

Profile

Table

Regionsタブでは測定したElement, Stateが自動で選ばれ、それぞれのSensitivityが呼び出されており、定量結果も出ています。Atomic%のチェックを外すと定量計算から外れます

Quantification Profile

	Level	Level	C 1s	O 1s	Cr 2p3/2	Save As...
1	0	0	42.034631	45.046202	12.919167	

Close

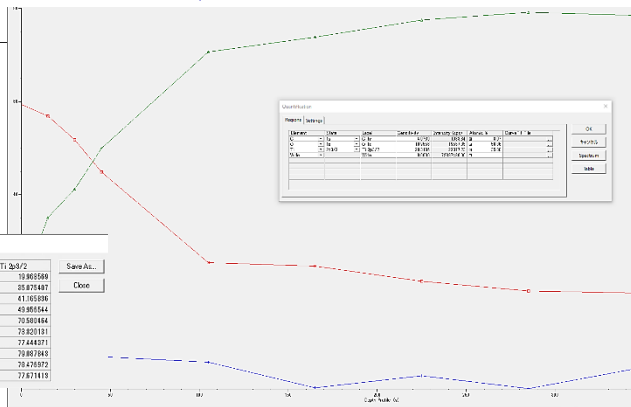
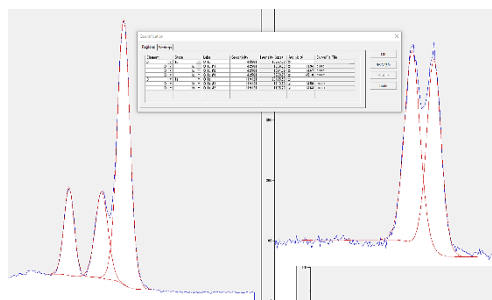
Tableをクリックすると定量のプロファイルが現れます。Save Asで結果の保存が出来ます

Quantification

Element	State	Label	Sensitivity	Intensity (cps)	Atomic %	CurveFit File
C	1s	C 1s	4.2584	10797.23		...
C	1s	C 1s #1	4.2584	1379.62	11.94	C.SSC
C	1s	C 1s #2	4.2584	1694.89	14.67	C.SSC
C	1s	C 1s #3	4.2584	5220.75	45.18	C.SSC
O	1s	O 1s	11.9121	23195.60		...
O	1s	O 1s #1	11.9121	4713.59	14.58	O.SSC
O	1s	O 1s #2	11.9121	4405.23	13.63	O.SSC

Regionsタブで、Curve Fittingの結果を呼び出す事が出来、各関数成分ごとの定量値を計算する事が出来ます

sherwood型でfittingしたデータは呼び出さないのでください。バグった値が出ます



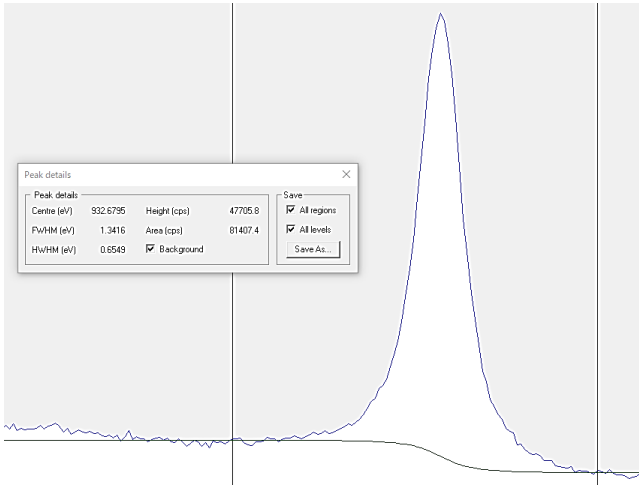
Level	Time	O 1s	C 1s	TI 3s/2
1	0	20.618101	56.291302	75.963589
2	1	0.018534	56.954619	55.921487
3	2	7.070993	51.794130	41.101896
4	3	5.193260	44.981076	43.995244
5	4	0.035292	25.588274	70.905864
6	5	-1.438926	24.888143	75.820131
7	6	1.751446	21.644184	77.448371
8	7	-1.521175	18.208952	70.861789
9	8	2.638462	18.892055	70.426572
10	9	7.652487	14.894150	77.671819

Depth Profileに対してはProfileボタンで左画のような定量結果のグラフを得る事が出来ます

スピンの分裂とSensitivityの値

- 各元素のIntensityの値をsensitivityの値で割ったものを規格化したものがatm%になります。Sensitivityの値はnarrow scanで測定した元素とstateによってデフォルトの値が現れます。スピンによる分裂がある場合、intensityは指定しているスピンだけのピークを取るようして下さい(例えばAgなら3d5/2のピーク強度だけ取る。3d7/2のピークは除外する)。別のスピンのピークまでintensityの数えに含めるとおかしくなります
- 軽元素などではスピン分裂が起きているものの、スピン間のエネルギー差が小さすぎて実質一つのピークに見えるものがあります。Quantificationでのstateまたはlabel表示で軌道だけでなくスピンまで指定して表記していても、ピークが実質一つに見える元素についてはそのsensitivityの値は両スピンの合算つまり見えているピーク自身のsensitivityになっています(例えばmetal-Alの2pは中に3/2と1/2のスピンを内包してます。QuantificationではAl2p3/2とラベルに表記されたsensitivityの値は実はAl2p3/2だけの値ではなくAl2p全てのsensitivityになっています)

Peak Details Overlayer Thickness



二つのラインマーカーで選択した範囲のピークについて情報を算出します

情報をSave Asで保存出来ます
BackgroundにチェックするとShirley型のバックグラウンドを除去します

Overlayer Thickness Calculation

	Substrate	Overlayer
Element	Cu	Au
Region	2p3/2	4f7/2
Energy	932.0000	84.0546
Intensity	475.6	665.6
Density	8.92	19.3
Cross-section	16.73	9.58
Mean free path	1.05017	1.99886
Atomic mass	63.546	196.967

Tilting Angle (deg.)

Result
Thickness (nm)

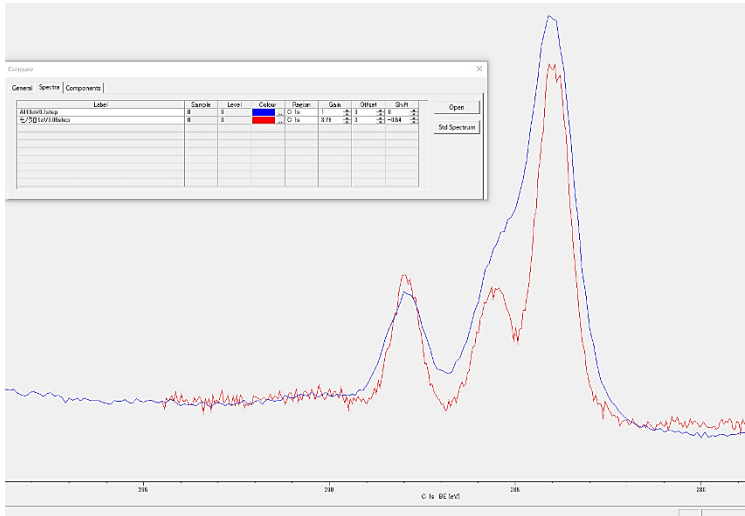
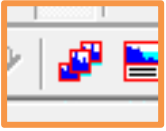
選択された薄膜と下地層からの光電子ピークのIntensityから薄膜の膜厚を算出します

※対象となるピークが同一領域に含まれている必要があります。Wide scanスペクトルでやるか、薄膜成分、下地成分両方抑えるようNarrow scanを実行して下さい。またバックグラウンドは除去しておきます

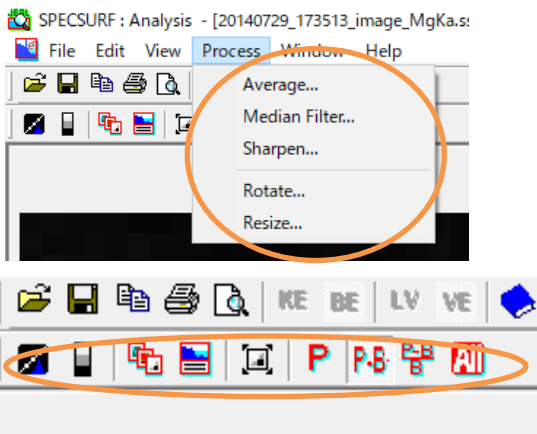
Element・Regionを薄膜と下地それぞれ設定します。DensityやCross-sectionなどのパラメータが用意されます。スペクトル上のラインカーソルを薄膜成分と下地成分の各ピークに当て、ホルダーを傾けている場合はTiltを入力します

Resultに計算結果が出ます

その他



CompareアイコンでCompare機能を呼び出せます。複数のスペクトルを重ねて表示したり、波形分離結果を載せる事が出来ます。スペクトルの比較に便利です



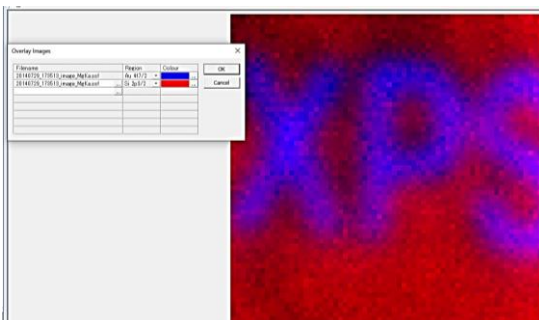
Imageデータを開くと画像の編集が行えます

各種アイコンでは

- ・コントラスト・ブライトネスの調整
- ・マッピングの重ね表示
- ・像のリサイズ
- ・強度の定義の変更

Processメニューでは

- ・Average処理(平滑化)
- ・Median Filter処理(ノイズ除去)
- ・Sharpen処理(エッジ強調)
- ・像の回転、リサイズ



おまけ

- 参考になるXPS関連サイト
NIST XPS databases ← XPSのデータベースが豊富に載ってます
<http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
XPS(X線光電子分光)データベース ← 各元素のピーク位置やケミカルシフトがまとめられてる
<http://techdb.podzone.net/>
LaSurface com ← XPSだけでなくAES、UPSもデータがあります
<http://www.lasurface.com/xps/index.php>
Thermo Fisher scientific Table of Elements ← 元素ごとのスペクトルの色んな情報があり、有益
<https://www.thermofisher.com/jp/ja/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html>
XPS Reference Pages ← ウェスタンオンタリオ大学のデータベース。解析手法なども豊富
<http://www.xpsfitting.com/?m=0>
- 参考になる教科書
表面分析技術選書 X線光電子分光法 日本表面科学会 編(丸善)
← とりあえずまずはこれだけ読んでおけば大丈夫です
- 遷移金属類の化学状態分析では一緒に出てくるオージェピークを取っておくと役立ちます。光電子のケミカルシフトはないけどオージェピークが結構ずれてて違いがあったりします。もしくは初めからオージェ分光装置を使って下さい
- 化学状態分析ではcurve fittingの手法の他、chemical profileでの主成分分析という手やオージェパラメータ測定など色々あります。軽元素類はcurve fittingでgauss-lorentz型を使う。遷移金属などピーク形状が歪なものはSherwood型を使うor主成分分析を行うorオージェパラメータを見ます。主成分分析は化学状態の成分の可能性のあるものを用意して各々スペクトルを取得し、そのスペクトルを利用して波形分離をするというものです。全て測定サンプルと同一条件でスペクトルを取る必要があります。オージェパラメータは光電子ピークとオージェピークの相対値を読むものです
- ピークの強度が足りないという場合、①サンプル量を増やす(紛体など) ②ステージ軸をしっかり調整 ③測定エネルギー範囲をギリギリまで絞って時間を稼ぐ ④必要十分なエネルギー分解能までパスエネルギーを上げるandステップ間隔を広げる ⑤X線強度を上げる(max 12kV25mA、モノクロの場合600wまで出せます)。ただしサンプルにかなりダメージや熱が加わります。またX線も落ちやすくなります ⑥高傾度に傾ける(最大80度、注意) などを試して下さい。また試料前処理としてコンタミネーションがたくさん載ってしまう事のないような手続きを取って下さい。載ってしまったのならAr+イオンガンでエッチングをしましょう(ただし、エッチングによるサンプル影響を考える)
- 試料の準備に気をかけて下さい。サンプル表面を少しでも触ったりいじったりしたらもうコンタミネーションしか成分として出てきません。長い事空気中に置きっぱなしにしてるサンプルもコンタミまみれです。サンプルの保管方法も大事です。表面に何か触れてしまうような事がないようにしましょう。カーボンテープなど揮発物を周囲に置きすぎるのも注意
- 試料の履歴を良く把握しておきましょう。履歴が不明瞭なものを測っても出てきたものの正体がつかめません
- チャージが起きやすい試料で、ピーク半値幅がブロード気味なサンプルの定量評価では強度をピーク面積にしましょう。チャージが原因でピークがブロードになってしまってもピーク面積に変化はないので定量評価に問題はありません。逆にピーク高さで強度を評価すると、目的のピークに微量に混ざっている目的元素(化学状態)以外からの成分を無視出来るので、便利です

おまけ

Ar+スパッタリングによる還元などの影響について

- ・還元により、別の価数のピークが出てきやすい酸化物
Ag₂O, Au₂O₃, CdO, Co₂O₃, Co₃O₄, IrO₂, MnO₂, MoO₃,
Nb₂O₅, NbO₂, RuO₂, Ta₂O₃, Ta₂O₅, U₃O₈, V₂O₅, TiO₂,
Ti₂O₃, NiO, WO₃, PbO, PbO₂, CuO, Cu₂O, CrO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄
- ・アモルファス化により、ピークがブロードになりやすい酸化物
SiO₂, Al₂O₃, GeO₂, Y₂O₃, Cr₂O₃, MoO₂, Bi₂O₃, SnO₂
- ・あまり変わらない酸化物
CaO, MgO, BeO, ZnO, CoO, MnO, SnO, ThO₂, ZrO₂, HfO₂, UO₂

表面科学Vol. 25, No.4, pp. 198-204,2004より参照

スペクトル解析についての細かい話

◆ 波形分離にあたって・・・

XPSでは化学結合状態が評価出来る、とされますがなんとなくスペクトル測定をすれば自動でその試料の化学結合状態の答えが与えられる訳ではありません。まともな試料を用意し、必要な前処理を行い、正確なスペクトルを取得した上で、参照する文献値や標準試料とスペクトルを比較し、必要があれば波形分離などの数学的処理を実施してリーズナブルな結論を得る、そのような手続きが必要です。

波形分離はガウスローレンツ関数など数式を使用してグラフ上のフィッティングを施すだけで、何かの化学状態を自動的に反映して処理してくれるものではありません。波形分離に臨む態度として、何も情報なしでやるのではなく、他の分析や物質の反応の予測を通して、これこれこのような結合種の可能性がある、という想定を立て、それらのピーク位置・形状がどのようなものであるか文献値を調べたり、標準試料・比較試料を用意した上で、このようなスペクトルの形状になるであろうという想定の下でフィッティングをかけます。その為に必要なフィッティング関数の数を決めたり、またはピーク位置や半値幅をある程度指定し実施します。また一方、スペクトルを正確に取得する事で、ピーク形状にわずかに現れるピークショルダー、裾の広がりなどの形状の見え方・試料間での差異に基づいてフィッティングを実施し、得られた分離結果から化学結合状態の組み合わせを考察するという相補的なアプローチが必要です。

また波形分離にあたって着目しているメインピークを取得するだけではなく、測定手法から様々な情報を得て、分離のヒントを得てリーズナブルな分離であるかを検討すべきです。他の元素との相対定量値から考えられる化学状態の組み合わせを絞る事も出来ます。スピン分裂している場合、両方のピークを取得する事で、化学状態の違いがピーク分裂幅に出たり、縮退度からピーク強度の予測も立てられる事もあります。光電子のメインピークだけでなく他の軌道のピーク位置も参考になる場合があります。オージェピークがあればオージェピーク位置も測定し、それぞれのピーク位置から化学結合状態を評価する事も有効です。また化学結合状態によってはサテライトピークの有り無しもあり、これを測定する事も結合状態の重要なヒントになります。また、Ar⁺エッチングを施して測定を行う事や角度分解測定も、その変化を通して試料の構造が分かれば化学状態の手がかりにもなりえます。多角的に情報を得て、波形分離に臨みましょう。

構成元素が多い試料について、酸素のスペクトルの波形分離はかなり難しいです。コンタミネーションも含め多くの要素が混ざり込み、シフトもあまり大きくなり重なりやすいためです。シンプルなシチュエーションでない限りは、全体のピーク位置や定量値を参照する程度にした方が良いでしょう。炭素は比較的ケミカルシフト量が多く、文献も多いので分離しやすいですが、コンタミネーション対策をきちんと行って試料由来の成分を多く取る、または分離出来る必要があります。

正確な波形分離が出来たとして、文献値とぴったりピーク位置が合わない事も良くあります。装置の違い、試料の違いがありますし、チャージ補正の違い、バックグラウンド形成方法、フィッティング手法など解析での差も付くでしょう。感覚的にですが、±0.3eVは許容範囲として見ても良いと思います。逆にそれ以下のケミカルシフトを読むのはかなり難しいと思います。

基本的には軽元素系は1つの化学結合状態に対して、1本のピークが現れますがスピン分裂幅が小さいために一体に見えるだけで2つのピークが内在していたり、分裂幅をある程度持つとショルダーの構造が見える場合があります。また π - π^* などのサテライトピークを持つ場合もあります。遷移金属類では1つの化学結合状態であってもサテライトピークを持つほか、例えばNiOのように多重項分裂を持ち、ピークがいくつも重なった複雑形状を示す場合もあります。ピーク位置情報だけでなく、形状についても文献情報がある事が望ましいです。

スペクトル解析についての細かい話

◆ 波形分離に臨むにあたって・・・Ⅱ

軽元素など遷移金属以外のものは基本的にシンプルなピークで、1つの化学結合状態が1つのピークとして表現されることが多いです。ですが遷移金属類では1つの化学結合状態であっても、プラズモンや内殻と外殻の対電子の結合などにより多重項分裂を持ち、ピークがいくつも重なった複雑形状を示す場合もあります。XPSのデータベースでは1つのピークのピークポジションが示されていることが多いですが、これはそのような複雑な形状を丸め込んだ状態として1つの非対称ピークとして捉えて評価している場合があります。それで十分な場合もありますが、様々な状態の混合物となっているという場合には、評価を誤ってしまう可能性があります。

多重項分裂があるスペクトルの波形分離はかなり困難ですが、もし行いたい場合、多重項分裂のデータベースを参考に、分裂したピークのピーク位置や半値幅などを拘束条件として設定して、波形分離にかけて下さい。文献のサイトとしてはXPS Reference Pagesのサイト(おまけページ参照)がかなり豊富です。例えばCr2p3/2のfittingではCrのメタル、水酸化物はそれぞれ1つのピークとして評価出来ますが、Cr₂O₃は多重項分裂により、5つピークが存在するとされています(ピーク位置は575.7 eV, 576.7 eV, 577.5 eV, 578.5 eV, 578.9 eVに分離)。これだけでも非常にやっかいです。他にも例えばFeではFeメタル、FeOOH、FeO、Fe₂O₃が混合している場合、それぞれFe2p3/2のピーク本数は1、6、5、6本あるとされ、18本にも及ぶと上記のサイトなどで紹介されています。実際にはこのような多重項分裂の形状評価は高分解能な測定が行える装置によるところが多いです。JPS-9200ではAgの標準試料での測定ではMgK α 線源で0.87 eVぐらいの分解能で(12 kV 2.5 mA pass energy:10 eV, step:0.05 eVで測定)、これだとあまり細かい形状評価は難しいかもしれません。モノクロ線では分解能が0.58eV (12 kV 25 mA pass energy:10 eV, step:0.05 eVで測定)となるので、ある程度強度が取れるピークであればモノクロ線での測定が望ましいです、感度は1割近くまで落ちますが。

◆ 精度について・・・

よく精度について聞かれることがあります。なんとも答えにくいですが、例えばですがAgの標準試料のピークについて、同じ条件の測定を繰り返してスペクトルを取得した場合、ピーク位置の変化は0.01 eV程度となることが多いです(定期点検時の値を参照して)。ピーク強度や半値幅の変化も恐らく元の値の0.1%ぐらいと思われる。しかし実際の試料ではそのような感覚には思われなないかと思えます。特に定量値の評価では全く当てにならない印象を持たれることが多いです。一番にはコンタミの存在によるところが多いです。上記の標準試料の測定では事前にエッチングが行われるのでコンタミの存在はない前提です。その他にも形状の影響、深さ方向での不均一さ、試料の変質のしやすさが関わっています。相対感度因子による相対定量評価の場合、表面に層構造がある試料だと値は大きく変わってしまいます。相対感度因子はあくまで測定領域において均一な状態であることが前提の解析手法です。試料自身、サンプリングなどが測定精度に大きく影響を与えるのはどの分析法でもあることですが、測定の特性を良く理解した上で良いコンディションで測定してもらうしかありません。精度に心配がある場合、同条件で同じ試料のスペクトルを何度か測定し、比較してみてください。経時的な試料の変質がなく、S/N比がそれなりに取れていれば、標準試料の時と同程度のブレしかないはずですよ。

スペクトル解析についての細かい話

◆正しいスペクトル形状を得るために・・・

波形分離にあたって大前提は当たり前ですが正確なスペクトルを得る、という事です。得ているスペクトルが正しくなければ意味がありません。ピークがS/N比よく、綺麗に取れている事が大事ですので、出来る限り積算はしっかりとやりましょう。高積算での測定で心配なのは長時間の測定による試料の変質です。試料によってはX線への長時間の曝露で変化するものもあるので注意しましょう。出来ればデプスプロファイルをエッチングなしで取得してみて、各レベルのスペクトルデータを確認すると変質による変化が分かりやすいですが、とりあえず積算中にすぐ席を外さず、少し積算の様子を見ておくと良いと思います。平均化されてノイズが減るだけなら良いですが、ピーク位置が徐々に動いたり、ピークが減衰していくなどの様子が見えた場合、測定手法の再考が必要です。

また、正確な形状を得るにあたって恐らくもっとも重要なのはチャージアップ現象への対策です。絶縁物で特に粉体など形状や接地に差がある試料は、不均一帯電を引き起こし、スペクトルがブロード化したり、分裂します。また、一見まともそうな形状が取得出来ていても、特殊な帯電によりピーク位置がズレる現象が存在します(装置上部にある静電レンズの影響を受けて、高結合エネルギー側の成分だけが別のチャージシフトを持ってしまう、という現象)。この場合、一般的手法としてのC1sをリファレンスにした補正ではチャージシフトが解消出来ません。このような特殊なチャージシフトも不均一帯電も、対策としては中和電子銃を使用し測定する事です。中和電子銃も正しく設定が出来ていないと帯電をきちんと解消出来ない場合があります。色々な中和条件を設定してみて、実際に数回ナロースキャンを取得し、ピーク位置やピーク形状の変化を確認して、適切な中和条件を探ってみて下さい。基本的な方針として、正常なピーク位置となり、半値幅が小さくなる、想定外のピークがなくなる、帯電を起こしている試料共通の元素成分が同様に形状の異常を解消していく、という事を見て、良い条件を探ります。またこれは正確にやるならば是非試料毎に中和条件を探ってほしいです。同種の試料であっても接地の在り方で中和条件が全く異なる場合があるためです。この場合、自動で中和条件が切替られないので自動連続測定は出来なくなります。

照射するものとして他にAr⁺イオンガンがあり、デプスプロファイル測定などに使用されますが、この使用も波形分離にあたっては注意が必要です。基本的な方針としてエッチングを行ったら化学状態分析はすべきではありません。エッチングによる変質があるためです。有機系の試料は特に壊れやすく、化学状態の変化があります。酸化物系も還元効果により価数が変わってしまう場合がある他、選択制スパッタリング現象により、例えばCuZn合金ではZnの方が優先的に削れて相対定量評価にも影響が出る場合などがあります。デプスプロファイルデータは基本的に定性的評価に留めておき、どうしても厳密な化学結合状態の評価が必要である場合は、エッチングの影響自体を検証出来る試料を用意して測定にかかるべきでしょう。このほか、コンタミだけを削るという目的でエッチングを行うのも同様に影響があるため、コンタミ除去を目的にするならばサンプリングの方で対応すべきです。

何にせよ、正確なスペクトルを得るためには再現性のあるものが取れているかどうか、実際に色々な条件で取り比べてみるという事が良いと思います。測定時間、帯電中和、エッチング、他色々な試料や分析のコンディションでどう変わるか、スペクトルを比べてみる他、ありません。表面分析はバルク分析と異なり、状態の変化が起きやすくてちょっとしたコンディションの違いで再現性を失いやすいです。化学結合状態の評価でもそうですが、1つのスペクトルとにらめっこしても何も進みません。1度測定して終わり、ではなく色々な測定を行って比較し、正確に測定出来ているか、スペクトル間でどのような変化があるかを見定め、評価を行って下さい。

スペクトル解析についての細かい話

◆ 試料前処理、粉体試料について・・・

試料の前処理についても化学状態の評価のためには重要です。試料の汚染が多いと試料由来の成分が減衰してしまいます。よく行われる方法は超純水での超音波洗浄を5分間行い、水溶性の汚染物を除去し、続いてエタノールでの5分間の超音波洗浄を行い、水分と油脂成分の汚染物を除去をする、というものです。また、試料ホルダーが汚染されていると試料への汚染源になってしまうため、気になる方はホルダーも洗浄してもらえると良いです。洗浄後は、自然乾燥ではなく、ドライヤーやブロワーを用いて即時乾燥させるようにしましょう。またさらに、可能であれば試料やホルダーは組み立て、取り付け後、工業用ドライヤーやヒーターを使用し、100度以上で高温乾燥させて水分の再付着を防ぎ、100度以上の温度を保ったまま試料導入が出来れば、非常に理想的です。

粉体試料の場合、カーボンテープ固定などが良く行われますが、載せられる量はあまり多くないため信号強度があまり取れなかったり、載り方がまばらだと不均一帯電を引き起こす場合があります。可能であればペレット成型して固形物として扱えば信号量的には良いですが、真空引きの工程で収縮が起きて割れたり崩れたりする場合があるので注意が必要です。また粉体試料の量自体が多いと真空引きにかなり時間を要する場合があります。

インジウム(In)箔を使用した埋め込みはペレット成型ほど粉体量が多くない状態で緻密に埋め込められるため、プレスして良い試料であれば比較のお勧めです。ただ試料によっては上手く埋まらない場合や、やはり真空引きが進まない、収縮が起きて崩れるという事も起きえます。またIn箔自体が露出している箇所があるとIn箔上の成分であるIn、O、Cのスペクトルが現れてしまう場合があります。Inピークがあまり出現していないエリアを探して測定するようにしましょう。また中和電子銃の使用も検討して下さい。

粉体で表面の汚染があるのだが洗浄が難しい、且つバルク全体の分析を目的とする場合、乳鉢ですりつぶしてフレッシュな粉体内部を露出させる事が有効です。粒のサイズがまばらだと不均一帯電を生みやすいのでその点でも良いです。

他、Siウエハーなど平滑な基板にエタノールなどに粉体試料を分散させた溶液を滴下させて乾燥させて接着させる方法などもありますが、これは不純物混入の観点からは良いのですがあまりお勧めできません。載る量が少なすぎる事が多いためです。結果として基板成分がかなり出現しますし、乾燥の過程でダマが作られ、均一に載らない印象があります。

何にしても粉体試料についてはホルダーへの取り付けを十分に気を付け、装置内で飛び散る事がないようにして下さい。

スペクトル解析についての細かい話

◆ ワイド、ナローズキャンを取るにあたって・・・

X線源の種類は基本Mg線が望ましいです。低エネルギーのMg線の方が光電子の発生確率が高く、感度良く取れるためです。ピーク被りの問題と1100eV以降のピーク取得の目的があればAl線を選択しましょう。モノクロ線はエネルギー分解能良く測定出来ませんが、感度が1/10程度落ちるため、本当に必要な場面での選択とすべきです。モノクロ線を使う前にノーマルのMg線などで測定をしておく事が良いでしょう。いくら分解能が高くても、そもそものピーク自体がブロードだとあまり意味がありません。例えば遷移金属系の酸化物などはピークが元々ブロード気味ですからモノクロ線で取ってもあまり意味がないと思います。

ワイドスキャンの情報は大変重要です。ワイドスキャンスペクトルから試料の構成元素を適切に評価出来ていないと、ピーク定性に失敗し、全く見当違いの測定を行っている場合があります。通常ワイドは1000-0eVを取得する設定になっていますが、可能であれば高結合エネルギー側を広げて取る事がお勧めです。案外想定していないピークが見える事があります。スキャン回数も1回と言わず4回ぐらいで取ってみるのも良いです。ワイドスキャンでも微かなピークが見えてきます。ワイドとナローでは感度が5-6倍ほど違います。ワイドで見えていないピークをナローで見るとはこの感度差の2乗分以上は積算をかける必要があるでしょう。感覚的にはやはりワイドで見えてないピークをナローで取るなら100回ほどの積算を実施すべきです。またこの時はX線の出力を上げる事も有効です。12kV25mAまで上げれば見えるものもあります。ただしX線が落ちやすいので注意して下さい。またそもそもの試料の総量を増やすサンプリング方法も検討してほしいです。ワイドスキャンのデータを良く読み、適切なナローズキャンの条件設定に繋げましょう。

ナローズキャン条件は実際の使用時間との兼ね合いがあり、皆さんが良く悩むポイントです。ROIの設定は必要最小限に留めておきたいところですが、出来る限り多くの要素を測定しておくことで波形分離のヒントとする事も出来ます。かと言ってたくさん元素やROIを取得してしまうとそれぞれの積算時間が少なくなってしまう。自分が何を見極めたいか、という観点で、出来るだけ多くの情報を取るようにしましょう。ピークの有無を判断したい、定量値を評価したい、ピーク位置を見たい、ピーク形状を正しく取りたい、という内容で必要な積算回数は変わりますし、元々のピークのS/N比も考慮に入れます。例えばピークの有無、定量値を見る、被りのないピークのピーク位置だけ読むという事だけであれば、そこまでシャープに測定する必要がなく、Passの設定を基本の10eVではなく20~30eVに変え、stepも0.1eVから0.2~0.3eVに変える事はS/N比良く素早く測定するために有効です。元々ピークがブロード気味なものに対してもPassを少し悪くして感度優先で取るのは良いと思います。例えばオージェピークを取る際は、オージェピークはかなりブロードなので分解能良く取る必要がありません。数回スキャンをかけて取り比べてどの条件が良いか検討してもらえればなお良いと思います。ただし定量評価を行う組み合わせの元素の全ては、測定条件を全て一致させておく必要があります。

基本的には出てきている元素のメインピークの測定、という設定をしますが、スピン分裂が見えているスペクトルの場合、通常これも押えておきたいところですが、これがまた時間が取られる領域でもあります。定量計算が目的であればスピン分裂している大きい方のピークの取得だけで十分です。化学結合状態を吟味される場合は出来れば両方の取得が望ましいです。状態によってはスピン間にサテライトピークが生まれて、評価のヒントになる場合やスピン分裂幅に違いを持つ場合もあります。メインピーク以外のサブピーク、オージェピークも押えておくとこれも比較材料になると思います。

スペクトル解析についての細かい話

◆ デプスプロファイルの注意点・・・

ナロースキャン以上に時間がかかるのがデプスプロファイルです。まずどの程度削るのか、どの程度の間隔で深さ方向の測定が必要なのか検討しましょう。出来れば別でテストサンプルを用意し、粗い設定で測定を実施し、どの程度削ったら目的の界面変化が見られるかをチェックして、測定条件を調整し、本チャンの測定に入ると良いと思います。また、デプスプロファイルではAr⁺エッチングを実施するため、アトミックミキシングや選択制スパッタリング現象などの変質により正確な化学状態の評価がそもそも難しいため、ナロースキャンのような高分解能な測定が必要ではないことがあります。前述のようにpass, stepなどの設定を少し悪くし、感度優先で素早く取る方が良いと思います。Acquisition ModeでSeparateやSimultaneousを利用すればさらに早く取れますが、これは界面変化でピーク位置があまり変化しないものに向けて使用した方がいいでしょう。例えば酸化被膜からバルクのメタルに移り変わるデプスの場合はピーク位置が大きくシフトしてしまうため、Separateなどの設定では狙っているピークが外れてしまう場合があります。

デプスプロファイルの実際の削った距離は分かりません。SiO₂膜が載ったSiウェハーを削った際の参考値、またハンドブックに記載のレート表からざっくりとした値は出せますが、試料によって大きく変わる可能性があります。厚み既知の参考試料を削って実測値を出す、試料表面にTEMグリッドなどを載せて一部マスクしてエッチングを行い、後でAFMなどで形状測定をするという方法で評価する、などの手立てがあります。

同じchのエッチング条件を使用していても、1回あたりのエッチング秒数が変わるとレートが少々変わる事があります。エッチング開始直後、どうしてもイオンガン内のガス量が減り、わずかにレートが落ちるためです。大体30~60秒程度で元のガス圧に戻りますが、そのタイムラグのため、SiO₂の参考値から少し悪くなる傾向があります。例えば1サイクル10秒で100回削るのと、1サイクル100秒で10回削るのでは、1、2割程度の差が現れます。出来れば比較する試料間のデプスプロファイルの設定はトータル時間だけでなく、1サイクルのエッチング秒数も合わせておくことが望ましいです。

絶縁物などの試料の場合、エッチング直後の測定には少し注意が必要です。エッチング後にナロースキャン測定が開始されますが、エッチング直後、試料表面の帯電状況がまだ平衡に達しておらず、測定中にどんどんピーク位置がズレ込む、という症状を生む場合があります。エッチング直後の測定の様子を確認し、ピークがズれていく傾向があったら対策を講じましょう。中和電子銃を併用する事、またはエッチング直後に平衡に達するまでの時間を稼ぐために身代わりになる測定をレシピに組んでおく事が良いと思います。例えば最初の測定に目的元素のROIではなく、Wide scanを設定しておくなどが良いかと思います。Wide scan測定中に電荷的平衡に達し、目的元素を落ち着いた帯電状況で測定する事が出来ます。

プロファイルから界面を読む方法は色々あると思います。上からA層B層が積まれた積層界面の場合、A元素とB元素のプロファイルの交差点を読む場合もあれば、A層の平坦部(プラトー)領域の信号強度から50%減衰したところを読む場合もあるようです。比較試料で同じであればどちらでも問題ないかと思います。界面分解能の定義については平坦部の信号強度から84%-16%の距離を読む事が多いです。界面分解能は試料の凹凸に大きく左右されます。試料表面の凹凸が激しいと削りムラが出て界面分解能が悪くなります。特に粉体試料は粒子状であるために元々削れない影のエリアが存在するため、プロファイルがかなりダラダラと推移して界面の評価が難しい場合があります。1粒子を相手に出来るオージェ電子分光装置でのデプスプロファイル測定を検討した方が良いでしょう。

スペクトル解析についての細かい話

◆ チャージ補正について・・・

コンタミネーションのC1sを使用したチャージ補正処理について、284.0~285.0eVの値で補正を行う流派が多いのですがこれだと1eVも開きがあるので困りものです。代表的には284.0eV, 284.6eV, 284.8eV, 285.0eV辺りの値を良く見ます。経験的にはこの施設の装置では285.0eVが良く合う事が多いという印象です。ただ、やはり試料によっては例えば284.0eVが良く合うという場合もあります。試料自体に含有されている炭素の状態にも当然依存します。

補正にあたってまず第一にですが、チャージシフトが数eVある試料の場合、中和電子銃を使用して不均一帯電がないか確認、あれば解消させて測定を行って下さい。

次に出来るだけ多くのROIを取るようにしましょう。色々な値で補正してみた際、それぞれのピーク位置が全体的にリーズナブルな値になるというものを探するのが良いです。C1sだけをリファレンスにするのではなく、試料に含有されている成分を基準にする事が望ましいです。試料間で共通に存在している成分があればなお良いです。補正の手法として、基準となり変質しづらいAuなどのワイヤーを試料と一緒に載せて測定したり、コーティングを少しかけて取得するというものがありますが正直あまりお勧めしません。Auと絶縁物の試料とで結局、帯電自体が一致してない場合があるためです。またスパッタリングでのコーティングはかけすぎると試料由来の信号成分を減らしますし、スパッタリングで作られるAu粒子はバルク体のAuとはピーク位置が異なる場合があります。全くチャージ補正の当てがえない場合にはやってみるのもいいかと思えます。

例えば測定した際、酸化物の他に金属成分が見えていたりすれば、そちらを補正に使うのも良いと思います。Siが見えていたらSiO₂と見立てたり、CaならCaOと見立てたりするなど、化学状態評価がある程度固まっているピークの位置も補正に利用し、総合的に良い補正を行いたいです。

◆ 相対定量計算について・・・

まず注意として、定量計算する際、中途半端にスピン分裂が確認される元素(S, Cl, K, Caなど)について、定量計算時に2pピーク全体を計算範囲に設定して下さい。わざわざ分離して2p_{3/2}だけを計算に取り入れる必要はありません。Sc以降は2p_{3/2}などスピン分裂している大きいピークだけを計算に入れるようにして下さい。W, Taなどはまたスピン分裂幅が小さく隣接していますがこれらも同様に4f_{7/2}などスピンのでかいピークの方だけを計算に入れる必要があります。酸素や炭素との定量比はサンプリングにより大きく変わる可能性があります。またコンタミが厚く存在している場合、試料由来の成分が減衰するわけですが、全ての信号が一律に減衰するわけではありません。基本的に光電子の運動エネルギーが低いものほど平均自由行程が小さいためにコンタミの層から脱出出来なくなります。結合エネルギーで言えば高い位置のものほど出てこなくなります。Mgでは1300eVぐらいに1s、50eV付近に2pが現れますが、1sの信号は不純物層が厚いと強度がかなり減衰します。定量計算の際には低結合エネルギー側を相手にする、似たようなエネルギー値のものを相手にする方が安定しやすいと思います。定量計算時のIntensityの定義の設定は基本面積で、数値の相性が悪ければ高さを読む、程度の感覚で扱ってよいと思います。相対感度因子を用いたこの定量法は細かい値を評価出来るものではありません。サンプル間の大小、化学量論比的にリーズナブルな解析が出来ているかを読むべきです。細かい値を評価するならばそのための既知試料を用意の上、比較検討して下さい。

◆ 代表的な元素の注意点

※お断り

本マニュアルに記載されているケミカルシフトの値などは主に施設にあるハンドブックやp17の参考サイトから引用しています。あくまで参考としてみて下さい。正しい値や各種情報は参考サイトなどの出典先をよく確認して下さい。記載内容は本装置と Specs surf analysis に合わせた内容になっています。

• 6 炭素

代表的な結合状態	C1s結合エネルギー(eV)
C-C	284.8
C-O-C	286.0
O-C=O	288.5
carbonate	288-290
Carbide	282-283
CF ₂	292.0
CF ₃	293-294
C-N	286-287

ほとんど全ての大気曝露された試料にコンタミネーションとして存在します。エッチングにより除去する事は可能ですが試料自体が変質する可能性があります。主なコンタミネーションとしてC-C、C-O-C、O-C=Oがあります。酸化アルミニウム上ではC-Cが286eVに出ます。コンタミネーションが多く付いている場合、試料由来の成分を覆い隠してしまいますが、その場合結合エネルギーが高いものほど運動エネルギーが弱いために減衰しやすく、定量値を崩します。

C-C結合だけのポリマー種はC1sでは判別不可能ですが、価電子帯領域(-5eV~30eV)では違いが見える場合があります。例えばポリエチレンとポリプロピレンがそうです。

ポリマー系は弱く、エッチングで壊れる他、強いX線照射も問題になる場合があります。また金属を含む化合物ではエッチングによりmetal carbideを作る事があります。

芳香環などはメインピークの結合エネルギーから6eVほど高い位置に π - π^* サテライトピークが現れます。

K2p_{3/2}、Mg-オーজেピーク、Ru3dなどが近く、CF₃などの大きなシフトを持つ結合種の場合、同定を間違うかもしれません。

sp²軌道は284.1eVに、sp³軌道は284.8eVにピークを持ちます。sp²は高エネルギー側にシェイクアップピークというブロードな盛り上がりがありますがsp³はピークがわりとシンプルです。sp²はSherwoodの方が合うと思います。官能基を持つ炭素とsp³はGauss-Lorentsで合うと思います。sp²とsp³の混合スペクトルを分離するのは難しいです。

KLLオーজেピークを取得し、微分処理をして極大極小値のエネルギー間隔を見ると、例えばダイヤモンドとグラファイトなどsp²、sp³でそれぞれ異なる値が現れて見極める事が出来る場合があります。

金属酸化物試料ではmetal carbonateが見られる場合、hydrocarbonateも-CO₃の位置より少し高い位置に現れる場合があります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 7 窒素

代表的な結合状態	N1s結合エネルギー(eV)
Nitrides	397.0
Si ₃ N ₄	397.5-398
NH ₃	399.2
NH ₄	401.8
Azide	402.8
Nitrites	404-405
Nitrates	405-407.6
C-NH ₂	400.0
C=N	398.0
N-C=O	399.8

Ta、Mo、Cdのピークと被りやすいです。TiNなど窒化金属物の場合、396eV付近にショルダーが出るようなピーク形状となり、酸窒化物が存在する場合があります。

ポリイミドなど芳香族ポリマーはメインピークから6eVほど離れた位置 π - π^* サテライトが小さく現れる場合があります。

• 8 酸素

代表的な結合状態	O1s結合エネルギー(eV)
Metal oxides	529-530
Metal carbonates	531.5-532
Hydroxides	531-532
Phosphates	531.6
Sulfates	532.0
SiO ₂	532.9
Al ₂ O ₃	531.1
C=O	532.0
C-O	533.6

Sb、Pd、V、Na-KLLとの被りが起きやすいです。

酸素の波形分離は非常に難しいです。コンタミネーションも含め、多くの化学結合種が近い位置で重なります。可能な限りフィッティング時に拘束条件を設けて下さい。

金属酸化物のピークは他のエネルギー位置より少し低めに現れ、比較的シャープです。

酸素のピークが強大である場合、560eVほどに位置するロスピークも強く現れます。

酸化物に対してエッチングを行った際、還元作用により価数が変わる元素種が存在します。

◆ 代表的な元素の注意点

• 9 フッ素

代表的な結合状態	F1s結合エネルギー(eV)
KF	684.1
NaF	684.2
LiF	685.1
MgF ₂	685.8
BaF ₂	684.0
Organic fluorine	688-689
AlF ₃ ・3H ₂ O	686.3

Al線の場合Cu-LMMのピークと被りやすいです。Mg線の場合Fe-LMM、Mn-LMMが近接しています。フッ素樹脂などはX線照射に弱い場合があり、長時間の測定は避けた方が良いでしょう。F1sピークは通常対称性があります。結合相手の元素は大きなケミカルシフトを持つことがあります。有機フッ素種はコンタミネーションとして出現する場合があります。

• 11 ナトリウム

代表的な結合状態	Na1s結合エネルギー(eV)
Na	1071.8-1072
NaCl	1071.6-1072
Na ₂ CO ₃	1071.5-1071.7
NaNO ₃	1071.4
NaOH	1072.6
Na ₂ SO ₄	1071.2-1071.9
Na ₂ HPO ₄	1071.5-1071.9
NaH ₂ PO ₄	1072.1
Mol Sieve	1072.2
NaF	1071.2-1072.3

Al線の場合Ti-LMMのピークと被っています。またNa-KLLとO1sが近接しています。Mg線の場合Cl-KLLが近接しています。またNa-KLLがC1sと近接しており、同定を間違いやすいです。

1sのケミカルシフトは小さいです。また運動エネルギーが小さいため、コンタミに埋もれている場合、信号強度が落ちやすいです。静電レンズの影響を受けた特殊なチャージシフトを持つ場合があります。帯電する試料の場合、中和電子銃の利用を推奨します。Ti合金との分析の場合、Ti-LMM領域と合わせて取得し、Na1sとの分離が必要です。

Naは反応性が高いため通常化合物のみが分析されます。コンタミネーションの成分として、Cl、Cと共に出現する場合があります。特に素手で試料を扱っていると出ます。

ガラス成分のNaは拡散プロセスによりNaが増加する事があります。電子線を照射するとNaのバルクへの拡散や照射領域外の表面への拡散が起こる可能性があります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 12 マグネシウム

代表的な結合状態	Mg1s結合エネルギー (eV)	Mg2p結合エネルギー (eV)	Mg-KLL運動エネルギー (eV)
Mg	1303.0	49.7	1185.5-1186
MgO	1304-1304.5	49.4-50.4	1180.4-1181.8
Mg(OH) ₂	1302.7	49.5	
MgSO ₄	1305.0	51.6	1178.8
MgCO ₃	1305.0		

Al線を使用した測定を行いましょう。
1sの方がピーク強度が高いですが、コンタミネーションなどに埋もれている場合、このピークが大きく減衰し、定量値が崩れやすいです。またこのピークは静電レンズの影響を受けた特殊なチャージシフトを持ちやすいため、帯電が起きやすい試料は中和電子銃の使用を推奨します。KLLピークはケミカルシフト量が大きいので、化学状態分析に有用です。300-390eV付近にKLLピークが出現し、Caピークと見間違ふ事があります。KLLのピーク本数はメタルと酸化物で大きく変わります。

• 13 アルミニウム

代表的な結合状態	Al2p結合エネルギー (eV)
Al	72.6
Aluminosilicate	74.4
Al ₂ O ₃	74.0-74.6
Al oxide on Al	75.6-75.8
AlOOH,boehmite	74.3

Mg線を使用した測定をしましょう。
Pt、Cuのサブピークと干渉する場合があります、その場合はAl2sを取得します。酸化物ピークの位置は酸化被膜の膜厚によって変化する場合があります。Al-metalのピークは0.44eV差の狭いスピン分裂で構成されているためわずかに非対称気味です。Al-oxideは対称性があります。
Al-metalの場合、90eV、105eV付近に大きなロスピークが発生し、Siとの被りを生みます。酸化物ではロスピークはありません。酸化物表面では水酸化物、水和物、炭酸塩も存在しやすいです。エッチング後、真空中の酸素を吸着し、酸化が進行する場合があります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 14 ケイ素

代表的な結合状態	Si2p結合エネルギー(eV)
Si	99.2-99.4
Si ₃ N ₄	101.7-101.9
Silicates	101.7-102.5
Silicides	98.8-99.7
SiC	100.4
Silicone	102.4
SiO ₂	103.5-103.9

Laと被る場合があります。Siピーク自体は0.63eV離れた狭いスピン分裂を内包しており、わずかに非対称気味です。アモルファスだと分解能が落ち、対称に見えます。Si化合物の場合はピークは対称です。

平滑で正確な膜厚の酸化被膜を持つ基板があるので、エッチングレートの評価に用いられます。

不純物として混入している場合がよくあります。有機シリコン化合物が潤滑剤や分散剤として良く使われており、ポリマー表面などに成分として分析される場合があります。特にポリ袋などと接触してしまった試料などに乗り移ってSiピークが見えてくる場合があります。また研磨した試料では研磨材成分が見える場合もあります。

• 16 硫黄

代表的な結合状態	S2p結合エネルギー(eV)
S	164.0
Metal sulfide	161.4-162.0
Thiol, R-SH	164.0
Sulfite	166.5
Sulfone	168.1
Metal sulfate	169.1-169.8
Na ₂ SO ₄	168.7

硫黄を多く含む試料は銅の板などを汚染するので持込には注意して下さい。

S2pピークは1.16eVのスピン分裂を内包しており、分解能が良いと分かれて見える事もありますが定量計算の際は2pを一体として計算に入れてください。ケミカルシフトが大きく、硫化物、硫酸塩、亜硫酸塩、スルホン基などの差はつきやすく、同定しやすいです。Si2sピークでも違いが見えます。Si2sピークはMo、Seとのピーク被りがあります。

• 17 塩素

代表的な結合状態	Cl2p3/2結合エネルギー(eV)
NaCl	198.4-198.7
Metal chloride	198.5-199.4
KCl	199.3
KClO ₃	206.5-206.7
KClO ₄	208.7

Se、Asと被る可能性がある。塩素含めハロゲン系は電子線照射、X線照射、アルゴンイオン照射により劣化しやすく、ピーク強度を落とす事があります。時間により減衰しないか確認すべきです。Cl2sは炭素と近く、同定については1071eVのLMMピークを見て判断すべきですが、LMMはNaと被るので注意して下さい。不純物としてNaClなどが出る場合があります。

2pピークには1.6eVのスピン軌道分裂がありますが定量計算の際は一体のピークとして計算して下さい。

◆ 代表的な元素の注意点

• 19 カリウム

代表的な結合状態	K2p3/2結合エネルギー(eV)
K	294.5-294.7
KCl	292.9-293.6
KBr	293.1-293.2
K ₂ CO ₃	293.6
KNO ₃	292.9
KOH	293.5
K ₃ PO ₄	292.5-293.5
K ₂ SO ₄	293.3
KClO ₃	292.3-293.7
KClO ₄	292.6-293.4

C1sと近接しており、CF₃など大きなケミカルシフトを持つ有機物のピークや芳香族C1sサテライトピークと間違わないよう注意が必要です。特にC1sが強大だと厄介です。Al線の場合、Mg-KLLが近接しています。スピン分裂幅はKClやKBrで2.8eVです。同定する場合、このスピン軌道成分を見極めて、C1sとの分離を行いましょう。またK2sの有無も確認しましょう。反応性が良く、通常化合物として出現します。

定量計算の際、ピークが分離して見えていますが、一体のものとしてK2p3/2,1/2全て計算範囲に設定して下さい。

• 20 カルシウム

代表的な結合状態	Ca2p3/2結合エネルギー(eV)
Ca	345.9-346.4
CaCO ₃	346.9-347.3
Ca ₃ (PO ₄) ₂	347.4
CaO	346.5
CaHPO ₄	347.6
CaS	346.5
CaSO ₄	347.6-348
CaF ₂	347.8-347.9
CaCl ₂	348.3
CaCrO ₄	346.3

Mg線の場合、Zn-LMMと近接しています。Al線の場合、Mg-KLLと近接しています。Ca2sのピークも見て同定しましょう。

典型的な化合物のケミカルシフトは小さく、化学結合状態の評価は難しいです。スピン分裂幅はCaCO₃で3.5eVです。明確に分裂していますが、定量計算の際、2p3/2,1/2の両方を計算範囲に設定して一体として扱って下さい。

CaCO₃では355eV, 359eV付近にそこそこ大きいロスピークが形成されますが、Ca₃(PO₄)₂ではロスピークがほぼ観測されないなど、化合物によって変わります。

基本的にCaは化合物として現れます。CaCO₃はX線照射に弱く、CaO+CO₂となる場合があります。また逆にCaOやCaOHは大気中で反応してCaCO₃を形成する場合があります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 22 チタン

代表的な結合状態	Ti2p3/2結合エネルギー(eV)
Ti	454.0
TiN	454.9-455.8
TiO	455.1
TiO ₂	458.5-459.0
SrTiO ₃	458.4-458.8
CaTiO ₃	458.8
BaTiO ₃	458.5

ホルダーがチタン製のため、ホルダー成分から映り込む場合があります。金属Tiピークは非対称で、TiO₂は対称なピークを持ちます。またTiNでは458eV,464eV付近にサテライトピークが現れ、複雑な形状となります。スピン分裂幅は金属で6.1eVほどですが、酸化物で5.7eV, TiNで6.0eVとわずかに異なります。普通、2p1/2と2p3/2は同じ半値幅を持ちますがTiは2p1/2が3/2よりブロードです。

複数の化学状態を持つ場合、波形分離は困難です。アルゴンエッチングにより酸化物の価数が変わる場合があります。

• 23 バナジウム

代表的な結合状態	V2p3/2結合エネルギー(eV)
V	512.3-512.9
VN	514.4
VO	513.5
V ₂ O ₃	513.1
VO ₂	516.3
V ₂ O ₅	516.6-517.7
VS	513.9

Vの2p1/2は酸素と近く、また酸素のサテライトがスピンの間に存在するため、V2p1/2を評価するならば可能であればサテライトを除去出来るモノクロX線の利用を検討して下さい。また酸素の領域も一緒に測定し、強大な酸素ピークの裾の影響も含めたバックグラウンドの除去を考えた方が良いです。

V2pのスピン分裂幅は金属で7.6eV, V₂O₅で7.4eVです。金属は非対称ピークとなり、酸化物は対称性を持ちます。チタンと同様に2p1/2の半値幅は3/2より大き目になります。

• 24 クロム

代表的な結合状態	Cr2p3/2結合エネルギー(eV)
Cr	574.3
Cr ₂ O ₃	576.0
CrO ₃	578.9-580
Cr nitride	576.0
Cr(OH) ₃	577.3
CrOOH	577.0
CrCl ₃	577.4-577.8

Al線の場合、Zn-LMMとピーク被りがあります。Mg線の場合、Fe-LMM、Co-LMM、Ni-LMMなどと少し近いですが、またTe3dと被っています。Cr2p3/2を使用した評価が難しい場合、Cr3pも適度にケミカルシフトがあり、評価に利用出来るかもしれません。(metal:42.4eV Cr₂O₃:43.0eV CrO₃:48.3eVなど)

スピン分裂幅は金属で9.3eV、Cr₂O₃では9.7eVです。Cr₂O₃はサテライトがあり、多重項分裂成分もあり複雑です。サテライトも含め5本ほど波形を用意し、波形分離する場合があります。自然酸化物はCr₂O₃の他水酸化物が存在する場合があります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 25 マンガン

代表的な結合状態	Mn2p3/2結合エネルギー(eV)
Mn	638.8
MnO	640.9-641.4
Mn ₂ O ₃	641.5
MnO ₂	641.8-642.6
MnN	641.3
MnS	641.3-641.7
MnSO ₄	642.7-644.8

Mg線の場合、自身のLMMピークと隣接します。Fe-LMM、F-KLLとも近いです。Al線の場合、Ni-LMM、Cu-LMMが近い位置に存在します。スピン分裂幅は金属で11.2eV、MnO₂では11.7eVです。金属ピークは多重項分裂があり、非対称な形状をしています。MnO、MnO₂、Mn₂O₃も多重項分裂があります。MnO₂は他より比較的ピークがシャープでピーク先端部の形状が特徴的なため、識別可能です。MnOは他と異なり647eV周辺に小さなサテライトピークを持ちます。Mn3sも酸化物の評価に使用する事が出来、通常ピークが2つに分裂していますがこの分裂幅が異なります。MnO:6.0eV、Mn₂O₃:5.3eV、MnO₄:4.7eVです。

• 26 鉄

代表的な結合状態	Fe2p3/2結合エネルギー(eV)
Fe	706.7-707
FeO	709.4-709.6
Fe ₂ O ₃	710.8-710.9
FeCl ₂	710.4-710.7
FeCl ₃	711.3
FeOOH	711.2-711.8
FeS	710.4-712
FeS ₂	706.8-707.4
Fe ₃ C	708.1
FeSO ₄	711.0-713.6

Mg線の場合、自身のLMMピークのためにバックグラウンドが上がります。またMn-LMM、Cr-LMMと被ります。Al線の場合、Ni-LMM、Co-LMM、Cu-LMMと被ります。Cr2s、Sn3pとも近いです。定量評価にはFe3p、3sを使用する事も出来ます。磁性を持つ試料の場合、予め脱磁しておくことが望ましいです。Arエッチングにより還元を受けやすいので低エネルギーのchを使う事が望ましいですが完全に防ぐ事は出来ません。

2pのスピン分裂幅は金属で13.1eV、Fe₂O₃では13.6eVです。金属の場合、多重項分裂により非対称な形状になっています。鉄化合物も複雑な多重項分裂を示し、波形分離は難しいです。FeO、FeCl₂、Fe₂O₃などは高エネルギー側にサテライトピークを持ちますが種類によって出る位置、強度は変わります。FeSなど結晶場理論の低スピン化合物はサテライトを持ちませんが、表面酸化によってFe³⁺状態が存在し、710.5eV付近にブロードな形状を持ちます。FeO、Fe₂O₃などはオージェ電子分光法でも分離評価する事が出来ます。

◆ 代表的な元素の注意点

• 27 コバルト

代表的な結合状態	Co2p3/2結合エネルギー(eV)
Co	778.2
CoO	779.7-780.2
Co ₂ O ₃	780
Co ₃ O ₄	779.7-780.4
Co(OH) ₂	781
CoOOH	780-780.3
CoS ₂	778.1
CoSO ₄	784
CoF ₂	783
CoF ₃	782.5

Mg線の場合、O-KLLピークと隣接するため、出来れば避けたいです。Al線の場合、自身のLMMピークの外、Fe-LMM、Ni-LMMが近い位置に存在します。またBa3dと重なります。自身のオージェピークと光電子ピークを誤認しないよう注意が必要です。スピン分裂幅は金属で14.99eV、CoOでは15.5eVです。Arエッチングにより還元しやすいため、低エネルギーのchの使用が望ましいですが完全には抑えられません。金属ピークはロスピークを持つなど非対称の形状をしています。酸化物はCoOの場合、786eVほどにサテライトピークを持ちますが、Co₃O₄では明確ではありません。ただし2⁺と3⁺の混合酸化物なので多少出るかもしれません。

• 28 ニッケル

代表的な結合状態	Co2p3/2結合エネルギー(eV)
Ni	852.6-852.9
NiO	853.5-854
Ni(OH) ₂	855.6-856
Ni ₂ O ₃	856.0-856.6
NiS	852.8-853.1
NiS ₂	853.6
Ni(NO ₃) ₂	857-857.1
NiSi	853.3-853.5
NiCl ₂	856.7

Mg線の場合、Ti-LMM、V-LMM、In-LMMピークと隣接します。Al線の場合、Mn-LMM、Fe-LMM、Co-LMM、F-KLLが近い位置に存在します。またFe2sが近いです。スピン分裂幅は金属で17.3eV、NiOでは18.4eVです。金属ピークは複雑な形状をしていて、サテライトも存在します。酸化ニッケルと混同しないで下さい。化合物も複雑な多重項分裂を持ちます。Ni(OH)₂ではメインピークの先端はシンプルですが、NiOでは先割れが起きたユニークな形状をしています。それぞれもサテライトピークを861eV付近に持ちます。

◆ 代表的な元素の注意点

• 29 銅

代表的な結合状態	Cu2p3/2結合エネルギー(eV)	Cu-LMM運動エネルギー(eV)
Cu	932.7-933	918.6-918.8
Cu ₂ O	932.5-933	916.6-916.8
CuO	933.5-933.8	917.7-917.9
CuCO ₃	934.7-935	916.3
Cu(OH) ₂	935.1	916.2
CuS	932.5	917.8
CuSO ₄	935.5	915.9
Cu ₂ S	932.5	917.4
CuCl	932.5	915.6
CuCl ₂	934.9	915.3

Mg線の場合、Sn-MNNピークが少し被ります。Al線の場合、Cs-MNNが近い位置に存在します。スピン分裂幅は金属で19.8eV、CuOでは20.0eVです。

Cu-LMMで大きなケミカルシフトが観測されるため、オージェピークの取得も行うべきでしょう。Cu(II)化合物はX線照射、Arエッチングに弱く、劣化や還元が考えられます。CuOでは943eVに大きなサテライトピークが現れます。Cu₂Oでは945eVに非常に小さいサテライトピークが現れます。CuOはCu₂Oと比べ1eV以上高エネルギー側へのシフトがあり、ピーク自体ブロードです。オージェピークの運動エネルギーと光電子による結合エネルギー、またこの二つを合わせたオージェパラメータと呼ばれる数値を示したグラフ(ワグナープロット)を用いて結合評価をする事があります。

• 30 亜鉛

代表的な結合状態	Zn2p3/2結合エネルギー(eV)	Zn-LMM運動エネルギー(eV)
Zn	1021.7-1021.9	992.2
ZnO	1022.0	988-988.6
ZnCO ₃	1022.3	987.5
Phosphide	1020.7	
Zn(OH) ₂	1022.6	986.6
ZnS	1021.6-1022.5	989.7
ZnSO ₄	1023.1	986.2
ZnCr ₂ O ₄	1022.1	
ZnF ₂	1021.8	986.2
ZnCl ₂	1021.9	989.4

Mg線の場合、C-KLLが近接しています。Al線の場合、O-KLLが近接しています。影響の少ない方を選択して下さい。スピン分裂幅は金属で23.0eV、CuOでも23.0eVです。

銅と同様にZn-LMMで大きなケミカルシフトが観測されるため、オージェピークの取得も行うべきでしょう。ZnOではO1sピークは双山になり、Zn(OH)₂、ZnCO₃、または酸素欠陥が作られている可能性があります。銅と同様にこちらもワグナープロットを活用した結合評価がよく行われます。亜鉛がコンタミなどに埋もれている場合、2pのピークは電子の平均自由行程が短いため減衰しやすいです。また静電レンズの影響による特殊なチャージシフトを持つ場合があり、中和電子銃の利用を検討して下さい。

◆ 代表的な元素の注意点

• 32 ガリウム

代表的な結合状態	Ga2p3/2結合エネルギー (eV)	Ga3d結合エネルギー (eV)	Ga-LMM運動エネルギー (eV)
Ga	1116.6	18.7	1068.1
Ga ₂ O ₃	1118.0	20.5-21	
GaAs	1116.9	19.1	1066.6-1067.1
AlGaAs		19.0	
GaP	116.8	19.3	1066.2

Ga2pの取得にはAl線を使用して下さい。ガリウム自体の融点が室温程度のため、測定中に融解する可能性があります。測定の際はご相談下さい。Ga2pは光電子の運動エネルギーが低いため、コンタミなどに埋もれている場合減衰します。逆に測定深さが浅い事を利用する事でデプスプロファイル時の深さ分解能が良くなります。Ga3dの方が深い情報なため、ピーク被りがなければ3dがお勧めですが、O2sと被ります。Ga2p,3dともに単体は非対称な形状です。化合物では対称性を持つピークです。1130eVにロスピークを持ちます。

• 33 ヒ素

代表的な結合状態	As2p3/2結合エネルギー (eV)	As3d5/2結合エネルギー (eV)	As-LMM運動エネルギー (eV)
As	41.5	1323.1	1225.2
As ₂ O ₃	44.1-45.0	1326.6	1218.7
GaAs	40.8	1322.7	1225.0-1225.5
As ₂ O ₅	45.6-46.2	1328.1	1217.4
AlGaAs	41.0	1322.7	

As2pの取得にはAl線を使用して下さい。As₂O₃は真空中で昇華します。As⁵⁺はX線照射により分解し、副産物としてAs³⁺を生成する事があります。可能な限り測定時間を抑えて下さい。As3dはスピン分裂幅0.7eVで重なっています。オージェピークの運動エネルギーと光電子による結合エネルギー、またこの二つを合わせたオージェパラメータと呼ばれる数値を示したグラフ(ワグナープロット)を用いて結合評価をする事があります。

• 38 ストロンチウム

代表的な結合状態	Sr3d5/2結合エネルギー (eV)
Sr	134.4
SrO	132.9-135.3
SrCO ₃	133.2
SrSO ₄	1344
SrTiO ₃	133.1

Sr3pはC1sと近接しています。3dのスピン分裂幅は1.76eVでショルダー形状を持ちます。複数の化学結合状態が混ざるとショルダー部分が判別し辛いです。酸化しやすくSrOを生成するほか、CO₂と反応し、SrCO₃を生成します。

◆ 代表的な元素の注意点

• 39 イットリウム

代表的な結合状態	Y3d5/2結合エネルギー (eV)	Y-MNN運動エネルギー (eV)
Y	155.8-156	124.3
Y ₂ O ₃	156.4-157.2	117.8
Carbonate	157.7	
Y ₂ (SO ₄) ₃	158.7-160	
Y ₂ S ₃	157.1	

Y3dはSi2sと近接しています。3dはスピン分裂が内包され、ショルダー形状を持ちます。複数の化学結合状態が混ざるとショルダー部分が判別し辛いです。Y₂O₃はCO₂と反応し、炭酸塩を生成します。オージェピークのケミカルシフトが大きいです。

• 40 ジルコニウム

代表的な結合状態	Zr3d5/2結合エネルギー (eV)	Zr-MNN運動エネルギー (eV)
Zr	178.5-179	148.6
ZrO ₂	182.3-183.3	141.9
Zr(OH) ₄	183.6	
ZrF ₄	185.3	
ZrBr	179.3	

Zr3dはB1sと近接しています。3dのスピン分裂幅は金属で2.4eVです。分裂幅は結合状態で変化します。金属、また導電性ジルコニウム化合物の場合、3dピークの形状は非対称系です。酸化しやすいため、ZrO₂を生成する事があります。Arエッチングで還元しやすく、亜酸化物となりやすいです。オージェピークのケミカルシフトが大きいです。

• 41 ニオブ

代表的な結合状態	Nb3d5/2結合エネルギー (eV)	Nb-MNN運動エネルギー (eV)
Nb	202.1-202.4	167.8
NbO	203.8-204.7	
NbO ₂	207.6	
Nb ₂ O ₅	207.1-207.5	
Nb ₂ O	208.1	161.6

Nb3dはCl2pと近接しています。3dのスピン分裂幅は金属で2.8eVです。酸化物の場合3d5/2、3d3/2ピークの半値幅は同程度ですが、金属の場合は3d3/2の半値幅が大きくなります。オージェピークのケミカルシフトが大きいです。

◆ 代表的な元素の注意点

• 42 モリブデン

代表的な結合状態	Mo3d5/2結合エネルギー(eV)
Mo	227.8-228
MoO ₂	228.9-229.5
MoO ₃	232.5-233.1
MoS ₂	228.8-229.4
Mo ₂ C	227.8
MoCl ₃	230-230.6
MoCl ₄	230.6
MoCl ₅	231

Mo3dはS2sと近接しています。MoS₂の評価の場合厄介です。Mg線の場合、Zn-LMMと近接しています。3dのスピン分裂幅は金属で3.15eV, MoO₃で3.2eVでよく分離しています。ピーク形状は金属では非対称、酸化物では対称形となります。

酸化物の場合、Arエッチングで還元作用により低酸化状態の酸化物や金属の混合物になってしまう事があります。

• 44 ルテニウム

代表的な結合状態	Ru3d5/2結合エネルギー(eV)
Ru	280.2
RuO ₂	280.7-280.9
RuO ₃	282.5-282.6
RuO ₄	283.3
RuCl ₃	281.8
BaRuO ₄	284.2

Ru3dはC1sとがつつり被っているため、評価は非常に難しいです。スピン分裂幅は4.1eVです。ピーク形状は金属、酸化物ともに非対称系です。またる3d3/2は少し5/2よりブロード気味です。

C1sとの波形分離を行いましょ。出来れば標準ルテニウムの材料を分析した上での分離が望ましいです。

• 45 ロジウム

代表的な結合状態	Rh3d5/2結合エネルギー(eV)
Rh	307.2-307.6
Rh ₂ O ₃	308.5-308.7
Rh(NO ₃) ₃ ・2H ₂ O	310.7
RhCl ₃	310.2
Rh ₂ S ₃	308.8
KRhO ₂	308.5

Rh3dもC1sと被り気味です。またKとも被ります。Al線の場合はMg-KLLと近接しています。スピン分裂幅は金属で4.75eVです。

Rh3d3/2の方が5/2よりもブロード気味です。RhO₂ピークは対称性がありますが結晶によって非対称系となる事があります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 46 パラジウム

代表的な結合状態	Pd3d5/2結合エネルギー(eV)
Pd	335.0-335.3
PdO	336.3
PdO ₂	337.9-338
PdSO ₄	338.7
Pd ₂ Si	336.8
Pd ₃ Si	336.3
PdCl ₂	338.0

Pd3dはCa2pと近接しています。Mg線の場合、Na-KLLと近接しています。またPd3p3/2はO1sと重なっているため酸素の定量計算時は分離する必要があります。3dのスピン分裂幅は金属で5.25eVです。

酸化物はX線照射に弱く、減少します。可能な限り素早く先に測定して下さい。

金属の場合非対称なピーク形状です。酸化物の場合、対称性があります。

• 47 銀

代表的な結合状態	Ag3d5/2結合エネルギー(eV)	Ag-MNN運動エネルギー(eV)
Ag	368.2-368.3	357.6-357.8
Ag ₂ O	368.5	356.0
AgO	367.4-367.9	356.6
Ag ₂ S	368.2	356.8
Ag ₂ SO ₄	367.9	355.1
Alloys	368.4	
Ag ₂ CO ₃	367.5	

特にピーク被りはありません。スピン分裂幅は金属で6.0eVです。分光器の標準試料として良く使用しています。

ピーク形状は金属では非対称です。金属では372、378eV付近にロスピークが出現します。化合物のケミカルシフトは小さいため、オージェピークの運動エネルギーと光電子による結合エネルギー、またこの二つを合わせたオージェパラメータと呼ばれる数値を示したグラフ(ワグナープロット)を用いて結合評価をする事があります。酸化物などの場合、ピークは少しブロードになります。

硫黄との化合物を作りやすく、化合物はX線の照射に弱いです。

• 48 カドニウム

代表的な結合状態	Cd3d5/2結合エネルギー(eV)	Cd-MNN運動エネルギー(eV)
Cd	405.1	383.6
CdO	404.2	382.4
CdO ₂	403.6	
CdCO ₃	405.1	356.8
Cd(OH) ₂	405.1	380.0
CdS	405.3	381.3

N1sと近接しています。スピン分裂幅は金属で6.76eVです。

ケミカルシフトは小さく、銀同様にワグナープロットを用いて結合評価をする事があります。金属の場合、ピークは非対称な形状で、414、421eV付近にロスピークがあります。化合物などの場合、ピークは少しブロードになります。

◆ 代表的な元素の注意点

• 49 インジウム

代表的な結合状態	In3d5/2結合エネルギー(eV)	In-MNN運動エネルギー(eV)
In	443.8	410.2-410.4
In ₂ O ₃	444-444.6	406.4
In ₂ O	444.3	406.8
InSb	444.1-444.3	
InP	444.0	410.0
In(OH) ₃	445.0	405.0
In ₂ Te ₃	444.6	

Ca2sと近接しています。スピン分裂幅は金属で7.6eVです。ケミカルシフトは小さく、ワグナープロットでの評価する場合があります。

金属のピークは非対称で、455、464eV付近にロスピークを持ちます。酸化物の場合対称性がありますが、水酸化物などが存在したり格子欠陥があると非対称になります。化合物のピークはブロード気味です。

In箔埋め込みを行った粉体試料では分析位置によってはInピークが酸化物として出現します。あまりピークが出てない箇所を分析するようにしましょう。

• 50 錫

代表的な結合状態	Sn3d5/2結合エネルギー(eV)	Sn-MNN運動エネルギー(eV)
Sn	484.9-485.2	437.3
SnO	486.5-486.8	432.2
SnO ₂	486.6-486.7	432.4
SnS	485.6	435.7
SnF ₂	487.4	
SnF ₄	488.2	
SnBr ₂	486.9	

Mg線の場合、Cu-LMMと近接しています。Al線の場合、Na-KLL、Zn-LMMと近接しています。スピン分裂幅は金属、酸化物で共に8.5eVです。

金属のピークは非対称で、高結合エネルギー側にロスピークを持ちます。

SnO、SnO₂はピーク位置が光電子ピーク、オージェピーク共に似通っていて判別出来ませんが、価電子帯スペクトル(0-18eV)では形状に違いが見られるため、区別に利用する事が可能です。

• 51 アンチモン

代表的な結合状態	Sb3d5/2結合エネルギー(eV)	Sb-MNN運動エネルギー(eV)
Sb	528.1-528.3	464.3
Sb ₂ O ₃	529.9-530	459.7
Sb ₂ O ₅	530.0-530.8	459.7
AlSb	528.7	
Sb ₂ S ₃	529.5	462.1

O1sピークとがつつり被っています。3dのスピン分裂幅は金属で9.35eVです。ピーク形状は金属でも対称性があります。

スピン両方のスペクトルを取得し、定量計算時はSbについては基本3d3/2を使用し、酸素の定量については3d3/2の強度から3d5/2の強度を推定し、波形分離をかけて酸素量を評価するようにしましょう。

◆ 代表的な元素の注意点

• 57 ランタン

代表的な結合状態	La3d5/2結合エネルギー(eV)
La	835.9
La ₂ O ₃	834.5
La(OH) ₃	834.7
La ₂ (CO ₃) ₃	835

Al線の場合、La3dは自身のMNNピークと近接するため、Mg線の方が良いです。Mg線ではFe-LMM、Ti-LMMと近接しています。

La3dのスピンスピン分裂幅はLa₂O₃で16.8eVですが、多重項分裂が起きて4本のピークに見えます。La(OH)₃でも同様です。この多重項分裂成分の分裂幅、強度比を用いて化学状態の評価を行う事が出来る場合があります(3d5/2の多重項分裂幅はLa₂O₃:4.6eV、La(OH)₃:3.9eV、La₂(CO₃)₃:3.5eVとなります。)。またLa4pも例えばLa₂O₃とLa(OH)₃で違いがあり、評価に使用出来ます。

• 58 セリウム

代表的な結合状態	Ce3d5/2結合エネルギー(eV)
Ce	884.0
CeO ₂	882.2
Ce(III)oxides	880
CeAl ₂	883.5
CeSe	884.3

Al線の場合、Ce3dはBa-MNNと近接しています。Mg線の場合、Ti-LMM、N-KLLと近接しています。Ce3dのスピンスピン分裂幅は金属で18.6eV、CeO₂では18.3eVです。

多重項分裂が起きており、さらに分割され、CeO₂の場合、一つの化学状態であるにも関わらず、計6本のピークに見えます。Ce(III)では4本のピークに分かれるような異なる多重項分裂が起きているので、ピークの本数だけで区別が付きません。特にCeO₂では917eVの離れたところにもピークが出現します。

• 63 ユウロピウム

代表的な結合状態	Eu3d5/2結合エネルギー(eV)	Eu4d5/2結合エネルギー(eV)
Eu	1126	128.5
Eu(III)oxides	1135	135.7

Eu4d領域及び3d領域はEu(III)化合物で複雑な多重項分裂を起こしています。

• 68 エルビウム

代表的な結合状態	Er4d5/2結合エネルギー(eV)
Er	167.1-169.5
Er ₂ O ₃	168-170

Er4d領域は複雑な多重項分裂を起こしています。金属の場合、6つのピークを持ちます。

◆ 代表的な元素の注意点

• 72 ハフニウム

代表的な結合状態	Hf4f7/2結合エネルギー(eV)	Hf4d5/2結合エネルギー(eV)
Hf	14.3	212.3
HfO ₂	16.7	213.3
HfF ₄	19.5	

4pピークがN1sと被ります。4fのスピンスplit幅は金属の場合、1.55eVです。金属では30eVに、HfO₂では23.5eVにロスピークを持ちます。金属の4fは非対称な形状です。酸化物は対称性があります。Arエッチングで還元を受けやすく連続した酸化状態を形成します。

• 73 タンタル

代表的な結合状態	Hf4f7/2結合エネルギー(eV)
Ta	21.6-21.9
Ta ₂ O ₅	26.2-26.9
TaS	26.6
TaN	23.0
TaS ₂	26.7

4fはO2sと近接しています。4fのスピンスplit幅は金属で1.8eVです。Taでは33eVに、Ta₂O₅では38eVにロスピークを持ちます。4fピーク形状は金属では非対称、酸化物では対称性があります。Shirley法、Linear法でのバックグラウンド処理が適さないとされています。Arエッチングで還元を受けやすく連続した酸化状態を形成します。

• 74 タングステン

代表的な結合状態	W4f7/2結合エネルギー(eV)
W	31.2-31.6
WC	31.8-32.5
WO ₂	33.1-33.4
WO ₃	36.1
Tungstate	35.7
WS ₂	33.0-33.3
WOCl ₄	37.2

スピンスplit幅は金属で2.15eVです。Wでは37eV, WO₃では42eVにロスピークを持ちます。37eVのロスピークはWO₃の4fと被っています。ピーク形状は金属では非対称、酸化物など化合物は対称的です。Shirley法、Linear法でのバックグラウンド処理が適さないとされています。Arエッチングで還元を受けやすく連続した酸化状態を形成します。

◆ 代表的な元素の注意点

• 78 プラチナ

代表的な結合状態	Pt4f7/2結合エネルギー(eV)
Pt	70.9-71.1
PtO	72.4-74.2
PtO ₂	74.9-75.6
Pt(OH) ₂	72.6
PtSi	73.0

Pt4fはAl2pと被ります。スピン分裂幅は金属で3.35eVです。4fピークは金属では非対称な形状です。酸化物などの化合物では対称的です。

• 79 金

代表的な結合状態	Au4f7/2結合エネルギー(eV)
Au	83.8-84.0
Au ₂ O ₃	85.9
AuSn	84.5
AuSn ₄	85.1

4fのスピン分裂幅は金属で3.7eVです。4fピークは金属では非対称な形状です。分光器の標準試料として利用されています。バルク体とナノ粒子とではピーク位置が異なる場合があります。金属酸化物担体上のナノ粒子ではAu⁰とAu¹⁺が存在し、Au¹⁺が2eVシフトしているという報告がありません。

• 82 鉛

代表的な結合状態	Pb4f7/2結合エネルギー(eV)
Pb	136.6-136.9
PbO ₂	137.4-137.8
Pb(OH) ₂	138-138.5
PbCO ₃	138.3
PbO	137.2-138.9
Pb ₃ O ₄	137.4-138.4
Pb(NO ₃) ₂	138.5-139.3

Pb4fはP2p、Zn3sと近接しています。4fのスピン分裂幅は金属で4.9eVです。Pbの自然酸化物には水酸化物や炭酸化物が存在する可能性があります。