

CaO粉体について、2つの固定方法を試して比較してみました。1つはカーボンテープに粉体を振りかけて接着させたもの、1つはインジウム箔に粉体を載せ、アルミホイルでカバーして油圧プレス機で埋め込み、アルミホイルを剥がすという方法です。

CaO粉体 XPS分析

試料前処理：

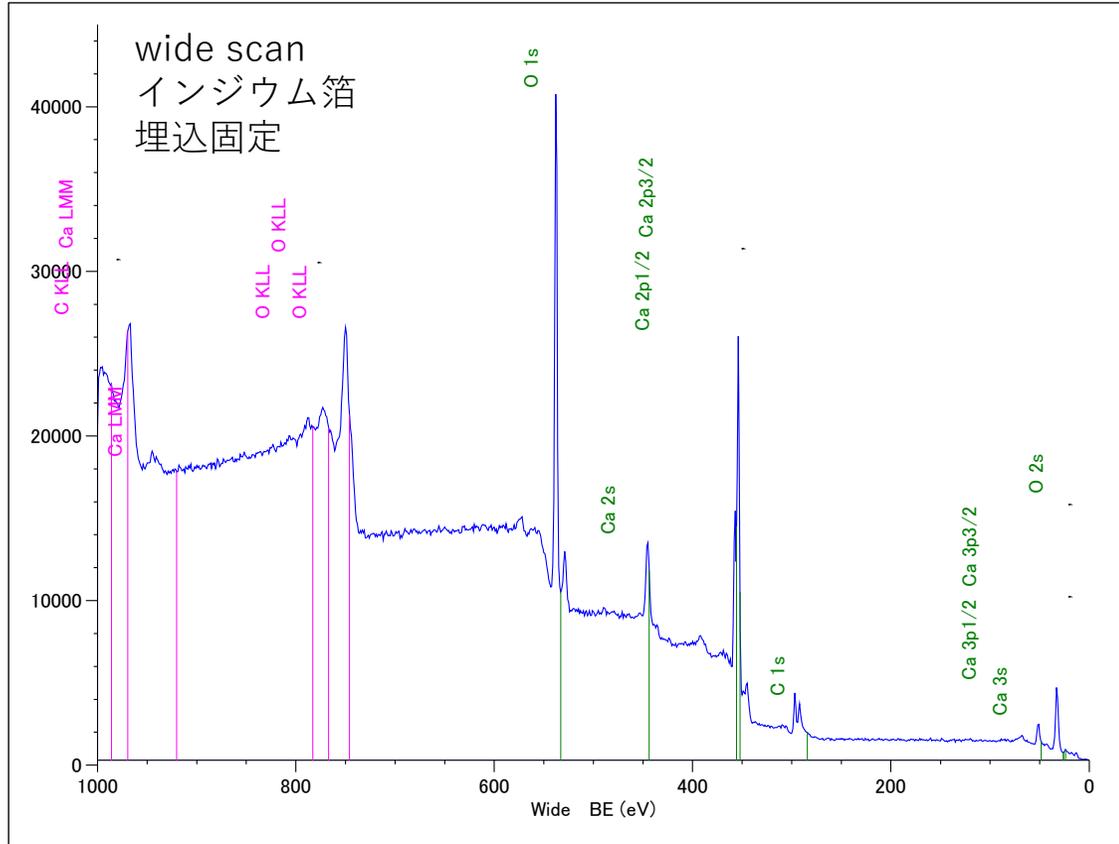
インジウム箔に粉体を油圧プレスで埋め込む
カーボンテープ(Al基材)に粉体を接着、の2種類

分析径：3 mm ϕ

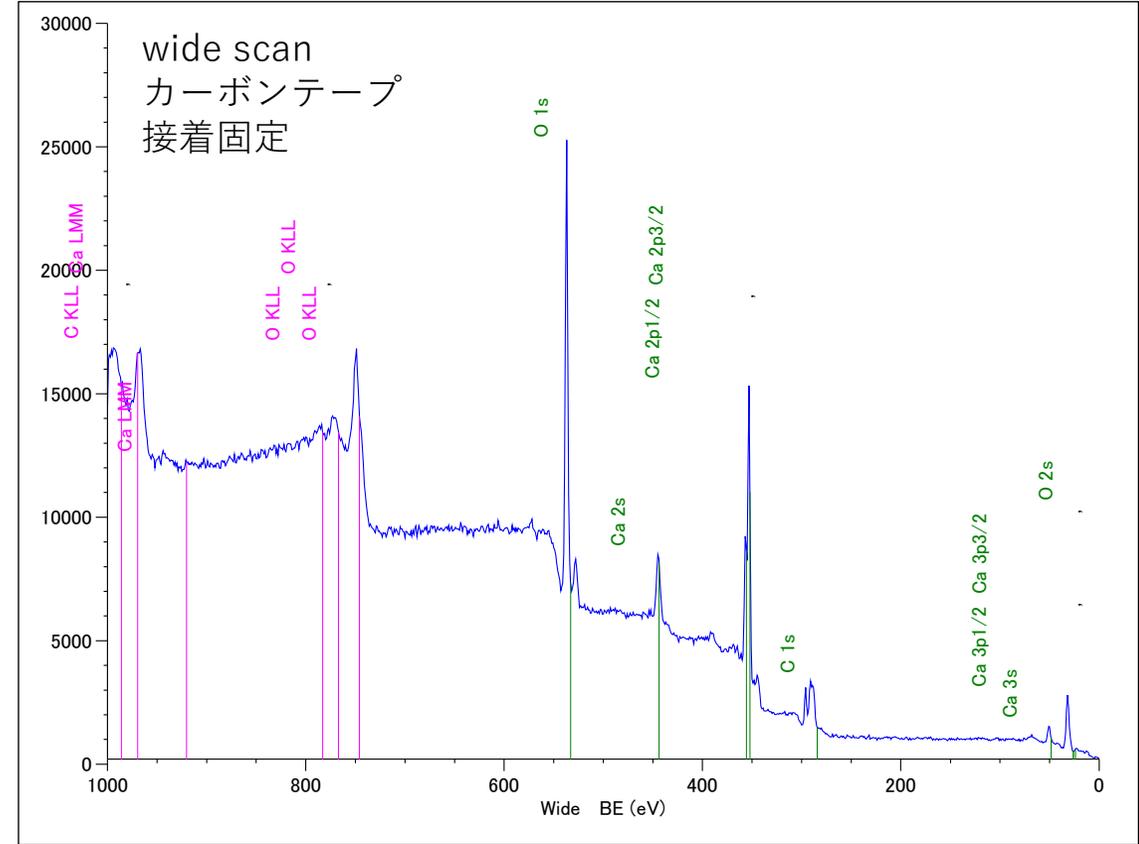
X線源：MgK α /10 kV/10 mA

中和条件：1.4 eV/6.0 A

エッチング条件：3000 eV/25 mA/120秒

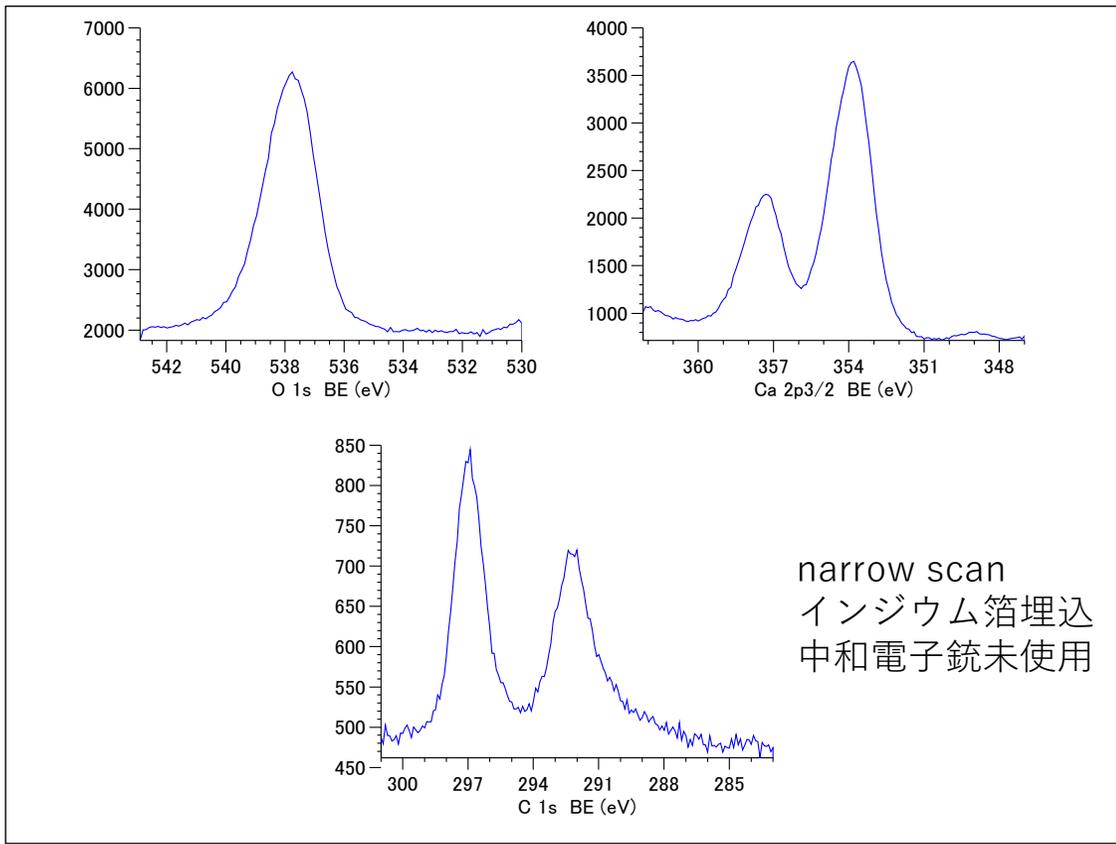


Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
Wide		1000.000	0.000	1.000	100	50	1

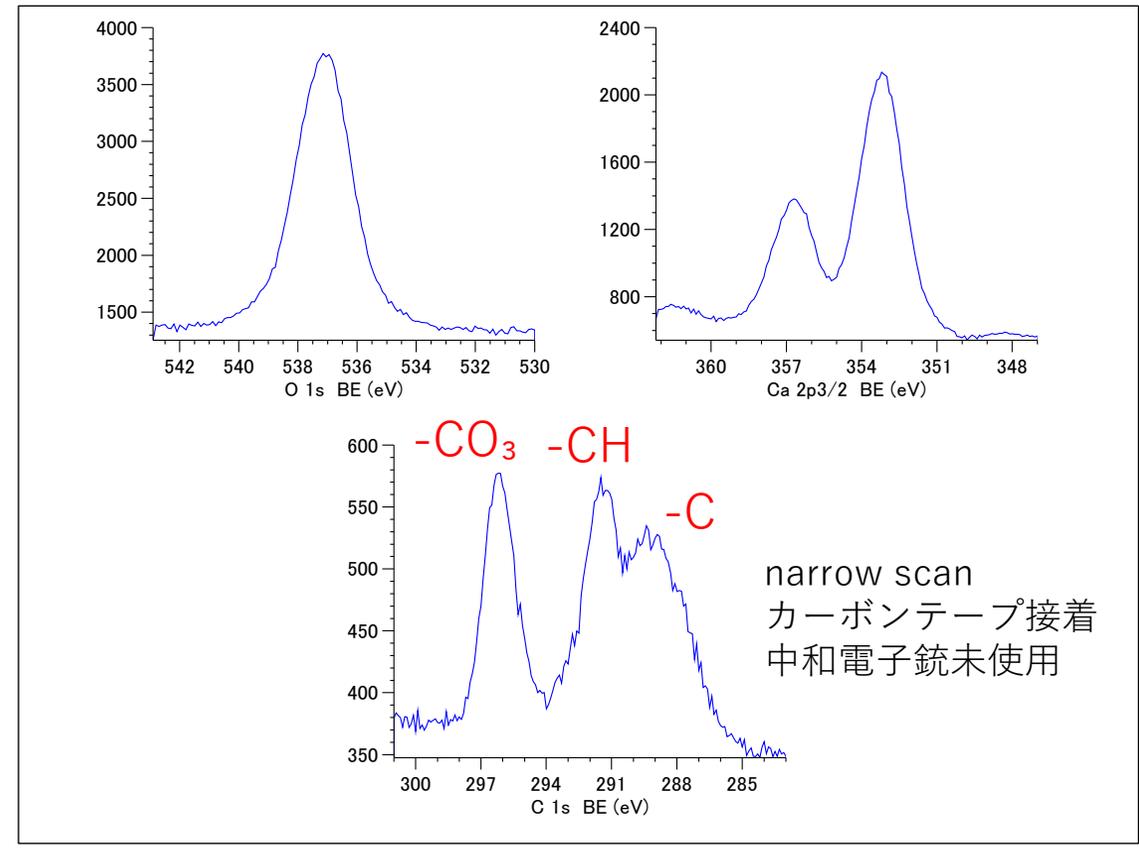


Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
Wide		1000.000	0.000	1.000	100	50	1

どちらの固定法でも出現するピークに大きな差異はありません。インジウム箔埋込固定でもインジウム箔由来成分は粉末が緻密に埋まっていれば出現しません。逆にカーボンテープ固定では緻密に粉体を接着させることは難しく、試料由来成分のIntensityがインジウム箔埋込よりも低く、カーボンテープ由来の成分である炭素のピークも若干出現しています。

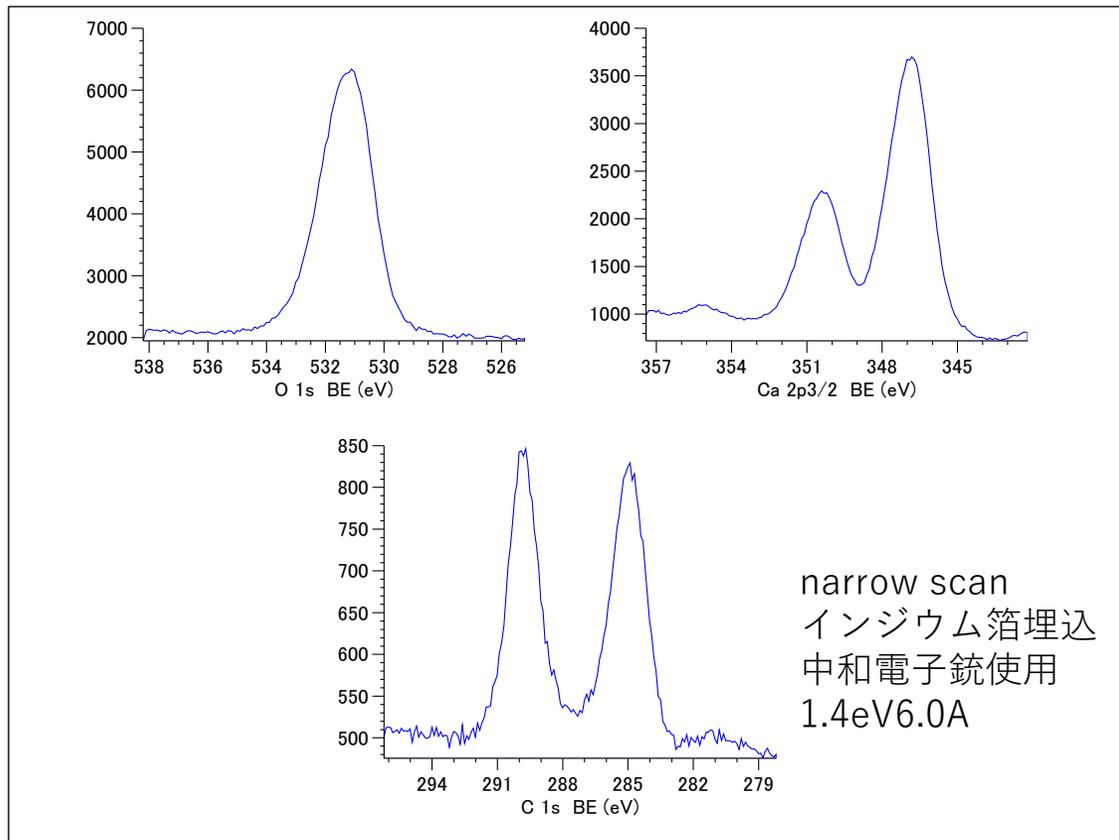


Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	542.900	530.000	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	362.200	347.000	0.100	100	10	10
C	1s	301.000	283.000	0.100	100	10	15

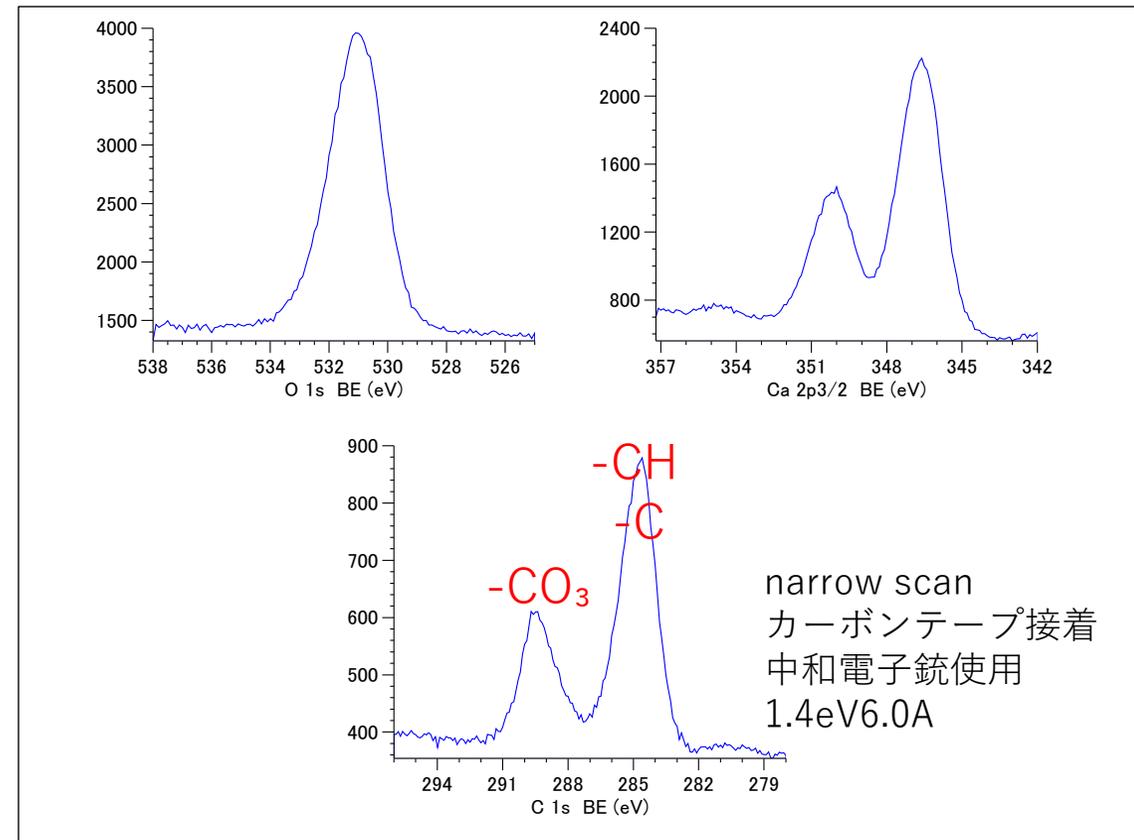


Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	542.900	530.000	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	362.200	347.000	0.100	100	10	10
C	1s	301.000	283.000	0.100	100	10	15

二つの固定法でのnarrow scanデータです。中和電子銃は未使用で、チャージシフト補正も行っていません。O 1s, Ca 2pの形状はほぼ同一に見えますがC 1sについては形状が異なっており、カーボンテープ接着の方では3本のピークが見られます。インジウム箔埋込との比較とピークの位置関係より、C 1sの高エネルギー側から、CaCO₃由来成分、試料コンタミネーションの炭化水素成分、カーボンテープ由来成分が出現していると考えられます。

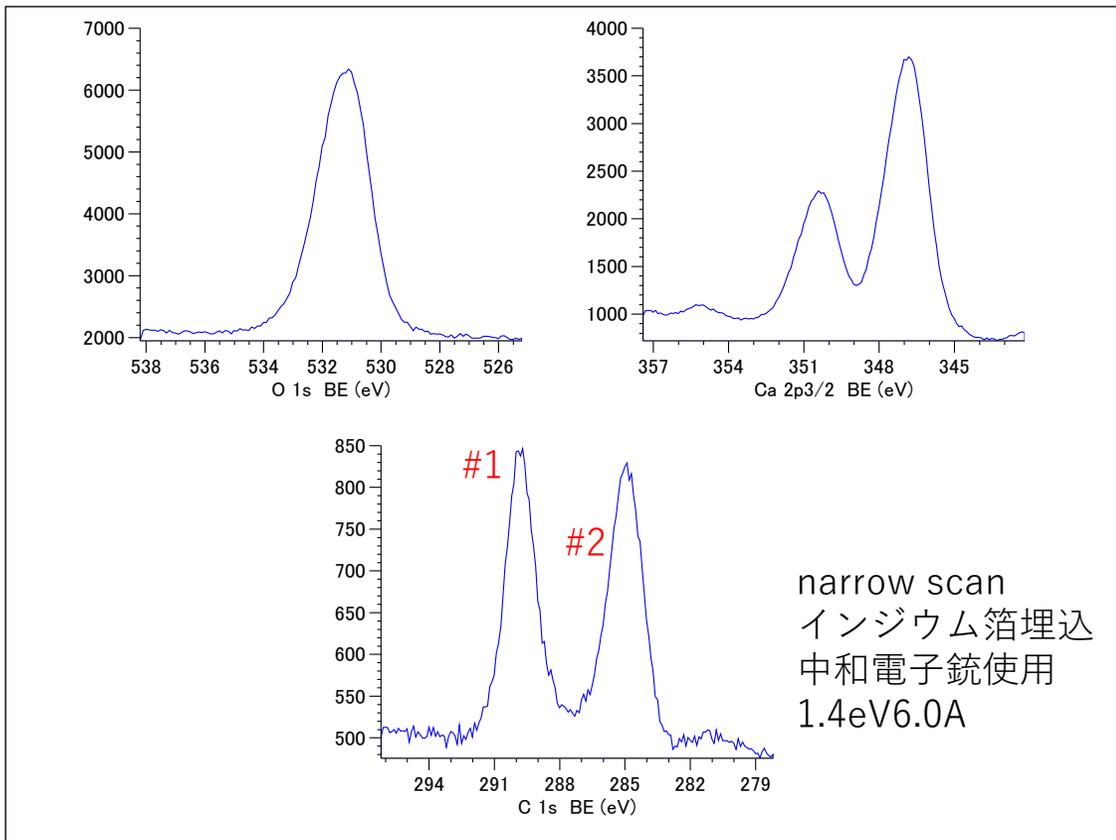


Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	538.211	525.211	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	357.411	342.211	0.100	100	10	10
C	1s	296.211	278.211	0.100	100	10	15



Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	538.000	525.000	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	357.200	342.000	0.100	100	10	10
C	1s	296.000	278.000	0.100	100	10	15

こちらは同試料について中和電子銃を使用した測定結果です(チャージシフト未補正)。帯電が緩和された結果、インジウム箔埋込の方は試料コンタミネーション由来と見られていた低エネルギー側成分の形状がシャープな形状になり、ピーク高さが上がっています。カーボンテープ接着の方では不均一帯電により分裂していた試料コンタミネーション成分とカーボンテープ由来成分が、帯電緩和によってピーク位置が一致して、一体の形状になっています。



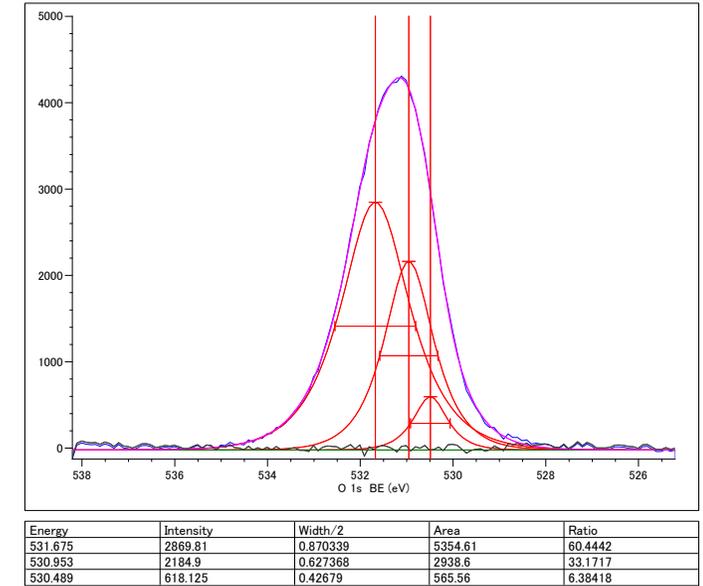
narrow scan
インジウム箔埋込
中和電子銃使用
1.4eV6.0A

Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	538.211	525.211	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	357.411	342.211	0.100	100	10	10
C	1s	296.211	278.211	0.100	100	10	15

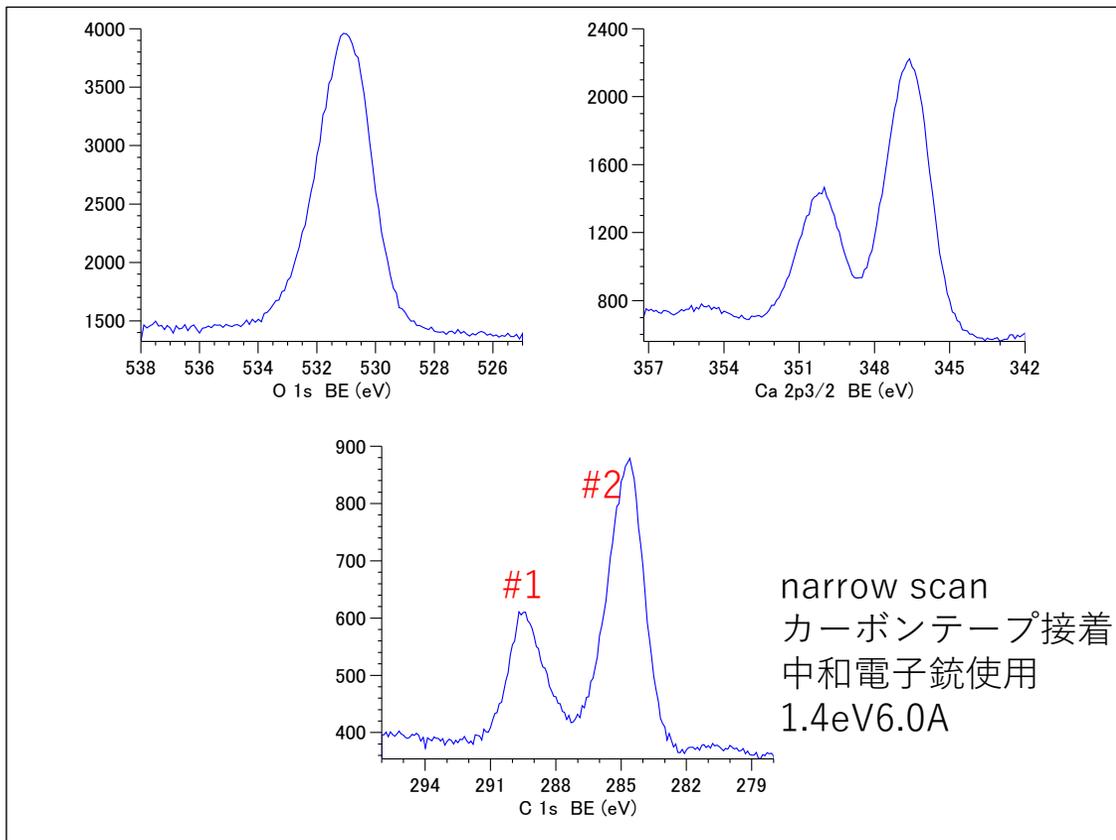
Element	Compound	Peak position (BE, eV)
O 1s	Oxides	529.6 ± 1.5
O 1s	Carbonates	531.0 ± 0.5
O 1s	Hydroxides	531.5 ± 0.6

Element	Compound	Peak position (BE, eV)
C 1s	Carbon	284.6 ± 0.5
C 1s	Carbonates	290.3 ± 1.3
Ca 2p3/2	CaO	346.5 ± 0.4
Ca 2p3/2	CaCO3	346.9 ± 0.4
Ca 2p3/2	Ca(OH)2	346.7

	Peak position (BE, eV)	Quantification (atm%)
O 1s	531.211	54.56
C 1s #1	289.854	9.12
C 1s #2	284.916	9.75
Ca 2p3/2	346.844	26.57



こちらは先ほどと同じくインジウム箔埋込試料です。相対定量評価を行ってみると上記の結果となりました。C 1s #1をCaCO₃由来と考えた場合、Caでは17%程度、Oでは27%程度余分があることとなります。CaOの存在の他、他元素は出現していないことから、CaとOの何かしらの結合種がまだ存在している可能性が考えられます。例えばCa(OH)₂などが考えられるかもしれません。O 1sを波形分離にかけた場合、上記のような分離も可能で、高エネルギー側からCaCO₃、Ca(OH)₂、CaO由来が内包されているということも考えられます。Ca 2pについては化合物によるケミカルシフトがあまり大きくないため、これらの分離は容易ではありません。



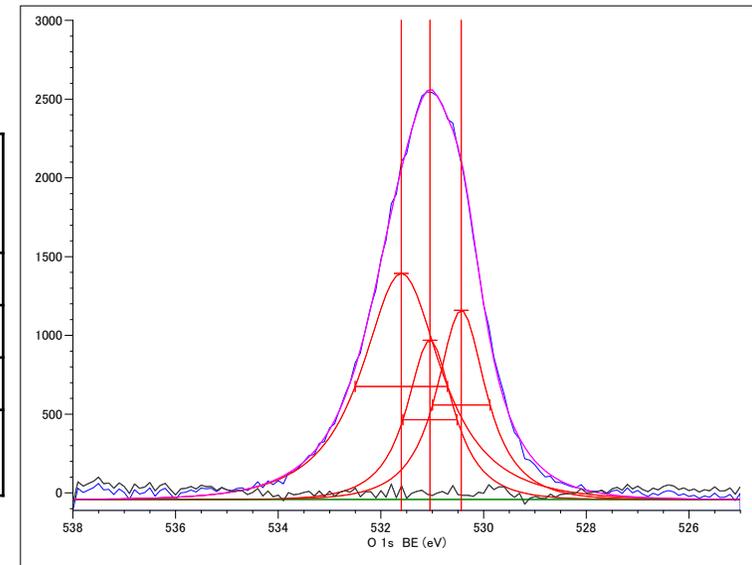
narrow scan
 カーボンテープ接着
 中和電子銃使用
 1.4eV6.0A

Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	538.000	525.000	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	357.200	342.000	0.100	100	10	10
C	1s	296.000	278.000	0.100	100	10	15

Element	Compound	Peak position (BE, eV)
O 1s	Oxides	529.6 ± 1.5
O 1s	Carbonates	531.0 ± 0.5
O 1s	Hydroxides	531.5 ± 0.6

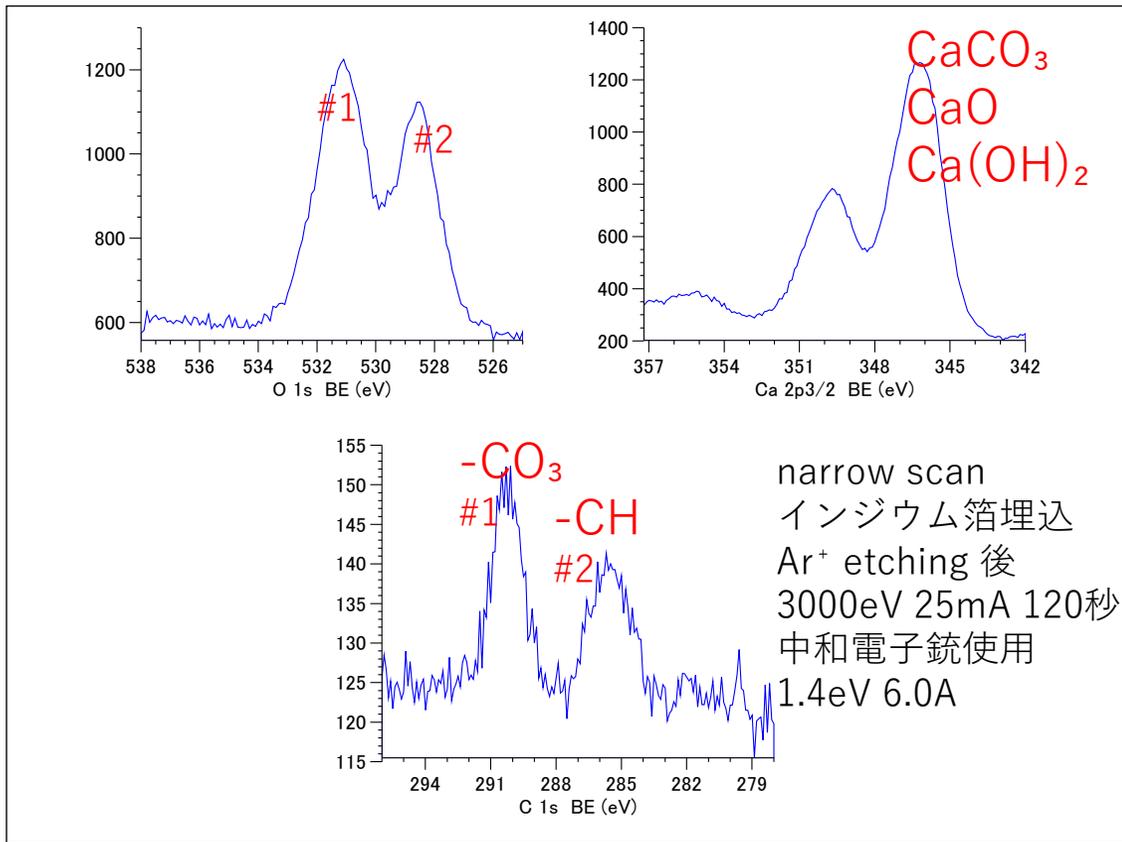
Element	Compound	Peak position (BE, eV)
C 1s	Carbon	284.6 ± 0.5
C 1s	Carbonates	290.3 ± 1.3
Ca 2p3/2	CaO	346.5 ± 0.4
Ca 2p3/2	CaCO3	346.9 ± 0.4
Ca 2p3/2	Ca(OH)2	346.7

	Peak position (BE, eV)	Quantification (atm%)
O 1s	530.998	46.95
C 1s #1	289.718	9.85
C 1s #2	284.700	21.86
Ca 2p3/2	346.615	21.33



Energy	Intensity	Width/2	Area	Ratio
530.436	1200.57	0.558882	1447.11	26.8729
531.044	1011.53	0.528787	1153.59	21.4222
531.602	1435.05	0.899617	2784.32	51.7049

こちらは先ほどと同じくカーボンテープ接着試料です。相対定量評価を行ってみると上記の結果となりました。C 1s #1をCaCO₃由来と考えた場合、Caでは12%程度、Oでは17%程度余分があることとなります。こちらもCa(OH)₂の存在を考える必要があるかもしれません。O 1sを波形分離にかけた場合、上記のような分離も可能で、高エネルギー側からCaCO₃、Ca(OH)₂、CaO由来が内包されているということも考えられます。



Element	Region	Start (eV)	Finish (eV)	Step (eV)	Dwell (ms)	Pass (eV)	Scans
O	1s	538.000	525.000	0.100	100	10	5
Ca	2p3/2	357.200	342.000	0.100	100	10	10
C	1s	296.000	278.000	0.100	100	10	30

	Peak position (BE, eV)	Quantification (atm%)
O 1s #1	531.339	35.46
O 1s #2	528.672	24.60
C 1s #1	290.356	3.25
C 1s #2	285.484	2.28
Ca 2p3/2	346.206	34.41

こちらはインジウム箔埋込試料に対し、Ar⁺エッチングを行って再度narrow scanを実施した結果です。Ca 2pのピークが若干低エネルギー側へシフトし、O 1sは2つのピークに大きくスプリットしています。C 1sについては試料コンタミネーション成分と-CO₃由来と考えられる成分どちらも大きく減衰しています。CaO粉体表面に生成されたCaCO₃がエッチングによって除去されていると考えられます。O 1sの変化についてはエッチングによる選択性スパッタリングや化合物の何らかの分解が考えられます。相対定量評価ではO 1s #1とC 1s #1の比率がCO₃とは大きくかけ離れており、選択性スパッタリングの影響が考えられる他、Ca(OH)₂などの存在も示唆されます。