

## XPS, UPS による最近の表面研究

宮 崎 栄 三

東京工業大学理学部 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(1989年8月22日 受理)

## Recent Progress in Photoelectron Spectroscopy

Eizo MIYAZAKI

Tokyo Institute of Technology, Faculty of Science  
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received August 22, 1989)

光電子分光法の利用が従来にくらべ多岐にわたってきた。表面の電子状態の構造のみならず、幾何学的構造の解析手段としても重要になってきている。これは、軌道放射光の利用によるところが大きい。感度や分解能の向上にも原因している。今後はレーザー光の併用により表面分子の励起状態の研究が発展することが期待される。

## 1. ま え が き

XPS, UPS などの光電子分光法は固体表面の電子状態を知る最も有力な方法として認知されてきたが、分解能や感度の向上とともに、表面の原子配列などの構造解析としても用いられるようになってきている。この分野でこの10年間で最も著しく進歩・展開した分野は何といってもシンクロトロン軌道放射光 (SOR または SR) の普及と表面研究への応用であろう。これについてはすでに本誌に筆者<sup>1)</sup>や匂坂ら<sup>2)</sup>のくわしい紹介があるので参考にして頂きたい。また、光電子分光法の応用分野の最近の特徴の一つは、酸化物超伝導体の超伝導機構の解明に大きな役割を果たしていることで、XPS, UPS および IPES (逆光子分光法) の結果をぬきにして機構を論ずることはできない。従来、酸化物は試料の電気伝導性の問題のために、遅れた分野であったが、ここにきて大きく研究分野の拡大がなされている。例えば、超伝導体では、銅イオン価数が機構解明の一つのカギとなるが、これに関連して最近ではあらためて、酸化銅のスペクトルが精力的に測定されているなどである。この点についてすでに、藤森<sup>3)</sup>や筆者ら<sup>4)</sup>の解説がある。

以下ではこれらトピカルな動きに比べて、静かではあるが重要な問題とみられるいくつかを主にとりあげる。

## 2. 感度および分解能

2.1 表面感度または表面敏感性<sup>5)</sup>

1925年、H. Robinson が Au の 4f のスペクトルを写真でとって以来、このピークは calibration に用いられてきた。Fig. 1 A に清浄な Au 箔の XPS スペクトルを示す。Au の 4d<sub>5/2</sub>, 4d<sub>3/2</sub> および 4f<sub>7/2</sub>, 4f<sub>5/2</sub> のピークがみられる。この試料に指紋をつけると、Fig. 1 B のように、これらのピークが完全に消失して、新たに Si や C などの汚染された状態を示すピークが生じる。このように XPS はわずかの表面汚染に敏感であり、逆にこれが表面に特徴的な状態を研究するための基礎となっている。このことは、電子の脱出深さに関係しているので、Fig. 2 のように、放出電子の検出角度を変化させることにより、表面層の Si の酸化状態の情報を得るために用いることができる。これはよく知られているように、Si の価数変化による化学シフトを利用したもので、表面の化学組成変化の研究に一般的に用いることができる。即ち、下図の方がより表面層の深いところからの電子が検出される。ここでは表面にごく近い部分のみ SiO<sub>2</sub> として Si が酸化されていることがわかる。しかし、表面感度 (surface sensitivity) を厳密に決めることはバックグラウンドなどの因子に依存しているので容

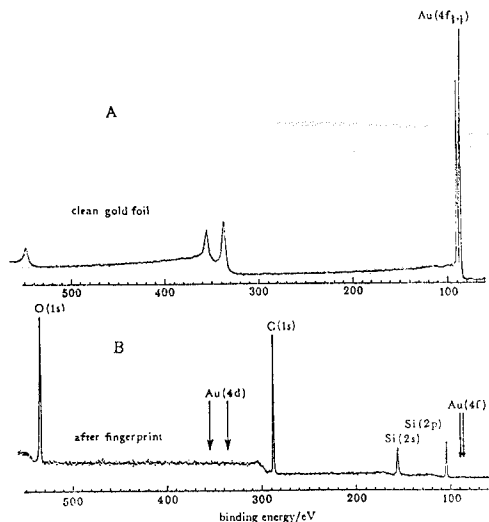


Fig. 1 Electron spectra of clean gold foil and the foil with a fingerprint on the surface.

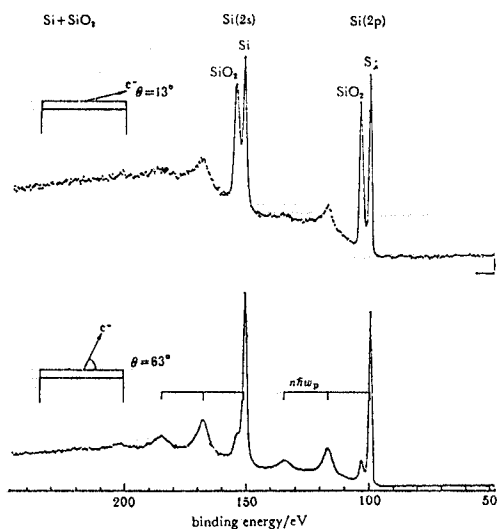


Fig. 2 Spectra of a slightly oxidized silicon surface. By tilting the crystal the oxide surface layer is emphasized.

易ではないが、現在のところでは表面単原子層の約 0.1 %とみられている。

## 2.2 分解能とバックグラウンド<sup>5)</sup>

いわゆるピークの“化学シフト”の大きさは一般に小さいので分解能が悪くては状態分析はできない。また、スペクトルの強度が大きく、バックグラウンドが低いことが合成ピークを分解 (deconvolution) して信頼しうるスペクトルを得る条件である。たとえば、Si(111) の  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  のピーク間隔は 0.6 eV で分解能が悪い

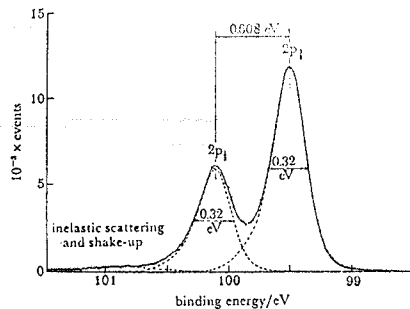


Fig. 3 Resolved  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  core lines of Si(111) at 300 K and  $\theta=45^\circ$ . Observe the low background.

とこれらは区別して観測できない。Fig. 3 に Gelius らの最近の測定結果 (実線) を deconvolution の結果 (点線) とともに示す。きれいに分解されており、バックグラウンドも大変小さい。現在のところ、 $AlK\alpha$  と球型に曲った石英 ( $10\bar{1}0$ ) によって単色化した X 線を用いると、0.15 eV、また、 $TiK\alpha$  では 0.03 eV の分解能をもつとされている。

## 3. 表面とバルク特性の違いによる化学シフト

表面第 1 層原子は第 2, 第 3 層原子などのバルク原子にくらべ配位数が異なっている。そのため、これらの間ではポテンシャルの差が生じ、これが内かく準位の化学シフトとして観測される (surface core level shifts, SCLS)。上に述べたように装置の進歩とともに感度や分解能が向上すると従来区別できなかったピークが別々に観測されるようになる。内かく準位については、すでに 1970 年代後半から、W や GaAs 単結晶面で表面原子とバルク原子の相違によるピークの分裂が見いだされている<sup>6)</sup>。W (110)  $4f_{7/2}$  の例については既に紹介したが<sup>1)</sup>、価電子域に近づくにつれて SCLS の観測が困難になる。ここでは、Nilsson らの He (II) を用いて価電子域に観測された Yb4f のスペクトルを示す<sup>5)</sup> (Fig. 4)。 $4f_{5/2}$ ,  $4f_{7/2}$  とともに表面とバルクとのピーク差は 0.55 eV で明瞭に区別して観測されている。

内かく電子の束縛エネルギーについて、金属の場合、これまで“equivalent core model”が広く電子分光では用いられてきた。金属では光電子の放出で格子中に残された正孔は伝導電子の速い移動によって完全にしゃべいされている (relaxation) ため、“内かくのイオン化された原子は  $z+1$  の核電荷をもつ不純物原子とみなすことができる”という考えである。Johansson は、この考えと Born-Harber サイクルを用いて、表面とバルク原子との束縛エネルギーの差  $\Delta E_{sc}^{a,b}$  が次式によって与えら

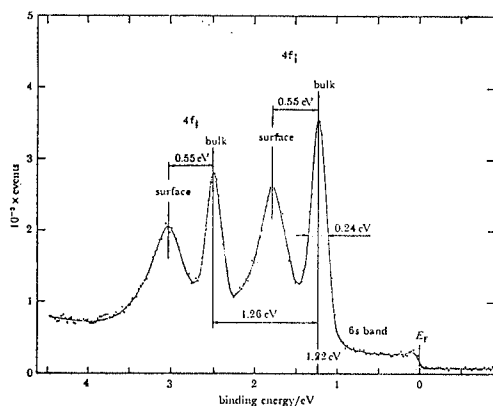


Fig. 4 Core-level shifts between surface and bulk of the 4f levels in ytterbium at 300 K and for  $h\nu=40.81$  eV.

れるとした<sup>7)</sup>。

$$\Delta E_{c,b} = 0.2(E_{coh}^{z+1} - E_{coh}^z - E_{z+1}^{imp}(z))$$

ここで  $z$  は原子番号,  $E_{coh}$  は凝集エネルギー,  $E_{z+1}^{imp}(z)$  は金属  $z$  中への  $z+1$  原子 (不純物) が溶解するエネルギーである。また, 係数 0.2 は経験的に表面凝集エネルギーはバルクのその 80% とみなすことからきている (筆者の考察ではもう少し小さい  $\sim 70\%$  という値が得られている<sup>8)</sup>)。Fig. 4 では表面原子の束縛エネルギーがバルクのそれより 0.55 eV 大きくなっているがこれは表面原子の方が配位数が少なく, より自由な原子に近いと定性的に解釈されるが, 一般には必ずしもこの順序になっているわけではなく系によって異なっている。

上のように, 光電子分光法の感度や分解能が向上すると, 従来は“表面層”として最表面とそれに近いバルク層が“込み”で観測されてきたが, 今後はこれらが区別されるようになる。さらに第1層, 第2層, 第3層など層毎の電子状態, およびこの原因となっている幾何学的構造の違いなど, よりくわしい情報が得られるようになるであろう。

#### 4. P. c. i. 効果<sup>5)</sup>

放出する光電子の運動エネルギーが小さいとき, 脱出過程は複雑になってくる。そのため種々の立場からの動力学的考察が必要とされる。その一つが p. c. i. (post-collision interaction) である。電子放出により生じた内かくの正孔の寿命が充分長いとき, 光電子は原子から離れた位置にあり, オージェ過程に対し影響は小さい。また, 正孔寿命が短かくても光電子の運動エネルギーが充分大であれば同様に影響は小さい。しかしながら正孔の寿命が短かく, かつ光電子の運動エネルギーが充分小

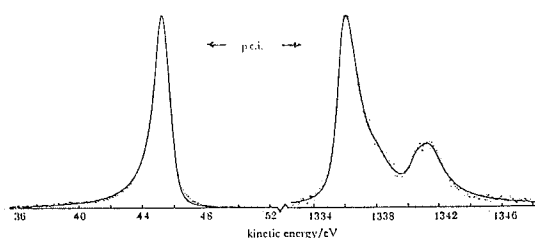


Fig. 5 P. c. i. effect as observed for Se photo- and Auger electron lines by means of Al  $K\alpha$  photon excitation.

いときは光電子はその原子の付近を“うろちょろ”してしゃへい効果が生じ, 引き続いて生ずるオージェ電子に対してはポテンシャルの変化として働くことになる。さらに, このポテンシャルは時々刻々変化したものとしてオージェ電子は感ずる。しゃへい効果は束縛エネルギーを小さくさせるので, p. c. i. のため, オージェピークはエネルギーの浅い方にシフトするとともに尾をひいた非対称的なピーク形状を示すようになる。

例えば, Se  $2p_{3/2}$  の束縛エネルギーは 1442 eV で, これは Al  $K\alpha$  線 1487 eV に近い。そのため, ここから放出される光電子は 45 eV ( $=1487-1442$  eV) という小さい運動エネルギーをもっており, 続いて生じる LMM オージェ電子放出の際に原子のポテンシャルをしゃへいする作用をもっている。Fig. 5 に, 光電子およびオージェ電子のピークを示すが, それぞれ反対方向に尾をひいていることがわかる。分解能の上昇とともに p. c. i. 効果は今後共興味ある問題, 即ち, 表面における重要な多体問題となり, 一層精密な解析が行われると表面の電子状態や表面の結晶構造などに新しい情報が得られる可能性がある。

#### 5. 吸着分子の構造決定

XPS や UPS が固体表面上の吸着分子の幾何学的構造決定に用いられるのは最近の特徴の一つである。これは放射光の使用が比較的容易になったためである。光電子の強度は

$$I = I(\vec{A}, \omega, E_k, \theta, \varphi)$$

のように, 電気ベクトル  $\vec{A}$ , 入射エネルギー  $h\omega$ , 光電子の運動エネルギー  $E_k$ , 検出角  $\theta$ , 方位角  $\varphi$  の関数である。最もよく用いられるのは, dipole selection rule に基づく UV 光で s, p 偏光をパラメーター (即ち,  $\vec{A}$ ) とし, 他を一定にする使い方である。CO/Ni(100), CO/Pd(111) 系などへの適用はすでにくわしくのべたので<sup>1)</sup>, ここでは酸素分子の Ag(110) 面上での吸着状態の結果を示す<sup>9)</sup> (Fig. 6)。2  $\sigma_u$  が  $\alpha=0$  (s 偏光) のみ

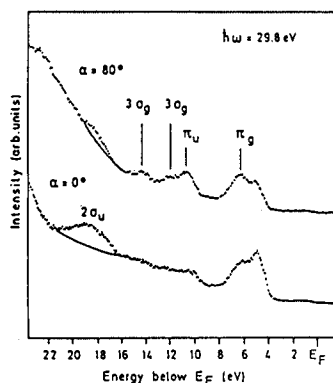


Fig. 6 Normal emission photoelectron spectra of molecular oxygen adsorbed on Ag(110).  $\alpha$  = angle of incidence.

観測されることから、 $O_2$  は表面に平行に吸着していることが結論される。同様の結論は Pt(110) や筆者らの Ag(111), NbC(100) 面上などでも得られている<sup>11)</sup>。遷移金属上で分子状に化学吸着した酸素は不安定で直接観測することは困難であったが、このように SR-UPS など最近その状態が明らかになりつつある。

つぎに吸着分子の“shape resonance”(形状共鳴)に注目すると吸着種の配向が決められることが NO/Pd(111) 系において初めて示された<sup>10)</sup>。即ち、 $h\nu \approx 38$  eV で、NO の  $5\sigma \rightarrow 6\sigma$  遷移とみられる強い shape resonance が観測され、この条件下で検出角を変化させると最大強度が約  $20^\circ$  で得られ、これから、Pd(111) 上で室温吸着した NO は表面垂直から約  $20^\circ$  傾斜していることが結論された。この方法は NO/Ni(100)<sup>12)</sup>、NO/Ag(111)<sup>13)</sup> 系にも適用され、本年7月ハワイ大学で行われた VUV 9 (9th Intern. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics) にてもトピックスの一つであった。

3 番目の方法として、最近流行の兆しともみえる XPD または XPED (X-ray photoelectron diffraction) 法がある<sup>1)</sup>。この方法の吸着構造解析への応用は Fadley らによって始められ、その他、金属半導体接合系への応用などが二瓶らにより精力的に行われている<sup>15)</sup>。XPD は core level からの光電子の強度が検出角  $\theta$ ,  $\phi$  によって変化することを利用している。初期には10時間をこえた測定時間がSR光によって1時間以内に短縮され、これが流行の原因の一つになっている。

最後に、今後の展望であるが、SR 光の普及にとも

なって、より複雑な表面、例えば NbC, TiC などの合金表面<sup>14)</sup>、半導体では化合物半導体表面の電子状態、特に UV 領域での価電子帯のくわしいエネルギー状態が研究されよう。特に“surface state”とその電子のおよび吸着などに対する特性、ならびに吸着粒子間の相互作用とエネルギー分散との関係などをしらべることが行われよう。

しかしながら、今後最も注目されるものとしては、レーザー光源と併用した表面励起分子・原子の研究が挙げられよう。多光子過程を含めた不安定状態の研究が進めば表面緩和、表面再配より過程の解明などの dynamic electron spectroscopy ともよばれる分野に展開するとみられる。非占有状態をしらべる逆光電子分光法 (IPES, IUPS) も流れとしてはこの枠の中に入る分野とみられるが、現状では十分な結果が得られていない。レーザー光との組み合わせなどが望まれる。

## 文 献

- 1) 宮崎栄三: 表面科学 **7**, 26 (1986).
- 2) 勾坂康男: 分光研究 **35**, 337 (1986).
- 3) 藤森 淳: 表面科学 **9**, 131 (1988).
- 4) 宮崎栄三, 枝元一之: 表面科学 **9**, 514 (1988).
- 5) K. Siegbahn: Philos. Trans. Roy. Soc. London **A 318**, 3 (1986).
- 6) D. E. Eastman, T. Chiang, P. Heimann and J. Himpel: Phys. Rev. Lett. **45**, 656 (1980).
- 7) B. Johansson and N. Martensson: Phys. Rev. B **21**, 4427 (1980).
- 8) E. Miyazaki and I. Yasumori: Surf. Sci. **55**, 747 (1976).
- 9) K. C. Prince, G. Paolucci and A. M. Bradshaw: Surf. Sci. **175**, 101 (1986).
- 10) E. Miyazaki, I. Kojima, M. Orita, K. Sawa, N. Sanada, K. Edamoto, T. Miyahara and H. Kato: J. Electr. Spectr. **43**, 139 (1987).
- 11) K. Edamoto and E. Miyazaki: Surf. Sci. (in press.)
- 12) H. P. Steinrück, C. Schneider, P. A. Heimann, T. Pache, E. Umbach and D. Menzel: Surf. Sci. **208**, 136 (1989).
- 13) K. Edamoto, S. Maehama, E. Miyazaki, T. Miyahara and H. Kato: Surf. Sci. **204**, L 739 (1988).
- 14) K. Edamoto, S. Maehama, E. Miyazaki and H. Kato: Phys. Rev. B **39**, 7461 (1989).
- 15) 二瓶好正: ふんせき, **1984**, 628 (1984); 工藤正博, 簡佩薫, 越崎直人, 尾張直則, 鎌田仁, 二瓶好正: 日本化学会誌 **1985**, 1223 (1985).