

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510110

研究課題名(和文) X線エネルギー可変XPSによるナノ粒子の断層解析法の開発

研究課題名(英文) Development of depth profile analysis of nano materials using X-ray energy variable XPS

研究代表者

吉川 英樹 (YOSHIKAWA HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主幹研究員

研究者番号：20354409

研究成果の概要(和文)：

近年目覚ましい発展をしている高エネルギーX線を使った硬X線光電子分光(HX-XPS)において、エネルギー可変・角度可変の測定による非破壊断層解析の定量性向上が求められている。本研究では、光電子の放出過程および固体内での伝搬過程を精密に評価することが上記の定量性向上のキーポイントであると考え、光電子発生時の非対称パラメーターやそれを考慮した光電子放出放出深さ方向分布関数(EDDF)を、放射光実験ならびにモンテカルロ・シミュレーションを使って行い、現状で最も精密な光電子を使った非破壊断層解析の解析アルゴリズムを確立した。ただし、この解析アルゴリズムを様々なナノ構造を持つ物質系に適用するには、(解析アルゴリズムで用いるEDDFは物質の種類によって異なるため)各物質における光電子の減衰を記述するエネルギー損失関数を求め、そのエネルギー損失関数を使ってEDDFを求める必要がある。現実には、エネルギー損失関数は限られた物質でしか求まっていないという状況がある。そこで本研究では、エネルギー損失関数を反射電子エネルギー損失分光法(REELS)を使って実験的にかつ実用的に求める新たな手法の開発も行った。エネルギー可変HX-XPSの解析の実用材料系への応用として、コアシェル構造を持つナノ粒子、特にコア部が銀でシェル部がポリジアセチレンから成るナノ粒子について解析を行った。

研究成果の概要(英文)：

Hard X-ray photoemission spectroscopy (HX-XPS) has been developed for the analysis of nano materials using energy-variable hard X-ray at synchrotron radiation facilities. The depth profile analysis by HX-XPS is promising as a quantitative nondestructive depth profile technique. For the further development of this technique, the asymmetry parameter, the emission depth distribution function (EDDF) and energy loss function which govern the HX-XPS spectra should be evaluated quantitatively. This work developed the precise algorithm which evaluates these quantities by the combination of the angle-resolved&energy-resolved HX-XPS measurements, Monte Carlo simulation and REELS analysis. As an example, HX-XPS analysis of nano particles, which has core-shell structure (core: Ag, shell: polydiacetylene), has been carried out successfully.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：XPS, 放射光, エネルギー可変, 断層解析, DDF, 非対称パラメーター

### 1. 研究開始当初の背景

光電子分光法 (X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS) の世界では、近年高エネルギーX線を利用した硬X線光電子分光が登場し、「XPS は表面敏感」という常識を破って 20nm にも及ぶ深層の化学状態解析が可能となった。ナノデバイスにとって、機能を発現する部位は数 nm~数十 nm の厚さの膜やその界面である事が多いことから、この新技術はナノ物質材料開発の現場における強力な薄膜解析ツールの地位を築きつつあり、その定量性の向上が期待されている。

### 2. 研究の目的

近年のナノ材料開発において、膜厚が均一な理想形状のナノ薄膜のみならず膜厚が不均一なナノ多層薄膜や立体構造を持つナノ粒子と言った複雑な形状を持つ多様なナノ物質の研究がなされている。これら複雑な形状をもつナノ構造物質について、高エネルギーX線光電子分光を使った非破壊の断層解析を行うにあたっての定量性の向上を本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

高エネルギーX線光電子分光における定量性向上には、その光電子の発生と伝搬の基礎的過程を正確に評価する必要がある。その評価を通じて、エネルギー可変および検出角度可変の高エネルギー光電子を使った断層解析の定量性の追求が可能となる。

光電子スペクトル形成の基礎的過程の一つとして角度分解光電分光スペクトルに最も影響を与える非対称パラメーターがある。軟X線領域ではこの非対称パラメーターの値は正確に求められているものの、硬X線領域ではその定量評価は十分ではない。そこで、硬X線領域における光電子発生の非対称パラメーターの実験的な導出を試みる。その非対称パラメーターを考慮した光電子放出深さ方向分布関数 (Emission Depth Distribution Function: EDDF) の導出を行う。EDDF は、光電子が固体内の深部で生成してから、試料外に放出されるまでの伝搬過程を記述する物理量で、非対称パラメーターの知識に加えて、モンテカルロシミュレーションの技術とそのシミュレーションコードの改良を経て EDDF の導出を行う。また EDDF の導出には、光電子の固体内での減衰過程を記述するエネルギー損失関数の情報も必要とするため、

これら光電子スペクトル形成の基礎過程の定量的な理解を通して、ナノ構造物質の定量

断層解析を行う。

### 4. 研究成果

硬X線領域の非対称パラメーターは、双極子遷移のみならず多極子遷移の効果が無視できないことを高エネルギーX線励起・角度分

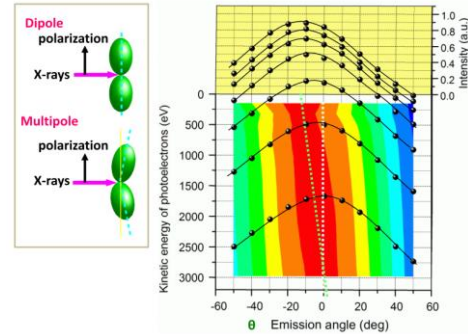


図1 高エネルギーX線励起のNi 1s光電子放出角度分布の励起X線エネルギー依存性

解光電子分光による実験的に明らかにした。その結果を図1に示す。双極子遷移が支配的な場合には、図1の挿入図にあるように光電子の放出角度はX線の電場ベクトルの方向に強くなるが、多極子遷移の寄与が大きくなると放出角度分布は電場ベクトルの方向からずれてしまう。図1の実験結果で、X線のエネルギーを変え光電子の(図中の縦軸の)エネルギーが変化した際に光電子ピークの角度分布のピーク位置がシフトしていることから多極子遷移の寄与が大きいことが明らかとなった。この非対称パラメーターを考慮したモンテカルロ・シミュレーションにより図2に示すように精密なEDDFを求めた。この精密なEDDFを得ることによって、角度分解

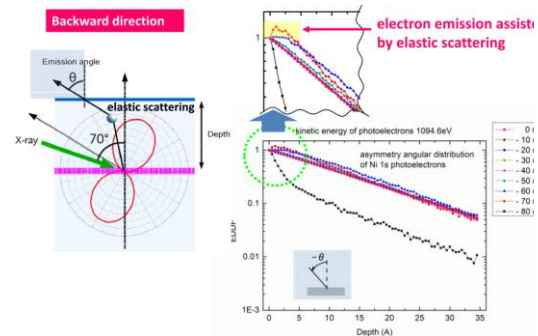


図2 多重極遷移を含む非対称パラメーターを使ってモンテカルロ・シミュレーションで求めたEDDF

HX-XPS 測定結果から試料の正確な深さ情報を得ることが可能になる。ただし、EDDFは、各物質における光電子の減衰を記述するエネルギー損失関数も必要とする。現実には、エネルギー損失関数は限られた物質でしか求まっていないという状況があるため、本研究では、エネルギー損失関数を反射電子エネルギー損失分光法 (REELS) を使って実験的にかつ実用的に求める新たな手法の開発も行った。以上により、現状で最も精密な光電子を使った非破壊断層解析の解析アルゴリズムを確立することができた。

エネルギー可変HX-XPSの解析の実用材料系への応用として、コアシェル構造を持つナノ粒子、特にコア部が銀でシェル部がポリジアセチレンから成るナノ粒子について解析を行ったところ、シェル部が稠密でないことが分かった。透過電子顕微鏡による透過像の観察では一見稠密に見えていたシェル部が、エネルギー可変HX-XPS解析の結果から細かい隙間を多く持つ構造であることが分かった。剛直な分子鎖を持つポリジアセチレン分子が、ナノレベルの曲率を持つコアを稠密に覆うことは、分子鎖に大きな構造歪みを与えることを意味しており、その大きな構造歪みを回避するために複数個のポリジアセチレン分子が細かい隙間を作りながらコアを覆っていると推定された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計5件)

- ① Y. Xu, H. Yoshikawa, J.H. Jang, M. Demura, K. Kobayashi, S. Ueda, Y. Yamashita, D.M. Wee, and T. Hirano, "Characterization of Surface Structure Evolution in Ni<sub>3</sub>Al Foil Catalysts by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol.114, 2010, pp. 6047-6053
- ② H. Jin, H. Yoshikawa, S. Tanuma and S. Tougaard, "Energy loss function for Si determined from reflection electron energy loss spectra with factor analysis method", *Surf. Interface Anal.*, 査読有, Vol.42, 2010, pp. 1076-1081.
- ③ H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma, and S. Tougaard, "Measurement of optical constants of Si and SiO<sub>2</sub> from reflection electron energy loss spectra using factor analysis method", *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.107, 2010, 083709-1-11.
- ④ H. Yoshikawa, A.M. Vlaicu, M. Kimura, A. Masuhara, S. Tanuma, H. Nakanishi, H. Oikawa, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Core (Silver)-Shell (Polydiacetylene) Type Hybridized Nanocrystals", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有, Vol.7, 2009, pp.711-714.
- ⑤ H. Yoshikawa, H. Tanaka, M. Kimura, T. Ogiwara, T. Kimura, K. Kumagai, S. Tanuma, M. Suzuki, K. Kobayashi, "Evaluation of Depth Distribution Function for AR-XPS using Synchrotron Radiation Hard X-ray", *Journal of Surface Analysis*, 査読有, Vol.15, 2009, pp. 254-258.

〔学会発表〕 (計6件)

- ① H. Shinotsuka, M. Arai, H. Yoshikawa and S. Tanuma, First principle calculation of the optical constants in a wide energy range for III-V semiconductors, 5th International Symposium on Practical Surface Analysis, 2010/10/5, 韓国
- ② H. Yoshikawa, H. Jin, H. Shinotsuka, H. Iwai, M. Arai, S. Tougaard and S. Tanuma, "Energy loss functions and optical constants of a few semiconductors determined by factor analysis of reflection electron energy loss spectra", 5th International Symposium on Practical Surface Analysis, 2010/10/5, 韓国
- ③ H. Yoshikawa, A.M. Vlaicu, M. Kimura, A. Masuhara, S. Tanuma, H. Nakanishi, and H. Oikawa, "Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy and XANES Analyses of Core (Silver)-Shell (Polydiacetylene) Type Hybridized Nanocrystals", 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2009 (ALC'09), 2009/12/8, Hawaii, USA
- ④ H. Jin, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Shinotsuka, S. Tanuma, and S. Tougaard, Determination of optical constants of Si and SiO<sub>2</sub> from reflection electron energy loss spectra using factor analysis method, 13th European Conference on

Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'09), 2009, 10/18, TURKEY

- ⑤ H.Shinotsuka, H.Yoshikawa, S.Tanuma, and T.Fujikawa, Calculation of Emission Depth Distribution Functions for CuO and SiO<sub>2</sub> by the Monte Carlo Simulation and the Quantum Mechanical Scattering Theory, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'09), 2009, 10/18, TURKEY
- ⑥ H.Yoshikawa, H.Tanaka, M.Kimura, T.Ogiwara, T.Kimura, K.Kumagai, S.Tanuma, M.Suzuki, K.Kobayashi, "Evaluation of Depth Distribution Function for AR-XPS using Synchrotron Radiation Hard X-ray", International workshop for Surface Analysis and Standardization '09, 2009/03/16, 沖縄

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

吉川 英樹 (YOSHIKAWA HIDEKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主幹研究員  
研究者番号：20354409

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし