

総説論文

XPS 分析におけるオージェパラメーターの活用

文珠四郎 秀昭*

Use of Auger Parameter in the Characterization of Chemical State by X-ray Photoelectron Spectroscopy : A Review

Hideaki MONJUSHIRO†

In this review the concept of Auger parameter and its applications for the XPS analysis of materials and their surfaces are described. First, the definition of the Auger parameter and the experimental methods to obtain the Auger parameter are introduced. Then the physical meaning of the Auger parameter is clarified and the relations between the bulk properties of materials, such as polarizability, refractive index, and band-gap, and the Auger parameter is interpreted. The recent applications of Auger parameter for the analysis of materials and their surfaces, such as alloys, thin films, surface layers, clusters, catalysis, and surface corrosion, are reviewed.

Key Words : X-ray Photoelectron Spectroscopy, Auger Process, Auger Parameter, Surface Analysis, Relaxation Energy

1. はじめに

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) は、X 線の励起により、試料中の原子の内殻軌道から放出される光電子の結合エネルギーを分析し、試料表面の電子状態を評価する分析法である。とくに注目する原子の価数に関する情報が得られるため、各種材料の非破壊状態分析法として広く利用されている。しかし、酸化物試料や高分子といった絶縁物材料の分析においては、光電子放出による試料のチャージアップ効果が分析するピークのシフトやブロードニングを引き起こし、スペクトル解析の大きな障害となる場合がある。たとえば、標準試料の結合エネルギーとの比較が困難になることや文献値の不一致という問題が出てきている。この絶縁物試料に対するチャージアップ効果の補正法として、さまざまな方法が提案されているが、完全な補正方法はないといって良いというのが現状である [1-6]。

Figure 1 に示すように XPS スペクトルには、内殻電子の放出によるピーク以外に X 線励起によるオージェ (Auger) 過程により放出されたオージェ電子のピークも観測される。このオージェピークも光電子ピークと同様に試料の電子状態を反映して化学シフトを示す [7]。光電子ピークの情報とオージェピークの情報を組み合わせた“オージェパラメーター (Auger parameter)”を用いることにより、チャージアップ効果を排除した材料分析が可能となる。オージェパラメーターの考えは、1975年に Wagner によって導入された [8]。オージェパラメー

ターは、単に光電子の運動エネルギーをオージェ電子の運動エネルギーから差し引いただけの簡単なものであるが、試料の帯電には影響されず、誘電体試料の分極率 (光学的誘電率, 屈折率) や半導体のバンドギャップ, 分析原子の周囲のマイクロ環境 (結合原子の種類, 結合距離, 結合数など) に関する情報を与えてくれる。

このようにオージェパラメーターは、XPS 分析, 特に絶縁物の分析に有効であるにもかかわらず、実分析には広く利用されていないように思われる。オージェパラメーターについては、いくつかの総説も発表されているが [9-12], 本稿では、材料の

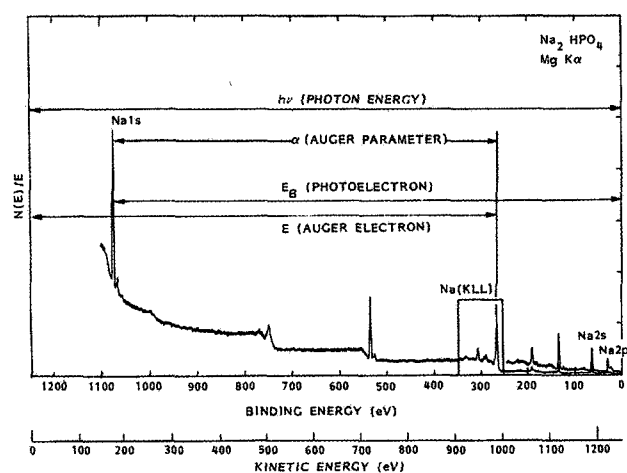


Figure 1 XPS spectrum of sodium monohydrogen phosphate measured by using $MgK\alpha$ X-ray source, showing the Auger parameter. Note that the peaks due to the X-ray excited Auger process are observed together with the photoelectron peaks.¹¹⁾

平成17年6月28日受付;平成17年12月7日受理

*大阪大学大学院 理学研究科 化学専攻
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

†Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka Osaka 560-0043, Japan
E-mail: monju@chem.sci.osaka-u.ac.jp

XPS 分析におけるオージェパラメーターの利用について、オージェパラメーターの物理的意味、種々の材料物性との関係、実試料への応用例などについてできるだけ最近の文献を紹介しながら解説していくことにする。

2. オージェ電子の放出過程

Figure 2 に示すように X 線の照射により原子の内殻の電子が光電子として放出されると、内殻には空孔が残される。この空孔は外殻の電子により 2 つの過程を経て緩和される。1 つは、緩和によって得られるエネルギーを蛍光 X 線として放出する過程であり、もう 1 つは、緩和エネルギーによって別の外殻電子が放出される過程である。前者の過程を蛍光 X 線放出、後者の過程をオージェ過程といい、このとき放出される電子をオージェ電子という。たとえば、"KLL" オージェ電子は、K 殻にできた空孔に L 殻の電子が遷移すると同時に L' 殻の電子が放出される過程を示す。一般に重い原子では X 線蛍光が重要であり、軽い原子（原子番号で 12 以下）ではオージェ過程が重要であるとされている。

オージェ電子の大きな特徴は、その運動エネルギーが励起源のエネルギーに無関係であるということである。つまり、X 線光電子の運動エネルギーは X 線源のエネルギーによって変化する（結合エネルギーは変化しないため）がオージェ電子の運動エネルギーは物質に固有のものであり変化しない（見かけの結合エネルギーは変化する）。

オージェ電子も元素の同定に用いることができ、さらに XPS における結合エネルギーシフトと同様に化学状態による化学シフトも観測されるため状態分析も可能である。しかし、オージェ電子の放出過程には内殻軌道を含む 3 つの軌道が関与しているため、その化学シフトは複雑で指紋的であり、一般に化学状態の分析には経験を要するといえる。

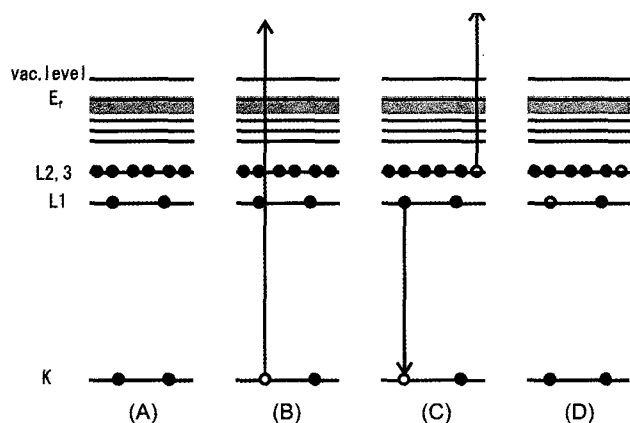


Figure 2 Schematic illustration of photoelectron emission process and Auger electron emission process. (A) : initial state, (B) : photoelectron emission process, (C) : Auger electron emission process, (D) : final state for Auger process.

3. オージェパラメーターの定義と Wagner プロット

Wagner によって提案されたオージェパラメーター α の定義は、(1)式により表される。

$$\alpha = E_k(i, j, k) - E_b(l) \quad (1)$$

ここでは $E_k(i, j, k)$ は i, j, k の各内殻準位が関与するオージェピークの運動エネルギー、 $E_b(l)$ は内殻準位 l からの光電子の運動エネルギーである。Figure 1 ではこの定義をスペクトル中に示した。このオージェパラメーターは負の値をとることがあるため、現在では (2)式で表される α' をオージェパラメーターと呼ぶことが多い[13]。これは Modified Auger Parameter と呼ばれる。

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_k(i, j, k) + E_b(l) \quad (2)$$

ここで $E_b(l)$ は内殻準位 l からの光電子の結合エネルギーである。

この他、Lang と Williams によって一般化オージェパラメーター ξ (Generalized Auger Parameter) が提案されている[14]。 ξ は以下の式で定義される。

$$\xi = E_b(i) - E_b(j) - E_b(k) - E_k(i, j, k) \quad (3)$$

この一般化オージェパラメーター ξ は、その物理的な意味がかなり明確であるため、理論との比較などに利用されることがあるが、その値を求めるためには、オージェ過程に関与する 3 つの結合エネルギーを測定する必要があるため、実際にはあまり利用されていない。オージェパラメーターの理論的な取り扱いについては、文献[15-19]を参照していただきたい。

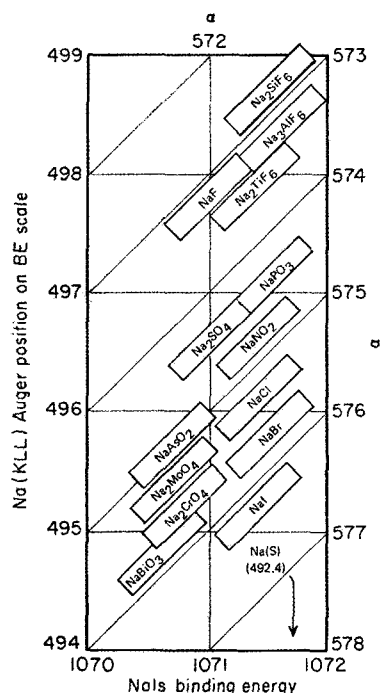


Figure 3 Auger parameter scatter plot (Wagner plot) for sodium compounds.¹²⁾ Photoelectron line position is the abscissa and Auger line is the ordinate. The Auger parameter axis is at 45°.

オージェパラメーターは、単に光電子の結合エネルギーとオージェ電子の運動エネルギーを足し合わせただけの簡単なものであるが、試料の帯電には影響されず、特に絶縁物の分析に有効である。また、試料の仕事関数にも依存しないため、真空単位基準のデータとフェルミ単位基準のデータ（具体的には、気体試料のデータと固体試料のデータ）をそのまま比較できるという利点もある。

オージェパラメーターの利用として最も簡単に広く用いられているのは、Wagner Plot と呼ばれるプロットである。一例として Na 化合物に関するプロットを Figure 3 に示す [12]。図の横軸は Na1s の光電子ピークのエネルギー、縦軸は KLL オージェピークの運動エネルギーである。Na 化合物の Na1s 結合エネルギーは 1070 eV から 1072 eV に観測され、その化合物間の化学シフトは小さいが、KLL オージェピークのシフト値はこれに比べて大きいことがわかる。このプロットから内殻電子の結合エネルギーでは区別できない化合物もオージェピークの運動エネルギーを用いて簡単に区別できることがわかる。図中に示された傾き 45° の直線は、オージェパラメーター軸であり、オージェパラメーターが等しいものは、同一直線上にプロットされることになる。では、このオージェパラメーターとは試料原子のどのような性質と関係するのであろうか。次節では、オージェパラメーターの物理的意味について述べる。

4. オージェパラメーターの物理的解釈

まず、はじめに XPS よって得られる内殻の結合エネルギーについて考える。一般に i 準位からの光電子の結合エネルギーは、次のように表される。

$$E_b(i) = \varepsilon_{\text{HF}}(i) - \Delta\varepsilon - R_b^0(i) - R_b^{\infty}(i) - \phi \quad (4)$$

ここで $\varepsilon_{\text{HF}}(i)$ は孤立原子の i 電子の軌道エネルギーであり、 $\Delta\varepsilon$ は分子中あるいは固体状態中に原子がある場合のポテンシャル（マードルングポテンシャルなど）、 $R_b^0(i)$ は原子内緩和エネルギーで、これは Figure 4 に模式的に示したように終状態に空孔ができたことによる原子内の他の電子の再配置（緩和）エネルギーである。 $R_b^{\infty}(i)$ は原子外緩和エネルギーあるいは分極エネルギーと呼ばれ隣接する原子の電子、固体の場合には価電子帯の電子あるいは伝導電子の再配置（緩和）によるエネルギーである。また、 ϕ は試料の仕事関数である。

一方、 i 準位を安定化した際に放出されるオージェ電子の運

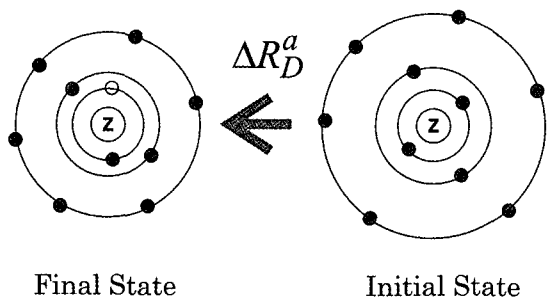


Figure 4 Schematic illustration of the initial state and the photoemission final state for a certain atom. Note that the orbitals are shrunk by the loss of screening electron.

動エネルギーは、次のように表される。

$$E_k(i, j, k) = E_b(i) - E_b(j) - E_b(k) - F(j, k) + R_s^{\infty} \quad (5)$$

ここで $F(j, k)$ は終状態でできる 2 つの空孔の相互作用のエネルギーであり、 R_s^{∞} は Static 緩和エネルギーと呼ばれ、(4) 式の緩和エネルギーが、電氣的に中性の状態からの電子の放出に関するものであるのに対し、イオン化した状態からの電子の放出であることの緩和エネルギーの補正項である。

ここで

$$E_k(i) = h\nu - E_b(i) \quad (6)$$

の関係を用いてオージェパラメーター、 α は次のように定義される。

$$\alpha = E_k(i, j, k) - E_k(i) = E_k(i, j, k) + E_b(i) - h\nu \quad (7)$$

例として KLL オージェ電子と 1s 光電子について表現すると

$$\begin{aligned} \alpha &= E_k(K, L, L) - E_k(1s) \\ &= E_k(1s, 2p, 2p) + E_b(1s) - h\nu \\ &= E_b(1s) - E_b(2p) - E_b(2p) - F(2p, 2p) + R_s^{\infty} + E_b(1s) - h\nu \\ &= 2E_b(1s) - 2E_b(2p) - F(2p, 2p) + R_s^{\infty} - h\nu \end{aligned} \quad (8)$$

さらに $\Delta\varepsilon$ はどの軌道に対してもほぼ等しいとにおいて (4) 式を代入すると

$$\begin{aligned} \alpha &= 2\{\varepsilon_{\text{HF}}(1s) - R_b^0(1s) - R_b^{\infty}(1s) + \varepsilon_{\text{HF}}(2p) - R_b^0(2p) - R_b^{\infty}(2p)\} \\ &\quad - F(2p, 2p) + R_s^{\infty} - h\nu \end{aligned} \quad (9)$$

一般にこのオージェパラメーターは異なった状態間（たとえば原子状態と固体状態）あるいは化合物間（たとえば酸化物と硫化物）の差について議論されている。この場合には、原子内の緩和エネルギー $R_b^{\infty}(i)$ 、2 つの空孔間の相互作用エネルギー $F(j, k)$ は化学状態に無関係であり、さらに、2 つの軌道の軌道エネルギーの化学シフトはほぼ等しいと考えられる。したがって、オージェパラメーターの差 $\Delta\alpha$ は次のように書き表すことができる。

$$\Delta\alpha = 2\Delta\{R_b^{\infty}(2p) - R_b^{\infty}(1s) + \Delta R_s^{\infty}\} \quad (10)$$

ここで R_s^{∞} を 2 つの空孔に対する緩和エネルギー $R_s^{\infty}(2p, 2p)$ と単一の空孔に対する緩和エネルギー $R_b^{\infty}(2p)$ を用いて次のように定義する。(Figure 5 を参照)

$$R_s^{\infty} = R_s^{\infty}(2p, 2p) - 2R_b^{\infty}(2p) \quad (11)$$

一方、原子外緩和エネルギー R^{∞} すなわち分極エネルギー E_{pol} は次式で表される。

$$R^{\infty} = E_{\text{pol}} = \frac{(ze)^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (12)$$

ここでは ze 原子の電荷、 ε は誘電率、 r は空孔をスクリーニングするのに必要な最小の半径である。(12) 式のように分極エネルギーは電荷の 2 乗に比例することから

$$R_s^{\infty}(2p, 2p) = 4R_b^{\infty}(2p) \quad (13)$$

$$\therefore R_s^{\infty} = 2R_b^{\infty}(2p)$$

となり、(10) 式は次のように書ける。

$$\Delta\alpha = 4\Delta R_D^{2p} - 2\Delta R_D^{1s} \quad (14)$$

原子外緩和エネルギーの軌道による差が小さい場合には、

$$\Delta\alpha = 2\Delta R_D^{2p} \quad (15)$$

となり、オージェパラメーターの差は一般に原子外緩和エネルギーあるいは分極エネルギーの差として表される。

この関係および式(12)から、化学種 A, B に含まれる原子の緩和エネルギー変化は次式ようになる。

$$\Delta\alpha = 2\Delta R_D^{2p} = 2E_{\text{pol}} = \frac{(ze)^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_A} - \frac{1}{\epsilon_B} \right) \quad (16)$$

以上より、2つの状態におけるある原子のオージェパラメーターの差は、光イオン化後の終状態の緩和エネルギーの差を反映しており、試料の分極のしやすさや注目している原子の周囲の環境の違い(結合原子の種類、結合距離、結合数など)を分析できることになる。

また、Lang と Williams によって提案された[14]一般化オージェパラメーター ξ は

$$\xi = \{E_b(i) - E_b(j) - E_b(k)\} - E_k(i, j, k) \quad (17)$$

で定義され、これを前述の KLL Auger 電子に適用すると

$$\Delta\xi = F(2p, 2p) + R_D^{2p} \quad (18)$$

となり、その変化量は次のようになる。

$$\Delta\xi = \Delta R_D^{2p} = 2\Delta R_D^{2p} \quad (19)$$

この場合は、外殻軌道の原子外緩和エネルギーの変化が求められるが Wagner のオージェパラメーターとの組み合わせで、内殻軌道の原子外緩和エネルギーをも求めることができる。(19)式と(16)式から

$$\Delta R_D^{2p} = \frac{1}{2} \Delta\xi \quad (20)$$

$$\Delta R_D^{1s} = \Delta\xi - \frac{1}{2} \Delta\alpha \quad (21)$$

これらの式を用いると、内殻軌道、外殻軌道のイオン化に対する緩和エネルギーをそれぞれ個別に求めることができる。

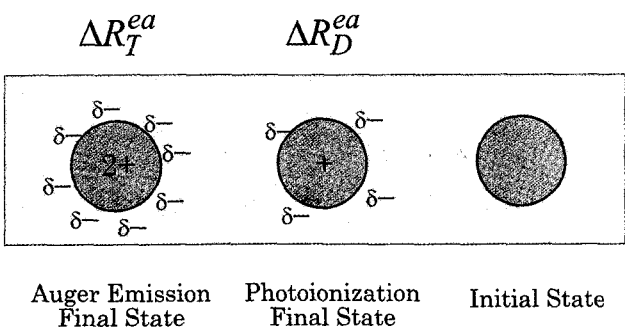


Figure 5 Extra-atomic relaxation energy for photoemission final state and for Auger electron emission final state. Both the final states are relaxed by the electrons of surrounding medium.

5. オージェパラメーターの測定

このようにオージェパラメーターは、光イオン化後の原子外緩和エネルギー、すなわち注目する原子の周囲の環境を調べるのに有効な手段である。しかし、オージェ電子の信号を得るためには、深い内殻準位をイオン化する必要がある。K 殻の励起を考えた場合、一般に XPS 分析の X 線源として用いられている AlK α 線や MgK α 線では、Al または Mg より原子番号の小さい元素しか励起できない。したがって、元素によってはオージェピークを測定するために、より大きなエネルギーをもつ X 線源を利用する必要がある。

単色化されていない X 線源を用いた場合、特性 X 線以外に X 線源の駆動電圧に対応して電子の制動放射に起因する連続 X 線が放射され、試料に照射される。この連続 X 線を利用すれば特性 X 線以上のエネルギーの内殻も励起可能であるため、オージェパラメーターの測定に用いられることがある。また、高エネルギー特性 X 線源として、Cr K α 1 (hv=5414.7eV) [20], Cr K β (hv=5946.7eV) [21-24], Zr L α (hv=2042.4eV) [25,26], Cu K α (8047.8eV) [27,28], Ag L α (hv=2984.3eV) [29,30] などを用いてオージェピークを測定している例がある。さらに、高エネルギーでかつエネルギー可変の X 線源として SOR 光を用いた研究も行われている[31]。

上に述べたように、オージェパラメーターは試料のチャージアップによるピークシフトの影響をキャンセルできるため、絶縁物や半導体のような試料の分析が可能であるが、絶縁物についてオージェパラメーターを測定する場合には、実験条件としてチャージアップ効果が時間的、空間的に変化しないように注意することが必要であるとされている[32]。

6. オージェパラメーターから何がわかるか

オージェパラメーターは Figure 5 に模式的に示したように、光イオン化後の終状態の原子外緩和エネルギーあるいは分極エネルギー $R_D(i)$ を反映しており、2つの化合物間におけるオージェパラメーターの差は、注目原子の周囲にある媒体や配位原子の分極のしやすさの差であることがわかる。したがって、一連の化合物についてオージェパラメーターとその分極率の間には比例関係があると考えられる。分極率 p は、誘電率 ϵ と次式のような関係がある。

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (22)$$

光イオン化過程は、 10^{-17} s オーダーの非常に速い過程であるので、分極エネルギー $R_D(i)$ もこの過程に追従できる電子の再配置に対応する。つまり、オージェパラメーターと比較すべき分極率は光学的誘電率から算出しなければならない。光学的誘電率は屈折率と $\epsilon = n^2$ の関係にあるので、分極率は

$$p = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (23)$$

と書ける。

West らは30種類の silicate 化合物について屈折率から(23)式により求めた試料の分極率とシリコン原子のオージェパラメーターがほぼ比例することを報告している[25]。この他、Si 化

合物[29], Si 窒化酸化物[33], Si 酸化物と窒化物薄膜[34]についても試料の分極率とシリコン原子のオージェパラメーターが比例していることが報告されている。Dhanavantri らは、各種の元素について単体と試料化合物のオージェパラメーターの差と分極率の関係をまとめている[35]。その結果を Figure 6 に示す。元素の種類によらず、誘電率は単体と試料化合物のオージェパラメーターの差に比例していることが明らかである。

また、オージェパラメーターは半導体のバンドギャップと相関があることが報告されている。Polak は、Cd 系の半導体試料について Cd のオージェパラメーターが試料のバンドギャップに逆比例することを見出している[36]。半導体のバンドギャップは伝導帯の電子密度と相関があり、この伝導電子が光イオン化の終状態の緩和に寄与するため、バンドギャップが大きい半導体では緩和に寄与する伝導電子密度が下がると解釈できる。一方、Moretti も各種の化合物半導体について元素単体とのオージェパラメーターの差がバンドギャップエネルギーに比例して大きくなることを報告している[37]。このようにオージェパラメーターは、誘電率やバンドギャップのような各種材料のバルクの性質を反映しており、これを用いることにより材料分析法としての XPS の応用範囲を広げることができる。

一方、緩和エネルギーに最も大きく寄与するのは、注目原子に直接結合している原子と考えられることから、オージェパラメーターは、原子のミクロな配位環境を反映しているともいえる。Nishikida と Ikeda は Mg および Zn 化合物を対象としてオージェパラメーターと原子周囲の結合環境の関係について研究を行なった[38]。彼らは一連の Zn 化合物について、オージェパラメーターから求めた Zn 原子の緩和エネルギーと Zn 原子に直接配位している原子の分極率および原子間距離の関係を明らかにした。一連の化合物において配位原子の Zn に対する配位数は同じであるので、(12)式より分極エネルギーは配位原子の分極率に比例し、原子間距離に反比例すると考えられる。実際、Figure 7 に示すようにオージェパラメーターと配位距離で規格化した分極率には比例関係があることがわかり、配位原子の分極が緩和エネルギーに寄与することが示された。配位原子の数とオージェパラメーターの関係は、Kamishita らによ

て研究されている[39]。アルミナ化合物において酸素 4 配位に比べ酸素が 6 配位した Al のオージェパラメーターが大きく、配位数が大きいかほどオージェパラメーターが大きくなることがわかる。したがってオージェパラメーターの解析から注目原子周囲の配位数の情報が得られることがわかる。

7. オージェパラメーターの応用例

7.1 材料バルク分析

原子の配位環境の分析例として、高圧下で生成したアルミナの新しい相のキャラクタリゼーション[40]、多孔質 Ti-シリカ化合物中の Ti 原子の結合環境の研究[41]、Hf 金属とその酸化物における電荷移動の研究[26]、スパッタリングにより調製した窒化チタンの組成変化と Ti 原子と N 原子の結合状態の分析[21]などが行われている。

また、合金の研究においては、注目原子に隣接する原子の種類とその数、また、原子間の電荷の分布が合金の性質を決める要素となるため、オージェパラメーターが広く利用されている。Diplas らは Al-V, Al-Ti, Al-Nb, Al-V-Ti, Mg-V 合金について Al および Mg 原子のオージェパラメーターを測定し、これらの原子の緩和は、純金属中に比べ合金中で小さくなること、合金中で Al, Mg 原子から遷移金属原子に電荷が移動し、Al, Mg 原子は正に帯電していることを報告している[23]。同様に、Al-Fe 合金においても原子間の電荷移動が詳細に検討されている[24]。最近、Olovsson らは Ag-Pd 合金における Ag, Pd の両金属原子のオージェパラメーターのシフトと第一原理量子力学計算の比較を行い、両者が非常に良く一致することを示した[42]。このことからオージェパラメーターを用いた状態解析が有用であることがわかる。

7.2 表面薄膜の分析

XPS 分析法は光電子を検出、分析しているため、その分析深さが非常に小さい(数 nm)。したがって、材料の表面情報を得る手段としてきわめて有用である。このため、オージェパラメーターを用いた解析についても表面状態の分析例が非常に多い。

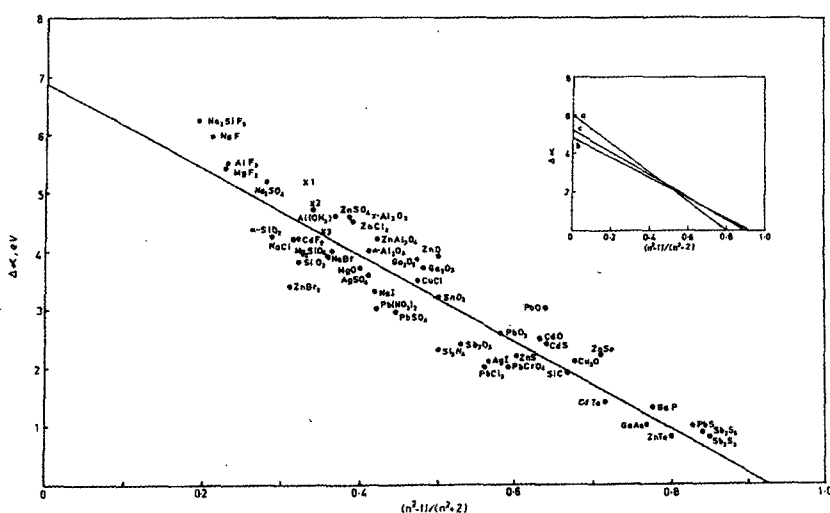


Figure 6 The change in Auger parameter, $\Delta\alpha$ vs. $(n^2-1)/(n^2+2)$ for various optical dielectric materials.³⁵⁾

Tomita らは tetraalkoxysilane の加水分解反応で合成したシリカ薄膜をオージェパラメーターを用いて解析することにより、フィルム中の SiOH の含量を見積もることができることを示した[43]。また、表面の薄膜分析例としては、Al 表面の自然酸化膜の Ar⁺イオンによるエッチングによる酸化膜の状態変化についての分析例がある[44]。

Hirose らは Si 表面の SiO₂ 酸化膜の誘電率をオージェパラメーターから見積もることに成功した。0.55 から 7.96 nm の膜厚範囲で酸化膜の誘電率はバルク SiO₂ に等しいことが示された[45,46]。また、Si 表面の SiO₂ 酸化膜の XPS 結合エネルギーがバイアス電圧に依存して変化することは Differential charging として良く知られているが、この依存性は Karadas らによりオージェパラメーターを利用して解析されている[47]。

表面に蒸着、析出させた薄膜と基板の相互作用についてもオージェパラメーターを用いた研究例が数多く報告されている。Leinen の報告によれば、Cu, Si, SiO₂ 上に蒸着した Al 膜の Al オージェパラメーターの大きさは、Cu > Si > SiO₂ となり、基板の伝導度の順に一致することがわかった。これは基板によ

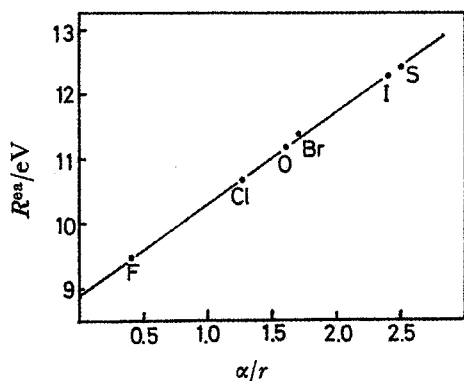


Figure 7 Correlation between extra-atomic relaxation energies and polarizabilities of neighbor atoms divided by nearest neighbor distance for zinc compounds.³⁹⁾

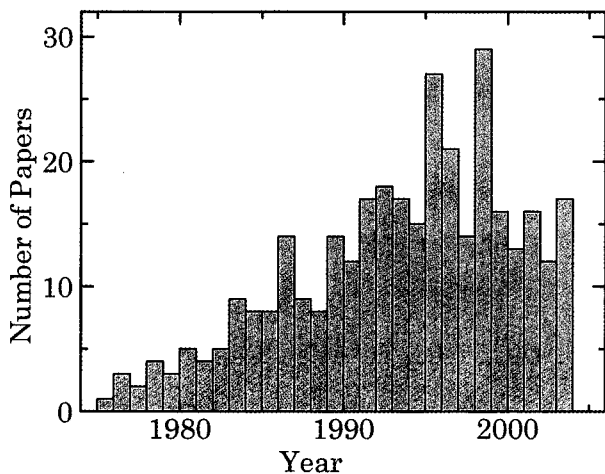


Figure 8 The number of published papers including the keyword of "Auger Parameter" in the year from 1975 to 2004.

る終状態の緩和の違いを示している[48]。また、SiO₂ 基板上の Al₂O₃ の膜厚が大きくなるにつれて大きくなることや SiO₂ にサンドイッチされた (SiO₂/Al₂O₃/SiO₂) 状態での Al₂O₃ の緩和エネルギーについての報告もある[49]。Johansson らは SOR 光を用いて SiO/SiC 界面を詳細に研究した[31]。その結果、SiO/SiC 界面には 0.25 から 0.4 nm のサブオキシド (Si₂O) が存在し、この膜厚は酸化層全体の膜厚に依存しないと結論づけている。Lassaletta らは Ag 金属上の TiO₂ 膜のキャラクタリゼーションを行った。TiO₂ 膜のバンドギャップはオージェパラメーターと相関があること、さらに SiO₂ 膜でサンドイッチ構造にすることにより膜のバンドギャップを制御できることがわかった[50]。表面分析の例としては、オージェパラメーターを利用した腐食の研究も行われている。Mitchell らは Mg-Ti 合金の NaCl 水溶液による表面腐食生成物を Mg および Ti のオージェパラメーターを用いて解析している[51]。

7. 3 表面クラスター、触媒の分析

表面分析の応用分野としては表面のクラスターや触媒の分析が重要である。Kohiki は、SiO₂, Al₂O₃ 表面の Pd クラスターについて研究を行い、Pd の蒸着量とオージェパラメーターの関係を明らかにした[52]。Pd の蒸着量が少ないときにはオージェパラメーターは小さく Pd の蒸着量が増えるにしたがって金属 Pd の値に近づくこと、基板からの緩和効果が SiO₂ より Al₂O₃ の方が大きいことなどが報告されている。また、Si(100) 表面のダングリングボンドを As でキャップした表面について、Evans らは界面の情報だけを抽出し、界面での Si, As 両原子のオージェパラメーターのシフト量を観測した。Si-As 界面では Si から As に 0.2e の電荷移動が起こっていることが示された[53]。Morales らは、SiO₂ 上の Cu₂O, CuO クラスターについて、基板による緩和とクラスター内、クラスター間の緩和を解析し、Cu-O-Si 結合を考慮したクラスターモデルの量子力学計算と実験結果を比較している[54]。さらに Cu₂O クラスター上に phenyl-acetylene 分子が吸着するとオージェパラメーターが小さくなることも見出されている。この他にも、Al₂O₃ と Sb₂O 上の酸化スズのクラスターの研究例[55]など、オージェパラメーターが広く応用されている。

実触媒の研究例としては、Kohiki らによるペロブスカイト型混合酸化物のメタン酸化触媒活性とオージェパラメーターの関係を研究がある[56]。彼らは酸化物中の酸素のオージェパラメーターが大きいほうが触媒活性が高いことを報告している。これは触媒活性サイトの電子密度の違いを反映していると思われる。実際、NO の選択的還元触媒である Cu-ZSM-5 系触媒の研究では、Cu 原子のオージェパラメーターから Cu⁺サイトの局所的電子密度が見積もられている[57]。また、水素化触媒として用いられる非晶質 Ni-B 触媒では、Ni 原子周囲の電子密度が Ni 金属に比べて増加していることが見出されており、これが触媒活性の原因であるとされている[58]。

8. まとめ

本稿では、材料の XPS 分析におけるオージェパラメーターの活用法とその事例について解説した。オージェパラメーターを用いることにより、XPS の結合エネルギー変化だけでは、とらえきれなかった材料の物性に関する情報が得られ、より高

度な材料分析が可能となる。Figure 8 に1975年から2004年までに発表されたオージェパラメーターをキーワードとする論文の年次変化を示す。オージェパラメーターを用いた研究は、1975年のWagnerの提案以来、徐々に増えてきていたが、残念ながら最近10年間はあまり増えていないように思われる。現在では、オージェパラメーターに関するデータベースも公開されており[59]、これまでに得られているオージェパラメーターの膨大なデータを解析に利用することができる環境が整っている。材料およびその表面の分析において、オージェパラメーターを利用したXPSスペクトルの解析が広く普及することを期待している。

9. 文献

- 1) M. P. Seah, P. Swift, D. Shuttleworth: "Charge Referencing Techniques for Insulators", in "Practical Surface Analysis 2nd edition, Vol.1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M. P. Seah Ed., John Wiley & Sons, 1990, Appendix 2, p. 541.
- 2) A. Cos: "Charging Effects in X-ray Photoelectron Spectroscopy", *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **59**, (1992) 1-14.
- 3) F. Bart, M. J. Guittet, M. Henriot, N. Thromat, M. Gautier, J. P. Duraud: "Surface Analysis of Wide Gap Insulators with XPS", *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **69**, (1994) 245-258.
- 4) T. Ichinose, H. Monjushiro, H. Watarai: "Charge-up Phenomena of Insulated Metals in X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Anal. Sci.*, **12**, (1996) 43-47.
- 5) J. Cazaux: "Mechanisms of Charging in Electron Spectroscopy", *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **105**, (1999) 155-185
- 6) 一村信吾, "電子分光法による絶縁物の表面分析と帯電現象", *表面科学*, **24**, (2003) 207-214.
- 7) C. D. Wagner: "Auger Lines in X-Ray Photoelectron Spectrometry", *Anal. Chem.*, **44**, (1972) 967-973.
- 8) C. D. Wagner: "Chemical Shifts of Auger Lines, and the Auger Parameter", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **60**, (1975) 291-318.
- 9) G. Moretti: "Auger Parameter and Wagner Plot in the Characterization of Chemical States by X-ray Photoelectron Spectroscopy: a Review", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **95** (1998) 95-144.
- 10) S. D. Waddington: "Auger Chemical Shifts and the Auger Parameter", in "Practical Surface Analysis 2nd edition, Vol.1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M. P. Seah Ed., John Wiley & Sons, 1990 Appendix 4, p. 587.
- 11) C. D. Wagner and A. Joshi: "The Auger Parameter, its Utility and Advantages: a Review", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **47**, (1988) 283-313.
- 12) C. D. Wagner: "The Role of Auger Lines in Photoelectron Spectroscopy", in "Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs Ed., Heyden & Sons, London, 1977 Chapter 7, p249.
- 13) S. W. Gaarenstroom and N. Winograd: "Initial and Final State Effects in the ESCA Spectra of Cadmium and Silver Oxides", *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 3500-3506.
- 14) N. D. Lang and A. R. Williams: "Theory of Auger Relaxation Energies in Metals", *Phys. Rev. B*, **20**, (1979) 1369-1376.
- 15) T. D. Thomas: "Extra-Atomic Relaxation Energies and the Auger Parameter", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **20**, (1980) 117-125.
- 16) G. Hohlneicher, H. Pulm, H. -J. Freund: "On the Separation of Initial and Final State Effects in Photoelectron Spectroscopy Using an Extension of the Auger-parameter Concept", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **37**, (1985) 209-224.
- 17) G. Moretti: "Comparison between the Auger Parameter and Auger Parameters Proposed by Hohlneicher et al. and Lang and Williams", *Surf. Interface Anal.*, **10**, (1987) 434.
- 18) S. Ishi, V. Biswanathan: "On the Auger Parameter", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **60**, (1992) 65-69.
- 19) R. J. Cole, P. Weightman, J. A. D. Matthew: "Relaxation Energy and Auger Parameter Shift in Noble and Transition Metal Alloys", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **133**, (2003) 47-53.
- 20) S. Nishikida, S. Ikeda: "Chemical Shifts of Sulfur KLL Auger Electron Energies in Its Compounds", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, (1978) 1996-2001.
- 21) C. G. H. Walker, S. A. Morton, N. M. D. Brown, J. A. D. Matthew: "High-resolution AlKa and High-photon Energy Cr K β -excited X-ray Photoelectron Spectroscopy of Titanium Nitride", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **95**, (1998) 211-223.
- 22) S. Diplas, J. F. Watts, S. A. Morton, G. Bramson, P. Tsakirooulos, D. T. Clark, E. J. Castle: "Electron Spectroscopy with CrK β Photons: High Energy XPS and X-AES", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **113**, (2001) 153-166.
- 23) S. Diplas, J. F. Watts, P. Tsakirooulos, G. Shao, G. Beamson, J. A. D. Matthew: "X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Ti-Al and Ti-Al-V Alloys using CrK β Radiation", *Surf. Interface Anal.*, **31** (2001) 734-744.
- 24) M.-L. Abel, P. Tsakirooulos, J. F. Watts, J. A. D. Matthew: "Auger Parameter Studies of Aluminum-Transition Metal Alloys", *Surf. Interface Anal.*, **34** (2002) 360-364.
- 25) R. H. West, J. E. Castle: "The Correlation of the Auger Parameter with Refractive Index: An XPS Study of Silicates using Zr L α Radiation", *Surf. Interface Anal.*, **4**, (1982) 68-75.
- 26) A. R. Chourasia, R. L. Miller: "Auger Parameter of Hafnium in Elemental Hafnium and in Hafnium Oxide", *Surf. Sci.*, **573**, (2004) 320-326.

- 27) G. Beamson, S.R. Haines, N. Moslemzadeh, P. Tsakiroopoulos, J.F. Watts, P. Weightman, K. Williams: "Performance and Application of a High Energy Monochromated Cu $K\alpha 1$ X-ray Source for the Electron Spectroscopy of Materials", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **142**, (2005) 151-162.
- 28) A. Némethy, L. Kövér, I. Cserny, D. Varga, P. B. Barna: "The KLL and KLM Auger Spectra of 3d Transition Metals, $Z=23-26$ ", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **82**, (1996) 31-40.
- 29) F. Bechstedt and R. Enderlein, R. Fellenberg, P. Streubel, A. Meisel: "A New Method for Determining Relaxation Energies by Means of AES and XPS and its Application to Silicon Compounds", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **31**, (1983) 131-143.
- 30) R. W. Paynter, M. J. Edgell, J. E. Castle: "The Use of Monochromatic Ag $L\alpha$ Radiation to Study Relaxation Energy Differences in X-ray Photoelectron Spectroscopy of Alkali Metal Chlorides", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **40**, (1986) 1-9.
- 31) L. I. Johansson, C. Virojanadara, Th. Eickhoff, W. Drube: "Properties of the SiO_2/SiC Interface Investigated by Angle Resolved Studies of the Si 2p and Si 1s Levels and the Si KLL Auger Transitions", *Surf. Sci.*, **529** (2003) 515-526.
- 32) S. Oswald, A. R. González-Elipe, R. Reiche, J. P. Espinos, A. Martín: "Are Measured Values of Auger Parameter always Independent of Charging Effects?", *Surf. Interface Anal.*, **35** (2003). 991-997.
- 33) J. C. Rivière, J. A. A. Crossley: "The Effect of Hydrogen Content on Silicon Coordination in Silicon Oxynitrides: An Auger Parameter Study", *Surf. Interface Anal.*, **4**, (1982) 68-75.
- 34) S. Kohiki, S. Ozaki, T. Hamada, K. Taniguchi: "Characterization of Silicon Compounds using the Auger Parameter in X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)", *Appl. Surf. Sci.*, **28** (1987) 103-110.
- 35) C. Dhanavantri, R. N. Karekar: "An Empirical Generalized Relationship between the Change in Auger Parameters and the Refractive Indices of Optical Dielectric Materials", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **61**, (1993) 357-365.
- 36) M. Polak: "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of $\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ ", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **28**, (1982) 171-176.
- 37) G. Moretti: "Relationship between the Auger Parameter and the Energy Gap", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **50**, (1990) 289-293.
- 38) S. Nishikida, S. Ikeda: "Studies on the Chemical Shifts of Auger Electron Energies for Magnesium and Zinc in Their Compounds", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, (1978) 154-158.
- 39) Y. Kameshita, A. Yasumori, K. Okada: "XPS and X-ray AES (XAES) Study of Various Aluminate Compounds", *J. Surf. Si. Jpn.*, **21**, (2000) 481-487.
- 40) C. E. Moffitt, B. Chen, D. M. Wieliczka, M. B. Kruger: "XPS Comparison between Nanocrystalline γ -Alumina and a New High Pressure Polymorph", *Solid State Commun.*, **116**, (2000) 631-636.
- 41) S. Contarini, P. A. W. van der Heide, A. M. Prakash, L. Kevan: "Titanium Coordination in Microporous and Mesoporous Oxide Materials by Monochromated X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Auger Electron Spectroscopy", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **125**, (2002) 25-33.
- 42) W. Olovsson, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. Newton, R. J. Cole, P. Weightman: "Auger Energy Shifts in fcc AgPd Random Alloys from Complete Screening Picture and Experiment", *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004) 226406.
- 43) R. Tomita, S. Urano, S. Kohiki: "Characterization of Surface Structure of Silica Thin Films by Auger Parameter", *Chem. Lett.*, **2001**, 684-685.
- 44) E. Paparazzo: "XPS, AES, and EELS Studies of Al Surface", *Vacuum*, **62**, (2001) 47-60.
- 45) K. Hirose, H. Kitahara, T. Hattori: "Characterization of Dielectric Properties of Ultrathin SiO_2 Film Formed on Si Substrate", *Appl. Surf. Sci.*, **216**, (2003) 351-355.
- 46) K. Hirose, H. Kitahara, T. Hattori: "Dielectric Constant of Ultrathin SiO_2 Film Estimated from the Auger Parameter", *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 195313.
- 47) F. Karadas, G. Ertas, S. Suzer: "Differential Charging in SiO_2/Si System As Determined by XPS", *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004) 1515-1518.
- 48) D. Leinen: "Interface Effects for Very Thin Al Films Deposited onto Cu, Si and SiO_2 Substrates", *Surf. Interface Anal.*, **36**, (2004) 925-928.
- 49) R. Reiche, F. Yubero, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe: "Structure, Microstructure and Electronic Characterisation of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Interface by Electron Spectroscopies", *Surf. Sci.*, **457**, (2000) 199-210.
- 50) G. Lassaletta, A. Fernández, A. R. González-Elipe: "Interface Effects and the Auger Parameter in Titanium Oxide Thin Films Deposited on Metals and in Sandwich Structures", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **87**, (1997) 61-71.
- 51) T. Mitchell, S. Diplas, P. Tsakiroopoulos: "Characterisation of Corrosion Products Formed on PVD in situ Mechanically Worked Mg-Ti Alloys", *J. Alloy Compounds*, **392**, (2005) 127-141.
- 52) S. Kohiki: "Photoemission from Small Pd Clusters on Al_2O_3 and SiO_2 Substrate", *Appl. Surf. Sci.*, **25**, (1986) 81-94.
- 53) J. A. Evans, A. D. Laine, P. Weightman, J. A. D. Mathew, D. A. Woolf, D. I. Westwood, R. H. Williams: "Charge Transfer Across the As/Si (100)-2 x 1 Interface", *Phys. Rev. B*, **46**, (1992) 1513-1520.
- 54) J. Morales, J. P. Espinos, A. Caballero, A. R. Gonzalez-

- Elipe, J. A. Mejias: "XPS Study of Interface and Ligand Effects in Supported Cu₂O and CuO Nanometric Particles", *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005) 7758-7765.
- 55) R. Reiche, S. Oswald, F. Yubero, J. P. Espinós, J. P. Holgado, A. R. González-Elipe: "Monitoring Interface Interactions by XPS at Nanometric Tin Oxides Supported on Al₂O₃ and Sb₂O₃", *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004) 9905-9913.
- 56) S. Kohiki, S. Ozaki, T. Hamada, K. Tabata: "Auger Parameter in X-ray Photoelectron Spectroscopy of Perovskite-type Mixed Oxides (La_{1-x}M_xCoO₃, x=0 – 0.5, M: Ce, Sr)", *Appl. Surf. Sci.*, **28**, (1987) 85-91.
- 57) G. Moretti, F. Filippone, M. Satta: "Use of Auger Parameter and Wagner Plot in the Characterization of Cu-ZSM-5 Catalysts", *Surf. Interface Anal.*, **31**, (2001) 249-254.58)
- S. Diplas, J. Leermann, S. Jørgensen, T. Våland, J. Taftø, A Study of the Alloying Behaviour of Ni-B Amorphous Catalysts Using Auger Parameter Measurements, and Primary and Secondary Features of the XPS Spectrum, *Philosophical Magazine*, 85 (2005) 981-997.
- 59) 周期表から元素を選んで検索できるオージェパラメーターのデータベース
<http://www.uksaf.org/data/table.html>