資 料

表面分析のための XPS における化学シフトデータ

金 野 英 隆*

Some Useful Chemical Shift Data in XPS for Surface Analysis

Hidetaka KONNO*

1. 緒 言

物質に一定のエネルギー $h\nu$ を持つ X 線を照射すると、 $h\nu$ よりも小さい結合エネルギー E_b (Fermi 単位基準とする) を持つ軌道の電子が光電効果により放出される。この電子の運動エネルギーを E_k とすると、エネルギー保存則に基づき、次の関係式が得られる。

$$h\nu = E_b + E_k + \phi \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 ϕ は試料の仕事関数 (真空準位と Fermi 準位のエネルギー差) であり、電子の放出に伴う反跳エネルギーおよび相対論的運動エネルギーは無視した。X 線光電子分光法(XPS)は、 E_k を実測することによって E_b の値を求め、これに基づいて物質についての種々の物理化学的知見を得ようとするものである。XPS の測定において、試料とエネルギー分析器が電気的に結合されていると両者の Fermi 準位が同じになるが、一般に分析器の仕事関数 ϕ_{sp} が ϕ と等しくないために接触電位差を生じ、分析器内のエネルギー関係は次式ようになる。

$$h\nu = E_b + E_k' + \phi_{sp} \dots\dots\dots(2)$$

我々が実測できるのは E_k' であり、このままでは ϕ_{sp} を含んだ結合エネルギーが得られることになるが、 ϕ_{sp} は装置によって定まる定数なので、 E_b が正確にわかっている物質を用いてスペクトロメーターを補正しておけば正しい E_b を求めることは可能である。しかし、実際上は次のような問題点がある。まず、基準として用いることができると思われる物質についての E_b の値が、固体試料の場合、報告者によって必ずしも一致しない(表

1)。また、それらの値を理論的に算出することも困難である。さらに、試料が半導体や絶縁体である場合、光電子の放出により表面が正に帯電する(charging effect)。これが起こると試料と分析器の Fermi 準位が一致しなくなるので、(1)(2)式は成立しなくなり、 E_b に対し数 eV から 10 数 eV の正の誤差を与える。これを補正あるいは打消す方法はいくつかあるが、いずれも決定的な方法とはいえず、このため同一物質の E_b の値が報告者によって異なることが少なくない。一般に、XPS を状態分析に用いる場合には、 E_b の値そのものよりも結合状態によって E_b の値がどれだけシフトするか(chemical shift)の方が実用上より重要である。そこで本報告においては、我々の実測値も含め、最近の報告の中から金属化学および電気化学の分野で関係の深い元素とその化合物について化学シフトの値をまとめた。

Table 1 Some useful binding energies for
spectrometer calibration.

Atomic level	E_b relative to the Fermi level, eV			
	ref. 1	ref. 2	ref. 3	ref. 4
Pd 4d	0 (10)	0 (10)	0 (15)	0
Pt 4f _{7/2}	71.0(20)			
Cu 3p		75.2(10)		75.25(10)
Au 4f _{7/2}	83.8(20)	84.0(10)	84.07(15)	84.0 (10)
Cu 3s	122.9(20)	122.4(10)		122.55(10)
C 1s	*1284.3(30)*2	284.8(10)		*3285.2 (10)
Pd 3d _{5/2}	335.2(20)	335.2(10)	335.20(15)	335.2 (10)
Ag 3d _{5/2}	368.2(20)	368.2(10)	368.23(15)	
Ag 3p _{3/2}	573.0(30)	573.0(10)		
Cu 2p _{3/2}	932.8(20)	932.2(10)	932.53(15)	932.7 (20)
Cu 2p _{1/2}		952.1(10)	952.35(15)	952.45(20)

*北海道大学工学部(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

Fac. of Eng., Hokkaido Univ.

Kite 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060

* 1 graphite.

* 2 carbon contamination from vacuum system.

* 3 carbon contamination on as received metal samples.

Uncertainties are given in hundredths of an electron volt.

Table 2 contd.

	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3p	M ₂₃ VV
26 Fe/Fe ₃ O ₄	4.1-4.2 21,33) 4.6 34)	4.0-4.1 21,33)	3.3 21)	+0.3, +4.8 35)
/α-Fe ₂ O ₃	4.3-4.4 21,33,34)	4.1-4.2 21,32-34)	2.7-2.9 21,32)	-1.7, +5.8 35)
/γ-Fe ₂ O ₃		4.1 32)	2.7 32)	-3.2, +4.8 35)
/α-FeOOH	4.2 34) 5.1 21)	3.7 34) 4.6 21) 5.0 32)	3.5-3.6 21,32)	
/γ-FeOOH	4.7 33) 5.4 21)	4.5 33) 4.8 21)	3.5 21)	-1.5, +6.3 35)
/Fe ₂ (SO ₄) ₃ +xH ₂ O			4.6 31)	
/K ₂ FeO ₄	6.4±0.4	6.4±0.4 *)	5.3 31) 6.3±0.4 *)	
Fe ₂ O ₃ /FeS		-1.0 27)		
/FeCl ₂		-0.7 27)		L ₃ M ₄₅ M ₄₅
/FeCl ₃		0 27)		
27 Co/CoO	3.1-3.4 36,37)	2.2-2.5 36,38)		-3.6 38)
/CoCl ₂	3.7 36)	2.9 36)		
/Co ₃ (PO ₄) ₂	4.1 36)	3.2 36)		
/CoSO ₄	4.6 36)	3.3 36)		
/Co ²⁺ (Co ₃ O ₄)	4.5 37)			
/Co ³⁺ (Co ₃ O ₄)	1.9 37)	1.1 38)	0.7 38)	+0.6 38)
/Co ₃ O ₄	1.7 36)	1.8 36)		
CoO/CoS	-2.8 39)	-2.4 39)	-1.1 39)	
/Co(OH) ₂	1.1 39)	0.1 39)	-0.3 39)	
/CoCl ₂	2.6 39)	1.6 39)	1.2 39)	
/CoSO ₄	2.2 39)	1.0 39)	0.6 39)	
/Co ₃ O ₄	-0.8 30)	-0.8 30)		
28 Ni/NiS		1.2 40)		
/NiO		1.5-1.9 40-42)	1.1 42)	-2.6--2.8 41,42)
/Ni(OH) ₂ ^{†4}	†4 α and β types	3.4-3.7 40-42)	1.8 42)	-3.9--4.0 41,42)
/NiSO ₄		3.2 40)		
28 Ni/Ni ₂ O ₃		2.2 46) 2.9 41)		+1.9 41)
/NiOOH ^{†5}		3.0 40)	†5 β and γ types	
NiO/NiCl ₂	1.0 43)	1.3 43)		
/NiSO ₄	2.1 43)	2.3 43)		
/Ni ₂ O ₃		1.9 44)		
29 Cu/Cu ₂ S	0.1 45)	-0.1-0.1 9,45)		-1.2--1.8 9,45)
/Cu ₂ O	0.1-0.2 45),*)	-0.2-0.2 9,42,45),*)	0 42),*)	-1.6--1.9 9,42) -2.3--2.8 45,48)
/CuCl		0. 9)		-3.6 9)
/CuSO ₄		1.6 47)		-1.3 47)
/CuO	1.2-1.4 45),*)	1.2-1.5 42,45),*)	1.4-1.5 42),*)	-1.0--1.3 42,45)
/Cu(OH) ₂		1.8 42)	1.9 42)	
Cu ₂ O/Cu ₂ S	-0.4 49)	-0.1 49)	-0.8 49)	
/CuCl	-0.2 49)	-0.1 49)	-1.2 49)	
/CuO	1.6 49)	1.5 49)	3.0 49)	
/Cu(OH) ₂	2.6 49)	2.7 49)	1.6 49)	
/CuSO ₄	2.6 49)	2.5 49)	2.3 49)	

Table 2 contd.

	2p _{3/2}	3p _{3/2}	3d _{5/2}	L ₃ M ₄₅ M ₄₅
30 Zn/ZnCl ₂	2.8 50)			
/ZnO	0.3-0.4 46,51)	0.6	51)	-3.5 8)
				-4.8 9,51)
ZnO/ZnS		0.2 52)		
/ZnSe		0.2 52)		
34 Se/Na ₂ SeO ₃		4.2 53)		
/SeO ₂		3.9 53)		
/Na ₂ SeO ₄		4.7 53)		
Na ₂ SeO ₃ /Na ₂ SeO ₄		0.3 *)	0.1 *)	
/Na ₂ SeO ₄ ·2H ₂ O		1.4 *)	1.7 *)	

Table 3 Binding energies of O 1s electrons observed in oxides and hydroxides of transition metals (eV).

Compound	[O ²⁻]	Assignment [OH ⁻]	ref.
24 Cr ₂ O ₃	529.9-530.1		21), *)
Cr(OH) ₃		530.9-531.1	21,24), *)
CrO ₃	529.8-530.0		21,24), *)
26 FeO	530.0		32)
Fe ₃ O ₄	529.9-530.3		21,32-34)
α-Fe ₂ O ₃	529.8-530.2		21,32-34)
FeOOH	530.1	531.8	34)
α-FeOOH	530.1-530.5	531.2-531.6	21,32)
γ-FeOOH	530.0-530.2	531.4	21,33)
Fe(OH) ₃		531.5	18)
27 CoO	530.2		18)
Co(OH) ₂		531.4	18)
Co ₃ O ₄	529.4-529.6		18,48)
28 NiO	529.1		40)
	529.6-529.9		41,42)
Ni(OH) ₂		530.9	40)
		531.4-531.8 [unknown]	37,41,42)
β-NiOOH	530.3	532.0	528.7 40)
γ-NiOOH	530.2	532.4	528.2 40)
29 Cu ₂ O	530.3-530.5		42,64)
	530.8-531.0		39), *)
CuO	529.6-530.0		39,42,64), *)
Cu(OH) ₂		531.2	42)
42 MoO ₂	530.2		55)
MoO ₃	530.8		55)
50 SnO	529.8		58)
SnO ₂	530.4		58)
Na ₂ SnO ₃	531.3	[S-O bonding]	58)
FeSO ₄		532.5	17)
Cr ₂ (SO ₄) ₃		531.9	24), *)
Na ₂ SO ₄		531.3	17)
NaOH		531.5	55,58)
KOH		531.9	[H-O-H] 37)
H ₂ O at 80K		533.4±0.3	33)

*) present work

2. 実験方法

装置は Vacuum Generators ESCA3, X線は AlKα または MgKα を用い, $(0.4 \sim 1.2) \times 10^{-7}$ Pa $[(3 \sim 9) \times 10^{-10}$ Torr] の高真空中で光電子スペクトルの測定を行なった。分析器のエネルギーは Au4f_{7/2} の半価幅が 1.3eV 以下になるように選び, スペクトロメーターは Au4f_{7/2}(84.0eV), Cu3s(122.5eV) 及び Cu2p_{3/2}(932.5eV) を用いて 3 点補正を行なった。

試料は, 99.9%以上の純度の金属, 市販の特級試薬及び成書に記されている合成法に従って調製したものを用いた。

導電性の悪い試料については, 試料に低速電子線を照射し, 適当な単一ピーク(例えば C1s) の半価幅が最小になるように照射量を調節して charging effect を打消した。

3. 結 果

表2に化学シフトのデータをまとめた。いくつかの有用な Auger スペクトルの化学シフトも同時に示してある。ここでは, A/B と表記された組合せについて $\Delta E_b = E_b(B) - E_b(A)$ 及び $\Delta E_k = E_k(B) - E_k(A)$ として化学シフトを求めた。表中, *)印を付したものが我々の実測値であり, 特に記述がない限り, 再現性は±0.2eV以内である。その他の数値は, 報告者によって誤差の範囲が異なるので, すべて中心値を採用した。表に見

られるように、Fe, Cr などの場合、 ΔE_b の値は通常のスペクトロメーターの誤差の範囲内でよく一致している。しかし、Mo などのように、 ΔE_b の値さえも報告者によってははなはだしく異なっているものもある。

一般に、金属とその化合物の間では、酸化数の増加とともに ΔE_b が大きくなる傾向があるが、Cu(0)/Cu(I), Zn(0)/ZnO, ZnS のようにほとんど化学シフトのないもの、PbO/PbO₂ のように化学シフトが反対になるものもある。また、Cu(I) の化合物のように XPS では化学シフトを示さないものでも、Auger スペクトルには明確な化学シフトの現われるものがあり、定性分析には有用である^{注)}。

表3には遷移金属の酸化物と水酸化物及びいくつかの他の化合物からの O1s の結合エネルギーの値を示した。遷移金属の酸化物において、O²⁻ に由来する O1s 軌道の電子の E_b の値が金属の酸化数とともに減少するという報告¹⁸⁾があるが、データの取扱いに疑問があり、測定条件の相異にもかかわらずむしろ良く一致しているように思われる。第一遷移金属の酸化物では O1s の E_b 値は 530.0 ± 0.25 eV の中にはほとんど含まれてしまう。従来、表面汚染に由来する C1s の E_b 値を試料の E_b 値の補正に用いている例が多く見られるが、我々の経験によれば、試料については charging effect があるのに C1s の観測値にはそれが現われない場合がしばしばある。また、汚染に由来する C1s の E_b 値は導電性の良い試料の場合でも必ずしも再現性が良くない(例えば表1)。したがって、金属の酸化物を含む試料においては、むしろ O1s のピークの位置によって試料に charging effect が起こっているか否かを判定した方が良いと考えられる。

元素についての軌道別の電子の結合エネルギー表は、すでに多くの成書に記載されているが、個々の化合物についての E_b の値を知りたい場合には文献⁶⁵⁾及び⁶⁶⁾が役に立つ。65) には1972年までの報告がほとんど網羅されており、66) には1974年までの報告の一部が表にまとめられている。最近のデータについては、本報告中の個々の文献を参照していただきたい。

(1978-5-6 受理)

文 献

- 1) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson and R. Nilsson; J. Electron Spectrosc. **2**, 295 (1973)

注) ただし、通常の微分型の Auger スペクトルでは分解能が不足の場合が多く、XPS の測定の際に同時に観測される Auger スペクトルを用いることが望ましい。表に示したデータの大部分はX線によって励起されたものである。

- 2) G. Schön; *ibid.* **1**, 377 (1972/73)
- 3) K. Asami; *ibid.* **9**, 469 (1976)
- 4) K. Richter and B. Peplinski; *ibid.* **13**, 69 (1978)
- 5) D. N. Hendrickson, J. M. Hollander and W. L. Jolly; *Inorg. Chem.* **9**, 612 (1970)
- 6) W. L. Jolly and W. B. Perry; *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5442 (1973)
- 7) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, and C. Nordling; *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1835 (1969)
- 8) J. E. Castle and D. Epeler; *Proc. Roy. Soc. London A* **339**, 49 (1974)
- 9) C. D. Wagner; *Faraday Discuss. No. 60*, 291 (1975)
- 10) G. E. McGuire; Thesis, University of Tennessee, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-3820 (1972)
- 11) G. E. McGuire, G. K. Schweizer and T. A. Carlson; *Inorg. Chem.* **12**, 2450 (1973)
- 12) R. Nordberg, H. Brecht, R. G. Albridge, A. Fahlman and J. R. Van Wazer; *ibid.* **9**, 2469 (1970)
- 13) S. I. Raider and R. Flitsch; *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1754 (1976)
- 14) M. Klasson, A. Berndtsson, J. Hedman, R. Nilsson, R. Nyholm and C. Nordling; *J. Electron Spectrosc.* **3**, 427 (1974)
- 15) S. I. Raider, R. Flitsch, J. A. Aboaf and W. A. Pliskin; *J. Electrochem. Soc.* **123**, 560 (1976)
- 16) M. Pelavin D. N. Hendrickson, J. M. Hollander and W. L. Jolly; *J. Phys. Chem.* **74**, 1116 (1970)
- 17) B. J., Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling and K. Siegbahn; *Physica Scripta* **1**, 286 (1970)
- 18) J. Haber, J. Stock and L. Ungier; *J. Electron Spectrosc.*, **9**, 459 (1976)
- 19) R. Larsson, B. Folkesson and G. Schön; *Chemica Scripta*, **3**, 88 (1973)
- 20) P. J. Aubrun, G. A. Pennera, C. G. Legras and D. Courteix; *J. Microsc. Spectrosc. Electron* **1**, 43 (1976)
- 21) K. Asami and K. Hashimoto; *Corr. Sci.* **17**, 559 (1977)
- 22) G. Bouyssoux, M. Romand, H. D. Polaschegg and J. T. Calow; *J. Electron Spectrosc.* **11**, 185 (1977)
- 23) Y. Okamoto, M. Fujii, T. Imanaka and S. Teranishi; *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 859 (1976)
- 24) T. Dickinson, A. F. Povey and P. M. A. Sherwood; *J. C. S. Faraday Trans. I* **72**, 686 (1976)
- 25) H. D. Polaschegg and J. C. Snaith; *J. Microsc.*

- Spectrosc. Electron **1**, 95 (1976)
- 26) J. Bus ; Rec. Trav. Chim. **91**, 552 (1972)
- 27) J. C. Carver, G. K. Schweizer and T. A. Carlson ; J. Chem. Phys. **57**, 973 (1972)
- 28) I. Ikemoto, K. Ishii, S. Kinoshita, H. Kuroda, M. A. Alario Franco and J. M. Thomas ; J. Solid State Chem. **17**, 425 (1976)
- 29) J. C. Helmer ; J. Electron Spectrosc. **1**, 259 (1972/73)
- 30) M. Oku and K. Hirokawa ; *ibid.*, **8**, 475 (1976)
- 31) L. N. Krammer and M. P. Klein ; J. Chem. Phys. **51**, 3618 (1969)
- 32) N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk ; Anal. Chem. **49**, 1521 (1977)
- 33) H. Konno and M. Nagayama ; Proc. 4th Int. Symposium on Passivity, 1977, in press.
- 34) G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper and P. M. Tucker ; J. C. S. Dalton Trans. 1525 (1974)
- 35) M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle ; Surf. Sci. **50**, 541 (1975)
- 36) Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanaka and S. Teranishi ; Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 1163 (1975)
- 37) J. Grimblot, J. P. Bonelle and J. P. Beaufils ; J. Electron Spectrosc. **8**, 437 (1976)
- 38) J. Haber and L. Ungier ; *ibid.* **12**, 305 (1977)
- 39) D. C. Frost, C. A. McDowell and I. S. Woolsey, Mol. Phys. **27**, 1473 (1974)
- 40) T. Dickinson, A. F. Povey and P. M. A. Sherwood ; J. C. S. Faraday Trans. I **73**, 327 (1977)
- 41) K. S. Kim and N. Winograd ; Surf. Sci. **43**, 625 (1974)
- 42) N. S. McIntyre, T. E. Rummery, M. G. Cook and D. Owen ; J. Electrochem. Soc. **123**, 1164 (1976)
- 43) L. J. Matienzo, L. I. Tin, S. O. Grim and W. E. Swartz, Jr ; Inorg. Chem. **12**, 2762 (1973)
- 44) K. S. Kim and R. E. Davis ; J. Electron Spectrosc. **1**, 251 (1972/73)
- 45) P. E. Larson ; *ibid.* **4**, 213 (1974)
- 46) C. K. Jørgensen ; Chimia, **25**, 213 (1971)
- 47) J. S. Hammond and N. Winograd ; J. Electrochem. Soc. **124**, 826 (1977)
- 48) W. Dianis and J. E. Lester ; Surf. Sci. **43**, 602 (1974)
- 49) D. C. Frost, A. Ishitani and C. A. McDowell ; Mol. Phys. **24**, 861 (1972)
- 50) R. D. Seals, R. Alexander, L. T. Taylor and J. G. Dillard ; Inorg. Chem. **12**, 2485 (1973)
- 51) C. D. Wagner and D. Bileon ; Surf. Sci. **35**, 82 (1973)
- 52) C. J. Vesely and D. W. Langer ; Phys. Rev. **134**, 451 (1971)
- 53) W. E. Swartz, Jr., K. J. Wynne and D. M. Hercules ; Anal. Chem. **43**, 1884 (1971)
- 54) S. O. Grim and L. J. Matienzo ; Inorg. Chem. **14**, 1014 (1975)
- 55) A. F. Povey and A. A. Metcalfe ; J. Electroanal. Chem. **84**, 73 (1977)
- 56) W. E. Swartz, Jr. and D. M. Hercules ; Anal. Chem. **43**, 1774 (1971)
- 57) A. Cimino and B. A. de Angelis ; J. Catal. **36**, 11 (1975)
- 58) R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey and P. M. A. Sherwood ; J. Electrochem. Soc. **124**, 1360 (1977)
- 59) P. A. Grutsch, M. V. Zeller and T. P. Fehlner ; Inorg. Chem. **12**, 1431 (1973)
- 60) W. E. Morgan ; Thesis, Vanderbilt University (1972)
- 61) R. J. Colton and J. W. Rabalais ; Inorg. Chem. **15**, 236 (1976)
- 62) C. K. Jørgensen ; Theoret. Chim. Acta (Berl) **24**, 241 (1972)
- 63) K. S. Kim, T. J. O'Leary and N. Winograd ; Anal. Chem. **45**, 2214 (1973)
- 64) K. S. Kim ; J. Electron Spectrosc. **3**, 217 (1974)
- 65) K. Siegbahn, D. A. Allison and J. H. Allison ; 'Handbook of Spectroscopy, Vol. 1, J. W. Robinson (Ed.), CRC Press, Ohio (1974)
- 66) T. A. Carlson ; Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, New York (1975)