

X線光電子分光法におけるチャージング

古曳重美

長岡技術科学大学技術開発センター
 〒940-21 新潟県長岡市上富岡町1603-1
 e-mail:kohiki@voscc.nagaokaut.ac.jp
 (1996年5月10日)

金属以外の物質にX線光電子分光法(XPS)を適用すると光電子ピークのエネルギーや形状に見かけ上の変化が生じる。このチャージングが電子スペクトルの解析において大きな問題を引き起こすことは既に良く知られている。本稿では光電子ピークのチャージングの起源とこれまでに行われているチャージシフト補正法について述べる。

1. はじめに

半導体などの固体表面、薄膜の結晶構造を制御することにより電子状態を制御して機能を発現させる電子デバイス産業の発展により、固体表面、薄膜の分析、評価・解析に対する需要、要求の嵩まりが著しい。

XPSは金属から、半導体、絶縁体まで、組成の深さ方向分布から電子状態解析(化学状態同定)まで、その対象とする材料の種類、解析の多様性から種々の表面分析法の中で有力な位置を占めている。

さて、XPSの特長ともなる絶縁体試料の化学状態分析においては光電子ピークのチャージングが問題となる。特に単色化X線源を用いる場合光電子のチャージシフトは数百eVにも達し、通常非単色化X線源を用いた場合のそれ(数十eV)に比べて非常に大きな値となる。これらの場合チャージングが生じていることは明らかでありチャージシフトを見落すことはない。チャージシフトの値は使用する装置の構造にも関係する。X線源や試料を囲む空間が小さい場合数eV以下となることもありチャージシフトを見落すおそれもある。いずれの場合でもチャージシフトと化学シフトの分離が化学状態同定の出发点となる。

以下に光電子のエネルギー基準と化学シフトの解析、そしてチャージングの起源とこれまでに行われている主なチャージシフト補正法について述べる。

2 光電子のエネルギー基準と化学シフト

2.1 エネルギー基準

通常XPSにおいては超高真空中に置かれた固体試料に単一エネルギーの軟X線(Al K α : 1486.6 eVやMg K α : 1235.6 eV)を照射し固体内の電子を励起する。励起された電子は弾性衝突、または非弾性衝突の過程を経て表面に達し、表面との相互作用の後真空中に放出さ

れる。主に電子-電子相互作用のため、外部光電効果により真空中に脱離できる電子は試料表面近傍(約100Å程度と言われている)のものが殆どを占める。この真空中に脱出した電子(光電子やオージェ電子)の運動エネルギーを測定する。この電子の運動エネルギー、ひいては束縛エネルギーを議論するときの基準としてはフェルミ準位(E_F)、または真空準位(E_V)が考えられる。

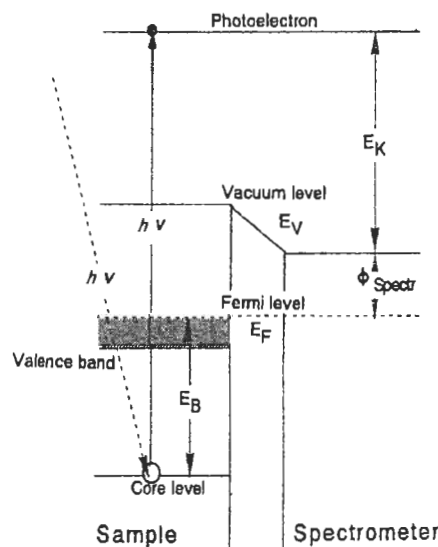


Fig.1 Energy level diagram for a metallic sample in electrical contact with the analyzer.

Fig. 1に示すように金属を試料とした場合、試料と電子分光器のフェルミ準位が平衡になるので E_F をエネルギー基準とするのが自然であろう。このとき光電子の束縛エネルギー E_B は入射X線のエネルギー $h\nu$ 、光電子の運動エネルギー E_K 、分光器の仕事関数 ϕ_{Spectr} を用いて

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_{\text{Specr}}$$

と表される。

実際に分光器のエネルギー軸較正に P_d など明瞭に E_F を観測できる金属が用いられる。金属試料の仕事関数は接触電位差を通じて分光器のそれと関連付けられるが、同一金属の清浄表面でも結晶面により仕事関数が異なり、また表面への吸着や表面の汚染により仕事関数が変化する。通常の XPS 測定において試料の正確な仕事関数を知っておくことは現実的ではなく、 E_V を基準とすることは実際的ではない。

2. 2 化学シフト

ある原子 A のある軌道 j の電子の束縛エネルギー $E_B(j)$ は N 電子系の基底状態の全エネルギーと N-1 電子系の j 軌道 1 空孔状態のそれとの差

$$E_B(j) = E(N-1) - E(N)$$

であり、これを j 電子の軌道エネルギー $\epsilon(j)$ と j 電子放出時の緩和エネルギー E_R を用いて

$$E_B(j) = -\epsilon(j) - E_R(j)$$

と表す。化学状態の変化による光電子束縛エネルギーの変化を化学シフトと呼び ΔE_B と表す。緩和エネルギーは原子内緩和エネルギーと原子外緩和エネルギーの二つに分けられる。前者はある原子のある電子については定数となり、後者が化学状態が変わるときに変化する。化学状態の変化による緩和エネルギーの変化は原子外緩和エネルギーの変化 ΔE_R^{ex} である。つまり、化学シフト $\Delta E_B(j)$ は

$$\Delta E_B(j) = -\Delta \epsilon(j) - \Delta E_R^{\text{ex}}(j)$$

と書ける。 $\Delta \epsilon$ は基底状態の電子密度分布の変化によるものであり光電子放出の始状態効果、 ΔE_R^{ex} は空孔の遮蔽エネルギーの変化によるものでありその終状態効果である。

Fig. 2 に示すように内殻空孔状態は蛍光 X 線放出過程、またはオージェ電子放出過程を経て緩和される。 j k k 遷移オージェ電子の運動エネルギー $E_K(j k k)$ は

$$E_K(j k k) = E_B(j) - 2E_B(k) - F(k k) + E_R(k k)$$

と書ける。ここで $E_B(k)$ 、 $F(k k)$ 、 $E_R(k k)$ はそれぞれ k 電子の束縛エネルギー、 k 軌道にできた 2 空孔の相互作用のエネルギー、 2 空孔状態の緩和エネルギーである。 2 空孔全緩和エネルギーは 1 空孔緩和エネルギーの 4 倍なので

$$E_R(k k) = 2E_R(k)$$

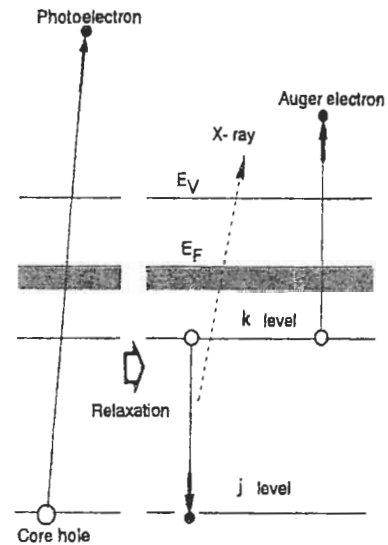


Fig.2 Relaxation process of core hole state via x-ray emission or Auger electron emission.

オージェ電子の化学シフト $\Delta E_K(j k k)$ は

$$\Delta E_K(j k k) = \Delta E_B(j) - 2\Delta E_B(k) + 2\Delta E_R^{\text{ex}}(k)$$

となり、 $\Delta E_B(j) = \Delta E_B(k)$ および

$$\Delta E_R^{\text{ex}}(j) = \Delta E_R^{\text{ex}}(k) \text{ のとき、}$$

$$\alpha = E_B(j) + E_K(j k k)$$

で定義されるオージェパラメタの化学シフト $\Delta \alpha$ は

$$\Delta \alpha = 2\Delta E_R^{\text{ex}}(k)$$

となる。

軟 X 線照射により放出された光電子とオージェ電子の化学シフトを同時に測定することにより始状態効果と終状態効果を実験的に分離できる。

3 チャージングの起源と主なチャージシフト補正法

3. 1 チャージング

絶縁体を代表とする比較的大きなバンドギャップを有する材料の XPS においては、金属試料の場合のように光電子放出により生じた正電荷が電子電流により直ちに中和されることがなく、試料表面に正電荷が蓄積する。すると表面の正の電位分だけ真空中へ脱出する光電子の運動エネルギーが減少し、その分だけ束縛エネルギーが見かけ上増大することになる。この見かけ上の電子エネルギーの変化をチャージシフトと呼ぶ。

試料表面に蓄積する正電荷は X 線の強度や試料の抵抗率に依存するが、X 線管球の窓材から放出される電子、制動放射により真空チャンバーの壁から放

出される電子などが試料表面に入射しこれを中和しようとする。この入射電子数が少ない場合正のチャージシフトが観測される。単色化X線源を用いるとこの入射電子数が小さくなるため非単色化X線源を用いた場合に比べ著しく大きなチャージシフトが観測されることになる。

ただし、試料表面に正電位が生じると二次電子の大部分を占める低エネルギーの電子は脱出できなくなるので光電子の全放出量としては減少しチャージシフトが押さえられる効果もある。

以上ではバンドギャップを有する材料のXPSの本質的な困難となる絶縁体や半導体のフェルミ準位については述べなかった。絶縁体や半導体のフェルミ準位は有限温度でもバンドギャップのほぼ中央に位置するといわれているが、実験的に証明されているかどうか、浅学のため筆者は知らない。

結晶内への意図的な不純物の導入（ドーピング）が行われたり、意図的でなく不純物が導入されてしまうことがある（オートドーピング）。このドーピングされた結晶の場合、電子の温度励起がない0 Kでフェルミ準位が不純物準位と空の伝導帯の底のほぼ中央に位置したとしても、有限温度ではやはりバンドギャップのほぼ中央にフェルミ準位が位置することになる。

前に述べた金属のフェルミ準位、すなわち仕事関数の面方位依存性は、ジェリウムモデルでは説明できないが、結晶面の原子密度による垂直方向への電子の浸み出しの程度の違いによるものである。バンドギャップを有する材料においても表面の影響は大きく、表面近くの電気的二重層の影響によりバンドの湾曲が生じ、表面ではバルクと異なる位置にフェルミ準位が移動することになる。

たとえば、バンドギャップのほぼ中央にフェルミ準位が位置したとしても、これは絶縁体中で非局在化して電気伝導に寄与する電子が実在する準位、すなわち電子分光器のフェルミ準位と接触電位差を通じて関連付けられる準位ではない。有限温度においてX線を照射し内殻電子までも真空準位以上に励起するXPS測定の場合、バンドギャップを有する材料の表面における光電子のエネルギー基準の問題は今後に残された大きな課題の一つであろう。

3. 2 チャージシフト補正法

現時点では科学として意味が明解なチャージシフト補正法は無いが、実際には様々の方法が提案され、使用されている。ここではその内で広く用いられている方法について述べるが、抵抗率の空間分布などにより試料中でチャージングが不均一な場合、ここで採り上げるいずれの方法もこのダイファレンシャルチャージングの影響を除去できない。

3. 2. 1 C 1 s法

試料表面に付着した炭素のC 1 s電子の束縛エネルギーをある値に定め、これを基準としてチャージシフトを補正する。この付着炭素C 1 sは殆どの場合285.0 eV、または284.6 eVとして実用されている。付着炭素の起源となる炭素の化合物は大気中は当然のこと、真空中にも存在する。クライオポンプ、イオンポンプ、ゲッタポンプ以外のロータリーポンプ、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプを排気系に用いる場合、例え僅かでもポンプ油起源の炭素化合物が真空側に逆流する。試料導入部などのバイトンリングも付着炭素の起源の一つといわれている。XPS装置の真空度はもちろん、真空の質も重要である。

Swift¹⁾は種々の金属を基板としてその上に付着した炭素のC 1 s束縛エネルギーを調べ、基板によりC 1 s束縛エネルギーが変化することを示した。付着炭素C 1 s束縛エネルギーは一定ではなく、炭素が付着する基板（測定試料）により異なる化学シフトを示すことになる。Kohikiら²⁾は化学シフトが軌道エネルギーの項と原子外緩和エネルギーの項とよりなることに着目し、C 1 s束縛エネルギーは炭素付着量の増大にともない増大するが、その変化は金属基板上で小さく、絶縁体基板上では大きいことを示した。(Fig. 3参照) 基板としてPd foil、単結晶Al₂O₃、およびSiウエハ上のSiO₂ (650 Å)を用いた。C 1 sはPd foil上で284.3 eV (被覆率0.3) から284.9 eV (被覆率1~1.5)へ変化する。

同様のシフトがKinoshitaら³⁾によりAu上でも報告されている。これは金属基板の伝導電子による付着炭素原子空孔の遮蔽にもとづく原子外緩和エネルギーの変化によるもので、炭化水素の付着量が増大すると空孔ができた炭素原子を他の炭化水素が取り囲むようになるため基板からの原子外緩和エネルギーの寄与が減少することになる。絶縁体である単結晶Al₂O₃上でも同じような、しかしより大きなシフト (~1 eV) がより小さな被覆率 (~0.7) で観測され、基板からの原子外緩和エネルギーの寄与の重要性が窺える。

しかし、SiO₂ (650 Å) / Si上では炭素付着量に依らずC 1 s束縛エネルギーはほぼ一定の値を示し、試料によっては原子外緩和エネルギーだけでは説明できないことを示している。

C 1 sを285.0 eVとしてチャージシフトを補正しようとする場合、炭化水素の付着量は1モノレイヤ程度が必要である。

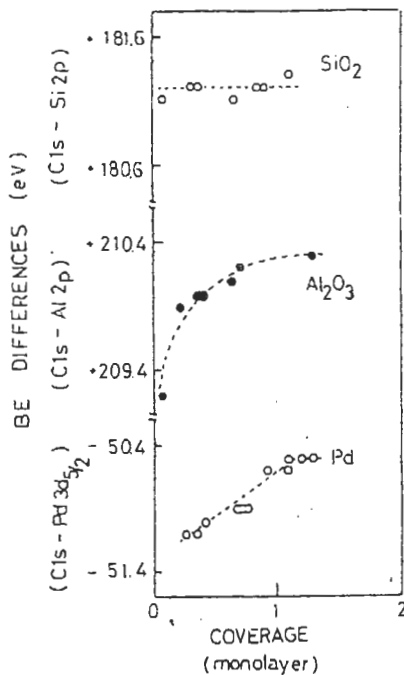


Fig.3 Binding energy differences between the C1s level and the core lines of various substrates as a function of carbon coverage.²⁾

3. 2. 2 Au 4f 法

真空蒸着などにより試料表面に金の薄膜を形成し、試料表面と同電位になるであろう金薄膜のAu 4f 7/2 電子の束縛エネルギーを基準としてチャージシフトを補正しようとするものである。基準とすべきAu 4f 7/2 電子束縛エネルギーにも幾つかあるが、84.0 eVとするのが一般的である。

この方法の大前提は、金は試料と反応せず化合物を作らない、蒸着した金薄膜の電子構造はバルクの金と同一であるというものである。殆どの場合、絶縁体上に蒸着された金は3次元的成長を行い基板表面で島状構造を形成する。この金小クラスタの電子構造はクラスタの大きさに依存し、バルクのそれとは異なる。

Mason⁴⁾ はC、SiO₂、Al₂O₃ を基板としてAu 4f 7/2 電子束縛エネルギーの付着量依存性を調べ、Fig. 4に示すように導電性基板(C)でも絶縁性基板(SiO₂、Al₂O₃)でも $2 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の範囲で付着量の増大にともないAu 4f 7/2 束縛エネルギーが約1 eV減少することを示し、クラスタの大きさにより軌道エネルギーの項が変化することを示した。

$2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上の被覆率のとき絶縁物上に蒸着した金のAu 4f 7/2 束縛エ

ネルギーは84.0 eVとなっている。これは、付着量が大きく光電子の脱出深さから考えても、ウィグナーザイツセルの大きさから考えても、バルクの金が絶縁物上に在るというだけの状況になっており、当然チャージングはあるが蒸着した金のAu 4f 7/2 はバルクのそれと同じ束縛エネルギーでなければならないという要請からこの値が採用されたものと考えられる。

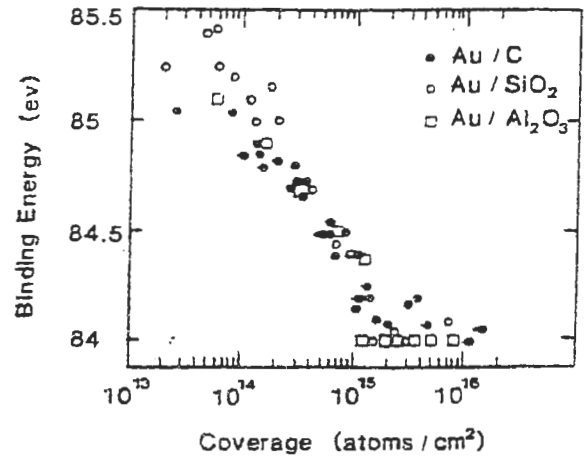


Fig.4 Au4f7/2 binding energy of evaporated gold on various substrates as a function of coverage.⁴⁾

Kohikiら⁵⁾ は基板としてPd フォイル、BN 焼結体、単結晶InP、単結晶Al₂O₃、およびSi ウエハ上のSiO₂ (650 Å) を用いAu4f 7/2 電子束縛エネルギーの付着量依存性を調べた。それぞれの基板において蒸着した金のAu4f 7/2 と基板成分の内殻電子の束縛エネルギーの差を各被覆率において求め、最小被覆率での値から最大被覆率でのそれへの変化を“シフト”と定義した。これをTable 1に示した。Pd上ではAu 4f 7/2 束縛エネルギーは付着量の増大にともない0.5 eV増大した。この変化はバルクのPdとAuの接触電位差と一致し、Pd基板からAu小クラスタへの電子緩和が起きていることを示している。絶縁体(BN、InP、SiO₂、Al₂O₃)を基板とした場合、Au4f 7/2 束縛エネルギーは付着量の増大にともない減少した。この減少は基板の結合のイオン性が大きいほど大きく、蒸着した金小クラスタにおけるAu 4f 7/2 束縛エネルギーの付着量依存性には原子外緩和エネルギーの項も大きく寄与している。また、KohikiとIkeda⁶⁾ は各種基板上的Pd小クラスタにおける電子束縛エネルギーの付着量依存性を詳しく調べ、軌道エネルギー項と原子外緩和エネルギー項の寄与を分離した。

Table 1 Au4f7/2 binding energy shifts for various substrates..5)

| Substrate | Shift(eV) | Bond ionicity |
|--------------------------------|-----------|---------------|
| Pd | -0.5 | --- |
| BN | +0.6 | 0.26 |
| InP | +0.9 | 0.42 |
| SiO ₂ | +1.3 | 0.61 |
| Al ₂ O ₃ | +1.1 | --- |

束縛エネルギーは付着量の増大にともない減少した。この減少は基板の結合のイオン性が大きいほど大きく、蒸着した金小クラスターにおけるAu 4f7/2束縛エネルギーの付着量依存性には原子外緩和エネルギーの項も大きく寄与している。また、KohikiとIkeda⁶⁾は各種基板上的Pd小クラスターにおける電子束縛エネルギーの付着量依存性を詳しく調べ、軌道エネルギー項と原子外緩和エネルギー項の寄与を分離した。

Table 2に示すように、導電性C基板上的小クラスターでは主に軌道エネルギー項が電子束縛エネルギーのシフトに寄与し、絶縁性基板では基板の結合のイオン性が大きくなるほど原子外緩和エネルギー項の寄与が増大した。SiO₂基板では原子外緩和エネルギー項の寄与が軌道エネルギー項のそれのはば2倍となる。絶縁体試料上に金属原子、特に金を薄く蒸着してエネルギー基準に使う方法も議論の余地をたくさん残している。実際にAu 4f7/2を84.0 eVとしてチャージシフトを補正しようとする場合、2モノレイヤ程度の金の付着量が必要である。

Table 2 Initial and final state effects on the Pd3d5/2 binding energy shifts for various substrates. (eV)⁶⁾

| Substrate | Initial | Final | Shift |
|--------------------------------|---------|-------|-------|
| C | 1.0 | 0.1 | 1.1 |
| InSb | 1.0 | 0.3 | 1.3 |
| InP | 1.0 | 0.5 | 1.5 |
| Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.7 | 1.2 |
| SiO ₂ | 0.6 | 1.1 | 1.7 |

3. 2. 3 オージェパラメタ法

化学シフトのところで説明したように、オージェパラメタ(同一元素の光電子束縛エネルギーとオージェ電子運動エネルギーの和として定義する)はチャージングに影響されないという実際的な利点がある。また、オージェパラメタは内殻空孔の遮蔽に直接関係する量であるので化学状態の同定に非常に有力な手段となる。

Kohikiら⁷⁾はSi系絶縁膜(SiO₂, Si₃N₄, Si_xN_y)の解析においてオージェパラメタが実用上有力な解析の手法となること、Table 3に示すようにこれから導かれる原子外緩和エネルギーとMottの分極エネルギー(E_{pol})の変化がよく一致することを示した。

Table 3 Changes of the extraatomic relaxation energy from the Auger parameter and the calculated polarization energy. (eV)⁷⁾

| Substance | ΔE_R^{ex} | ΔE_{pol} |
|---|-------------------|------------------|
| Si \Rightarrow SiO ₂ | -2.0 | -1.9 |
| Si \Rightarrow Si ₃ N ₄ | -1.1 | -0.9 |

各種物質についてのオージェパラメタの値はこの方法の創始者の一人であるWagner⁸⁾により調べられている。

3. 2. 4 電子中和銃

上述の他に単色化X線源励起のXPSでは中和用電子銃を用いて比較的低エネルギーの電子を絶縁体表面に照射することがよく行われている。

正電荷を中和するのに必要なだけの電子を供給すればよいのであるが、現実には制御が容易ではなく、過剰に電子を供給して負のシフトが生じることも多い。実際には光電子ピークの半値幅の極小をチャージ補償の目安とする。

この方法の前提は電子線照射により試料が損傷を受けないことであり、この点注意が肝要である。

4 おわりに

XPSにおけるチャージングの問題には、電子のエネルギー基準、化学シフト、光電子放出の過程、物質の電子帯構造など問題が山積している。また、現に用いられているチャージシフト補正法もその科学的意味は曖昧である。しかし、絶縁体すらも比較的簡単な測定でその原子の種類、組成(半定量)、そして化学状態までを同定できるXPSは物

質科学の研究において非常に高い価値を有している。

チャージングは物質の本質に関わる問題であり、分析関係者のみならず物質科学に関係する人たちの、困難ではあろうが非常にやりがいのある研究対象ではないだろうか。

Egelhoff⁹⁾はチャージングも含めてXPSの基礎的な問題を扱っており、比較的最近のチャージングの解説にはCrossのもの[文献10]がある。Crist¹¹⁾はC1s法を精力的に行っており、薄木¹²⁾はX線窓材からの電子放出の影響とAu4f法について調べている。また、文殊四郎ら¹³⁾はX線強度の影響を調べている。XPSの更なる発展のためチャージングの基礎、応用両面において画期的な成果が出てくることを期待している。

文献

- 1 P.Swift, Surf. Interface Anal., 4 (1982) 47.
- 2 S.Kohiki, K.Oki, J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 33 (1984) 375.
- 3 S.Kinoshita, T.Ohta, H.Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1976) 1149.
- 4 M.G.Mason, Phys. Rev. B27 (1983) 748.
- 5 S.Kohiki, K.Oki, J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 36 (1985) 105.
- 6 S.Kohiki, S.Ikeda, Phys. Rev. B34(1986) 3786.
- 7 S.Kohiki, S.Ozaki, T.Hamada, K.Taniguchi, Appl. Surf. Sci., 28 (1987) 103
- 8 C.D.Wagner, Practical Surface Analysis, ed.D. Briggs, M.P.Seah (Wiley,Chichester,1983)p.477.
- 9 W.F.Egelhoff,Jr, Surf. Sci. Rep., 6 (1987) 253.
- 10 A.Cross,J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 59 (1992) 1.
- 11 B.V.Crist, J. Surf. Anal., 1 (1995) 418.
- 12 薄木智亮, 東北大学博士論文, (1995).
- 13 T.Ichinose, H.Monju, H.Watarai, Anal. Sci., 12 (1996) 43.

"Charging", A Basic Problem of X-ray Photoelectron Spectroscopy

Shigemi KOHIKI

Technology Development Center,
Nagaoka University of Technology

Nagaoka, Niigata 940-21, Japan
e-mail:kohiki@voscc.nagaokaut.ac.jp

Charging phenomena of insulator is a serious problem in x-ray photoelectron spectroscopy. In this paper basic concepts of photoemission concerning

charging are briefly described and the charge shift correction methods widely used are summarized in order to understand the mechanism of charging and then to extract useful information on chemical species from the photoemission experiment.

質疑応答

査読者

福島 (無機材研)
薄木 (住友金属)

福島: まず、化学シフトの取り扱いで、緩和エネルギーを原子内緩和(定数)と原子外緩和に分けた議論を進めています。原子内緩和が定数で与えられると言うことに対しては、具体的にはどのようなイメージになるのでしょうか。例えば、基底状態の自由原子に対する過程を想定するのでしょうか。また外部緩和の影響が空孔の遮蔽エネルギーの変化(終状態の効果)であるのはそのとおりですが、始状態と終状態が一緒に作用するという記述は、一見因果律に矛盾する様で、読者には理解しづらいのではないかと思います。多少説明を補っては如何でしょうか。

回答: ご質問にたいしては、光電子放出に於ける始状態と終状態、およびそれらの化学シフトへの影響をご説明することでお答えできるのではないかと考えます。

一般に光子の吸収は非常に速く、内殻空孔は 10^{-17} s程度で生成し、 10^{-16} sから 10^{-15} s程度でこの内殻空孔が内殻-内殻-内殻(Core-Core-Core)オージェ過程により、 10^{-13} sから 10^{-12} s程度で内殻-価電子-価電子(Core-Valence-Valence)オージェ過程により遮蔽されると言われています。

基底状態にあったN電子系の原子が光電子放出により電子を1個失いN-1電子系の正イオンとなったとき、光電子放出の終状態として飛び出していった電子以外の電子軌道に変化がないとすれば、光電子の束縛エネルギーはKoopmans定理からHartree-Fock法の電子の飛び出す軌道のエネルギーの符号を変えたものとして表されます(始状態効果)。

この粗い取り扱いでは基底状態の原子に対する垂直イオン化エネルギーが光電子束縛エネルギーとなるのですが、実際には原子に対して最小の全エネルギーを与える電子軌道と正イオンに対してそれを与える電子軌道の半径が異なり、正イオンにおいて最小の全エネルギーを与えるようにその原子内で他の電子の再配置(軌道収縮)が生じ、それにとまうエネルギー(これを原子内緩和エネルギー

と呼びます) の分だけ電子の束縛エネルギーが減少することになります。この原子内緩和エネルギーは気相に在る自由原子でも、固相にある原子でも同一である(つまり定数項)として取り扱われます。

ところが固相においては原子の集合により主に最外殻電子軌道により電子帯構造が形成されており、光電子放出により内殻空孔が生じたある原子に着目すると、その内殻空孔状態は先ほどの原子内緩和とその原子に隣接する他の原子からの(電子帯構造を反映した)電子の再分布に基づく原子外緩和の両方により遮蔽されます。原子外緩和エネルギーは金属などのように非局在化電子が内殻空孔を遮蔽する場合はイオン結晶などのように局在化した電荷が僅かにその分布を変化させて内殻空孔を遮蔽する場合に比べて大きな値をとるとされています。つまり、原子外緩和エネルギーは化学状態(電子状態)により変化することになります。この緩和エネルギーは内殻空孔ができた後に生じる(内殻空孔を遮蔽するための)電荷の再配置のエネルギーですから終状態効果と呼ぶことになります。

乱暴な言い方をしますと、光電子放出において電子は基底状態のポテンシャルを反映して飛び出そうとします(始状態効果)が脱出しきらないうち内殻空孔の遮蔽ポテンシャルの影響を受けてしまい(終状態効果)、電子分光器に入る頃には自分のもと居たところの基底状態のポテンシャルエネルギーを忘れてしまっているわけです。

福島: Table 2の議論において、始状態(軌道エネルギー)と終状態(原子外緩和)に関する数値が得られた過程が明確ではありません。簡単な解説が必要であると思われます。オージェパラメタの測定からの結果ではないでしょうか。これは、こでの議論の全体を把握する上でも重要な点です。

回答: 本文で述べたように着目する電子が受ける原子外緩和エネルギーの変化はオージェパラメタを用いて導出されます。基板上に置かれたPd原子のadatomからsmall clusterそしてbulk metalへの集合状態の変化は光電子放出に於ける始状態効果と終状態効果の両方に影響を与えます。特にadatomからsmall clusterの領域ではbulk metalの領域に比べ電子数がきわめて小さいわけですから、光電子放出時の緩和エネルギーにも大きな変化が生じるはずで、他の原子からの電荷の再配置による原子外緩和エネルギーはPd原子を蒸着する基板の電子帯構造に大きく依存しますから、基板を良導

体、半導体、そして絶縁体と変えれば原子外緩和エネルギーの変化を明瞭に観測できることになります。そこで各種基板上にPd原子を蒸着し、adatomからsmall clusterそしてbulk metalへと集合状態を変化させ光電子束縛エネルギーとオージェ電子運動エネルギーを測定します。勿論、軌道エネルギーの項を実験的に直接求めることはできませんからオージェパラメタから求めた原子外緩和エネルギーと光電子束縛エネルギーから軌道エネルギーの項を算出します。これによりTable 2の値が求められるわけです。

薄木: 下記の点を加えていただけたらと思います。

1) P.6のTable1に関して: Table1では、本文の中でAu4f7/2の束縛エネルギーがPd上でその付着量とともに増大すると述べられています。同様にBNやSiO2なども述べておられますが、BEの差*(Au-Pd, Au-B, Au-Siなど)で定義されておられたと記憶しています。導電体Pdでは、問題ないのですが、SiO2などでは誤解する可能性がありますため書き加えていただけませんか? *低被覆時と高被覆時のBE差

2) 上記に関して、古曳さんの論文ではないのですが、Fig.4でAuの被覆率が大きくなると84.0eV(Au4f7/2)のBEになるのは、なぜでしょうか。絶縁体の上に導体を蒸着しても絶縁されたままになっているように思います。もしコメントがあれば、おねがいします。

古曳: 初稿段階では長くなるのをおそれ本文中では詳しい説明を省きましたが、ご指摘を頂いた点は誤解や不思議を生じるものになりかねません。ご指摘はもっともだと思います。そのためご指摘の点に関し本文中で少し詳しく述べ最終稿といたしました。ご指摘有り難うございました。