

XPSピークエネルギー検索プログラム

笹川 薫

(株)コベルコ科研 西神事業所
〒651-22 神戸市西区高塚台1-5-5

XPSのピークエネルギーの測定値からデータベース中の文献値を用いて化学状態（化合物）を推定する作業の簡素化を目的として、化合物とそのピークエネルギーを検索するプログラムを作成した。このプログラムは、指定した元素を含む全ての化合物のピークエネルギー値をバンド毎にエネルギー順に出力することができる。

1. はじめに

XPSによる状態分析においては、通常、ナロースペクトルを測定し、エネルギー軸を補正し、ピークエネルギー値を求め、最後にピークエネルギーのデータベースを用いて相当する化合物を推定する。この、ピークエネルギー値から化合物を推定する作業は意外に手間のかかるものである。その原因をいくつか列挙すると、

- ①以下の理由でエネルギー値が不正確なため、データベースと対応しない。
 - ・エネルギー補正值に誤差を含む。
 - ・ピークがブロードであったりひずんだりしている。
- ②結合エネルギーや化合物の並びが不規則なため参照しづらい場合がある。
- ③同一物質に対して異なるエネルギー値が記載されている場合がある。
- ④試料に含まれる元素数が多くなると、可能性のある化合物をリストアップするだけで時間がかかる。

以上の要因のうち、ここでは、②から④に起因する不便さを解消することを目的として、検索プログラムを作ることにした。

2. プログラムの内容

ここで紹介するプログラムは一口で言えば、装置メーカーが提供する大きなデータベースから、解析に直接必要となる小さなデータベースを作るものである。この小さなデータベースは解析対象毎に作るの、解析が終われば不要になる。スペクトルを表示しながらコンピュータの画面上で解析できるのが理想であるが、今回は、小さなデータベースを作ってプリントアウトするところまでのプログラムとした。

プログラムの使用手順と出力例を以下に示す。

- 手順1. 含まれる全ての元素、もしくは、予想される全ての化合物の構成元素を入力する。
- 手順2. 元素名とバンドの種類を指定する。
- 手順3. 検索を実行する。

5種類の元素（Fe, Ni, Cr, O, C）が検出された場合を想定し、Cr-2pのバンドの結合エネルギーを検索した例を表1に示す。結合エネルギーの低い方から順番に出力されるようになっている。データベース中に複数の異なる文献値が存在する場合には、平均値と標準偏差を計算して示すようになっている。

Table 1 Example of output data for the estimation of the chemical state of chromium in the surface oxide layer of stainless steel. (Reproduced from PHI Handbook¹⁾)

試料中の元素の種類 (最大10元素)		START		5 元素	
バンド	化合物名	エネルギー値	文献数		
Cr-2p	Cr	574.3 ± .06	3	Fe	
	Cr(C5H5)(C7H7)	574.4 ± .	2	Ni	
検索実行	Cr(C6H6)2	574.8 ± .92	2	Cr	
	Cr(C5H5)2	575.2 ± .75	4	O	
検索するバンドを選択し、クリックする	Cr(CO)3C6H6	576. ± .42	2	C	
	CrO2	576.3 ± .	1		
	Cr(CO)6	576.5 ± .4	3		
バンド	Cr2O3	576.8 ± .04	6		
Cr-2p	Cr(acac)3	576.9 ± 1.13	2		
Cr-LMM	CrOOH	577. ± .	1		
	Cr(OH)3	577.3 ± .	1		
	CrO3	579.1 ± 1.06	2		
化合物数					
12					

参考文献

- 1) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobel, and K.D.Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Edn., Ed. By J.Chastain, Perkin-Elmer, MN(1992)

3. おわりに

XPSによる状態分析は、実際には、ここに示したような既成のデータベースをそのまま利用しただけではうまくいかないことが多い。その原因は、はじめに述べたように、スペクトルから求めたピークエネルギーの不正確さだけでなく、予想される化合物のデータが無いとか、参照するデータ自体の信頼性の問題、などにある。しかしながら一方で、自前のデータベースをつくるのも限界がある。それゆえに、表面分析研究会で進めているスペクトルデータベースの構築はおおいに期待されることである。

スペクトルデータベースを使えば、ピークエネルギーだけでなく、スペクトルそのものを参照することができるため、より精度の高い解析が可能になることが期待される。

Peak energy search program for XPS

Kaoru Sasakawa

Kobelco Research Institute, Inc.

1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-22

To simplify the works of estimating the chemical state from binding energy data using the printed data base, a computer program for more easy reference to the data base was prepared. A small data base which contains all of the compounds of a specified constituent element can be prepared and displayed from the original data base using this program.

質疑応答

査読者 薄木 (住友金属)

田中 (アルバックファイ)

薄木：将来どのような検索プログラムにまで仕上げるのが目標ですか。

回答：検索条件をふやすことと、コンピュータ画面上にスペクトルと検索結果を同時に表示できることが当面の目標です。検索条件としては、エネルギー範囲の指定、(例えば、576.5 eVにピークを持つスペクトルが観測された場合に、±1 eVの範囲にピークを持つデータのみ出力する)及び、組成の考慮(定量結果からはありそうにない化合物を除いて出力する)など。最終的には、組成と矛盾しない検索結果を、指定したエネルギーの範囲で、全ての含有元素のスペクトル上に表示できることが目標です。

薄木：この検索プログラムで、たとえば、 Cr_2O_3 のスペクトルに近いものが観察されていたとしたときに、Table 1の表示からは、 CrO_2 から $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (まで選択する余地があります。この時どういうふうな処置が適当なのか、具体的にどのような判断で、結合状態を確定するのかを書いていたいただけると、プログラムの価値がよりよくわかると思いますが、いかがでしょうか。

回答：結合状態を推定する際は、含有元素相互に矛盾しないようにすべての含有元素の解析を並行して行うとともに、組成とも矛盾しないようにします。このとき、Table 1に示したような小さなデータベースであれば、参照が容易で、元素内、元素間の比較が容易になると考えられます。

田中：不便さの実例をあげてはどうでしょうか。

回答：PHIのハンドブックから、例えば、Cr2pのデータをそのまま引用して表示すれば分かりやすいのですが、そこまでする必要はないと考えます。

田中：平均値と標準偏差を示すことによる作業の改善点を示してはどうですか。

回答：文献の数と標準偏差の大きさは、データの信頼性の指標として使っています。解析作業は結局のところ数値の比較ですから、ばらばらと数値が並んでいるよりは、平均値1つであらわされているほうが参照しやすいと思います。

田中：化合物名をどのように取得するのでしょうか。

回答：結合エネルギーのデータをディスクにストアする際、化合物名の他に、成分も入れておきます。指定したバンドに属する化合物を1つずつ読み込みながら、構成元素名も読み込み、指定外の元素が含まれている化合物のデータを棄却するようにしています。

田中：プログラムの位置づけは？

回答：ある特定のデータベースからデータを引き出すものです。データベースとしては、現状では、PHIのハンドブック中の殆どすべてのデータに自社取得のデータや、他の文献からのデータを追加したものを使っています。