
実際環境または、それに近い条件下での固体表面分析法の研究とその環境計測への応用

Studies on analytical methods of solid surfaces under real or nearly real environmental conditions, and application of them for the evaluation of environment

代表研究者	東北大学金属材料研究所教授 Prof., Inst. for Materials Res. Tohoku Univ. Kichinosuke HIROKAWA	広川 吉之助
協同研究者	東北大学金属材料研究所助教授 Assoc. Prof., Inst. for Materials Res. Tohoku Univ. Masaoki OKU	奥 正 興
	東北大学金属材料研究所助手 Instr., Inst. for Materials Res. Tohoku Univ. Kazuaki WAGATSUMA	我 妻 和 明
	東北大学金属材料研究所助手 Instr., Inst. for Materials Res. Tohoku Univ. Hideyuki MATSUTA	松 田 秀 幸

Solid surfaces exposed to real environments can be considered to be accumulators of environmental informations. Therefore, surface analytical methods of solids under real environmental conditions can be applied to evaluate the pollution of environments.

The first purpose of this study is to create analytical methods, by which the surfaces can be observed under real or nearly real environmental conditions. The second one is application of them to evaluate the pollution of environments. For these purpose studies on three spectrometric methods have been performed as follows:

(1) Emission spectrometry

The emission spectrometric analysis by low power glow discharge is available to analyse metal surfaces under real or nearly real environmental conditions. The disadvantage of this method is comparatively lower sensitivity than other excitation techniques such as arc or spark discharge. An introduction of applied voltage modulation technique improved this non-attractive feature and further gave interesting information that the signals caused by atmospheric discharge gas can be distinguished from that of sputtered materials. The quantification can be carried out using the experimentally obtained relative sensitivity factors which are the function of sputtering yield and spectral intensities.

(2) Electron spectrometry

In electron spectroscopy, samples are essentially exposed under ultra high vacuum conditions. Therefore the adsorbate on solid surfaces are set in different conditions from real environments. Improvements of Auger electron spectrometer for high spectral resolution and X-ray photoelectron spectrometer for measuring under low vacuum condition, so called similar environmental condition, were carried out. An X-ray photoelectron spectrometer has been modified by introducing differential pumping systems in it to make lower vacuum atmosphere around sample surfaces. Adsorption behaviour of NO₂ on silver powder was observed using this instrument, and N1s peak of NO₂ type was found. However, the sensitivity for adsorbed NO₂ is not fair compared to SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).

In order to observe electron energy loss spectra (ELS) or extended electron energy loss fine structure (EXELFS), which is useful to study the adsorption phenomena on solids, an Auger electron spectrometer was improved to get higher resolution to separate ELS or EXELFS peaks from AES peaks.

(3) Raman scattering spectrometry

Surface Enhanced Raman Scattering phenomenon which has been observed on some metal surfaces was applied. Silver powder surface was utilized as substrate, and SERS spectra caused by adsorption of NO₂ and SO₂ could be observed. The effects of presence of oxygen or water, and total pressure of environmental gases were found. Elucidation of the mechanism of surface reaction of NO_x, SO_x with water and oxygen is the key point to apply the SERS method to environmental analysis.

研究目的

金属を始め半導体などの固体表面は、その置かれた環境（すなわち実際環境）の状態により時々刻々変化したり、ある時は平衡状態を保ったりしている。これを逆の立場で考えると固体表面は環境変化の多次元情報の積み重ねを示していると考えられる。

一方、現在の固体の表面の高感度測定は 10⁻⁶ ~ 10⁻⁸ Pa 前後の高真空下での測定が多く、このような高真空下での固体表面は宇宙空間など特殊な例を除いて一般の実際環境と大きく異なる。

本研究の第1目的は実際環境または、それに近い条件下での固体表面測定法の開発であり、第2の目的はその環境計測への応用である。

実際環境に近い条件下で実施できる固体表面の測定はラマン散乱、赤外反射などがあるが元素各々の挙動に対する情報に乏しく、感度の点で不足である場合が多い。そこで高感度で、かつ実際環境に近い条件下で、できれば各元素ごとの挙動が測定可能な表面分析法の研究として、①低エネルギー・グロー放電発光分光分析法の研究と応用、②X線光電子分光法およびオージェ電子分光法の低真空化、③Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) の応用の三つについて研究を行なった。

研究経過および結果

(1) グロー放電発光分析法の研究とその応用^{1)~9)}

高真空を使用しない表面分析法として中空陽極

を使用するグロー放電 (Grimm Glow Discharge) は操作性が良いこと、また実際環境に近い状態で表面分析が可能であるので、この方法の空間分解

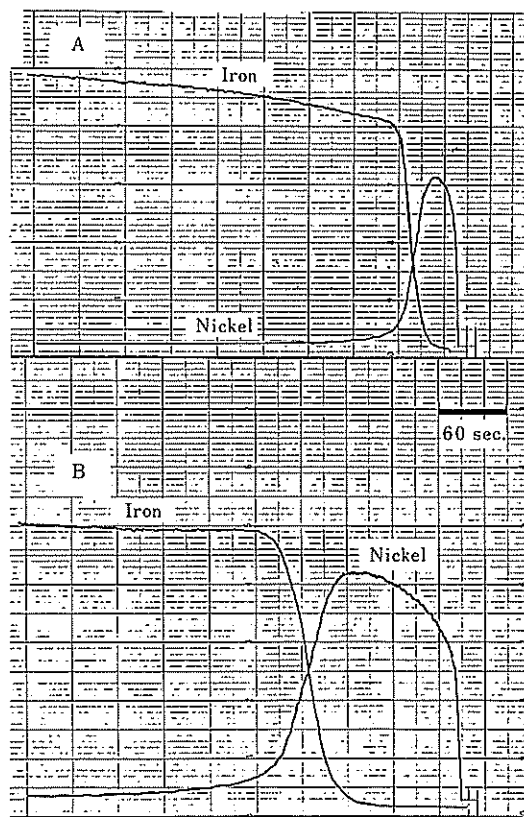


Fig. 1. Examples of depth profile of Ni on Fe by a glow discharge emission spectrometry (Ni II 174.1 nm, Fe II 160.85 nm). A: ca. 15 nm Ni, B: ca. 75 nm Ni.

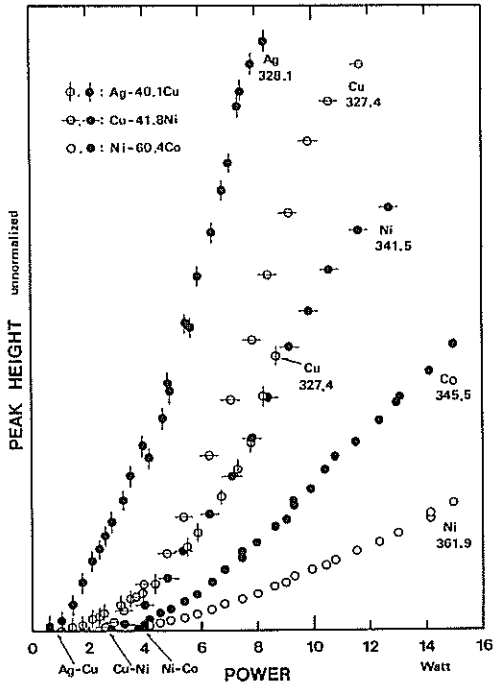


Fig. 2. Relation between the input power and unnormalized peak height of each element in three different alloys. It was found that each alloy has the peculiar onset wattage for the appearance of emission lines.

能の向上, さらに表面反応層や吸着層の分析への応用を目的として従来と異なる低エネルギー・グロー放電による発光分光分析を実施した。低エネルギー・グロー放電は従来のグロー放電による発光分光分析に比較して金属表面のスパッタリング速度が $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 倍と小さく, そのため空間分解能が大きく固体表面薄層からの情報が深さ方向に例えば Fig. 1 のように得られることが予備的に確かめられた。

しかも, 二元合金においては Fig. 2, Fig. 3 に示すように組成, 組織の差により発光挙動, すなわちスパッタリング挙動が異なることが知られた。また, この発光分光法による表面定量分析はスペクトル線強度が直接スパッタリング挙動の関数であることから相対比例係数を用いて定量できることが確かめられた。相対比例係数を鉄基合金の鉄に対して求めた例を Table 1 に, 定量結果の一例を Table 2 に示す。鉄基合金を使用したのは

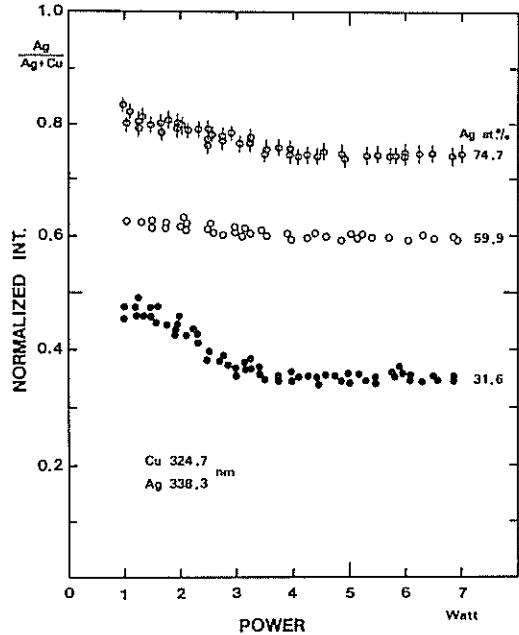


Fig. 3. Influence of the alloy composition upon the normalized Ag intensity for the various wattage in Ag-Cu alloy. Eutectic point of Ag-Cu alloy is 59.9 at% Ag.

実用上多数使用されており, かつ手もとに適当な種類がそろっていたからである。このように低エネルギー・グロー放電による発光分光分析は表面から深さ方向の分析法として定量性に優れているが, 約 0.01% 以下の微量成分の分析には感度の点で不十分であることが知られた。そのため金属とガスの薄い反応層やガス吸着層の分析に適用するためには不安が残った。そこでこのグロー放電の安定性に着目し測定法の高感度化を試みた。高感度化としては, 発光分光法に対する新しい計測法として電位変調分光法を採用した。変調方式はグロー放電管に印加する電圧に交流成分を重畳し, ランプの印加電圧 (すなわち電力) を周期的に変動させることにより得られる光強度に変調成分を生じせしめるもので印加電圧変調法 (Applied Voltage Modulation, AVM) と呼ぶ。この実験率のブロックダイアグラムを Fig. 4 に示す。それによって得られた高感度化の例を Fig. 5 に示す。しかも放電の励起ガスに基づくシグナルと試料物質

のスパッタリングにより生ずる発光シグナルを別々に取り出せるシステムを同時に作製した。

一方、グロー放電の分光学的特性は従来あまり検討されていなかった。そこで分光学的特性の研究を通じて分析感度の上昇を試みるべく放電ガスの種類を変化し、250~500 nm の波長範囲にわたるスペクトル線の強度変化を測定した。放電ガ

スはアルゴン、ネオン、窒素でその結果は Table 3 のように、また数種の元素のスペクトル線の強度変化は Table 4~Table 8 に示すように大きく変化することが確かめられた。その様子はガス圧や放電々圧によるスペクトル線強度変化と全く異なり、各放電ガス自身の励起エネルギーレベルが大きく関与しているものと考えられる。そこである元素の特定エネルギーレベルのスペクトル線を放電ガスの種類や組成を選択することにより励起出来る可能性があることが予測される。アルゴン-ヘリウムガス、アルゴン-窒素混合ガス系などにおける発光スペクトルの挙動を検討中であるが、窒素、リン、硫黄、など環境汚染物質に密接に関係する元素の強いスペクトル線が 250 nm 以下の真空紫外線に存在するため、真空紫外スペクトルについても現在研究を行なっている。

(2) オージェ電子分光法および低真空 X 線光電子分光法装置の応用^{10), 11)}

固体の極表面分析のために多元素にわたり広い応用範囲があり、しかもある程度以上の定量性の

Table 1. Proportionality factors for the selected emission lines to the iron line of 344.1nm

Element	Emission line, nm	Factor	Allowed content ^{a)}
Nickel	339.3	0.735	0-80 atom % Ni
	341.5	1.88	
	352.5	2.63	
Chromium	359.3	2.12	0-30 atom % Cr
	360.5	1.78	
	340.5	0.778	0-20 atom % Co
Cobalt	341.2	1.07	
	345.5	1.64	
	379.8	2.63	0-5 atom % Mo
Tungsten	400.9	1.68	0-7 atom % W
Manganese	403.1	3.72	0-10 atom % Mn

^{a)} The concentration range in which the linearity of calibration curves is confirmed by our experiments.

Table 2. Analytical results of commercial stainless steels

Sample	Atomic ratio ^{a)}					
	Si/Fe	Mn/Fe	Ni/Fe	Cr/Fe	Mo/Fe	Cu/Fe ^{b)}
SUS 410L	(0.010)	(0.010)	(0.001)	(0.163)	(0.001)	(0.001)
SUS 430	(0.009)	0.014±0.001	N.D.	0.179±0.008	N.D.	N.D.
		0.015±0.002	N.D.	0.254±0.012	N.D.	N.D.
SUS 304	(0.025)	(0.029)	(0.249)	(0.342)	(0.035)	(0.003)
		0.031±0.001	0.242±0.012	0.353±0.013	N.D.	N.D.
SUS 304	(0.019)	(0.025)	(0.127)	(0.304)	(0.002)	(0.002)
		0.026±0.003	0.119±0.008	0.315±0.020	N.D.	N.D.
SUS 304	(0.027)	(0.027)	(0.134)	(0.285)	(0.003)	(0.002)
		0.027±0.002	0.125±0.005	0.308±0.017	N.D.	N.D.
SUS 304L	(0.027)	(0.025)	(0.156)	(0.306)	(0.002)	(0.002)
		0.026±0.002	0.149±0.007	0.319±0.019	N.D.	N.D.
SUS 321	(0.019)	(0.024)	(0.140)	(0.279)	(0.002)	(0.001)
		0.024±0.002	0.133±0.008	0.307±0.017	N.D.	N.D.
SUS 316	(0.014)	(0.022)	(0.161)	(0.290)	(0.020)	(0.003)
		0.018±0.001	0.154±0.007	0.279±0.016	0.024±0.002	N.D.
SUS 316	(0.018)	(0.029)	(0.151)	(0.269)	(0.023)	(0.003)
		0.028±0.002	0.138±0.008	0.283±0.016	0.028±0.002	N.D.
SUS 316L	(0.027)	(0.027)	(0.222)	(0.300)	(0.024)	(0.004)
		0.024±0.003	0.209±0.007	0.319±0.019	0.031±0.004	N.D.
SUS 316J1	(0.028)	(0.025)	(0.194)	(0.314)	(0.024)	(0.017)
		0.025±0.001	0.176±0.009	0.339±0.017	0.032±0.002	0.019±0.005
SUS 309S	(0.023)	(0.030)	(0.236)	(0.426)	(0.002)	(0.002)
		0.036±0.003	0.220±0.011	0.467±0.029	N.D.	N.D.
SUS 310S	(0.025)	(0.036)	(0.379)	(0.543)	(0.002)	(0.002)
		0.040±0.002	0.354±0.015	0.609±0.032	N.D.	N.D.

^{a)} Standard atomic ratios are denoted in parentheses. N.D., not detected. Analytical lines: Mn, 403.1 nm; Ni, 341.5 nm; Cr, 360.5 nm; Mo, 379.8 nm; Cu, 327.4 nm. ^{b)} Proportionality factor: 1.6 for copper 327.4 nm (calculated from the intensity ratio in Fe-1.0 atom% Cu alloy). ^{c)} Average and the standard deviation are based on 10-15 replicates.

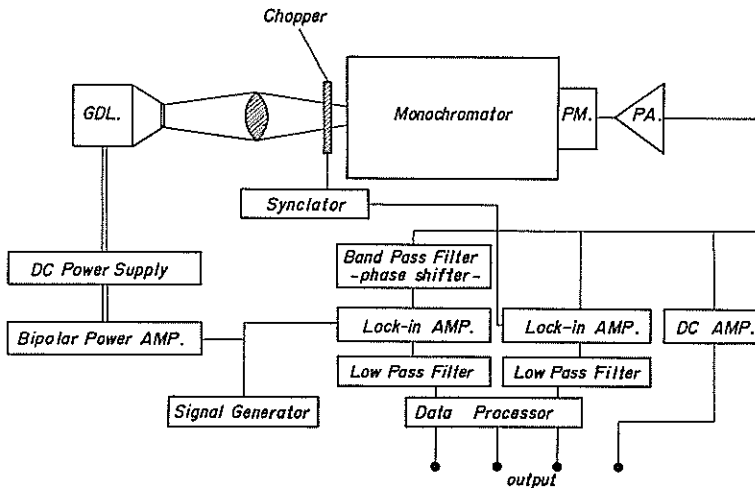


Fig. 4. Schematic diagram of the modulation spectrometer. GDL: glow discharge lamp, PM: photomultiplier, PA: preamplifier.

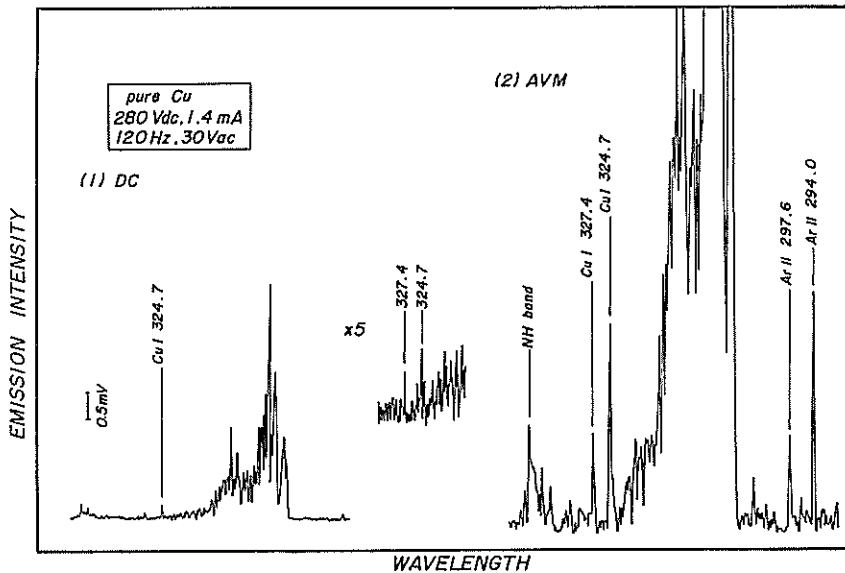


Fig. 5. AVM spectrum (2) and dc spectrum (1) of Cu I 3247.4 and 324.7 nm emission lines, dc bias voltage: 280 V, dc lamp current: 1.4 mA, modulation frequency: 120 Hz, amplitude of ac component ± 30 V.

要求に耐え得る方法として Auger 電子分光法 (AES) と X 線光電子分光法 (XPS) がある。(1) のグロー放電発光分光による固体表面の分析はかなりの速度でサブミリメートルまで分析できるが、極表面に対しては AES ならびに AES 装置で測

定が可能な ELS が有効であるので AES においてスペクトルの高分解能分離をまず試みた。AES として出来るだけ高感度測定を行なうためエネルギー分析器は円筒鏡型 (CMA) とし、オージェスペクトルピークとエネルギー損失ピークが重複し

Table 3. Observed emission lines of argon, neon, and nitrogen

wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a	wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a		
	upper	lower			upper	lower			
(a) Observed Emission Lines of Argon				(b) Observed Emission Lines of Neon					
Ar II	294.3	21.35 ² P _{3/2}	17.14 ² P _{3/2}	M	Ne II	295.6	31.36 ⁴ S _{3/2}	27.17 ⁴ P _{3/2}	M
Ar II	297.9	21.43 ² P _{1/2}	17.27 ² D _{3/2}	W	Ne II	300.2	31.36 ⁴ S _{3/2}	27.23 ⁴ P _{3/2}	W
Ar II	349.1	21.49 ² D _{3/2}	17.94 ² P _{1/2}	M	Ne II	321.7	34.81 ⁴ P _{1/2}	30.96 ⁴ D _{3/2}	W
Ar II	354.6	23.26 ² F _{5/2}	19.76 ² D _{3/2}	M	Ne II	323.2	34.38 ² D _{3/2}	30.55 ² D _{3/2}	W
Ar II	356.0	23.16 ² F _{7/2}	19.68 ² D _{5/2}	S	Ne II	331.0	31.53 ² P _{1/2}	27.78 ² P _{3/2}	W
Ar II	357.7	23.01 ² F _{7/2}	19.55 ⁴ D _{5/2}	M	Ne II	332.0	34.28 ² P _{1/2}	30.55 ² D _{3/2}	M
Ar II	358.2	23.07 ⁴ F _{5/2}	19.61 ⁴ D _{3/2}	W	Ne II	332.4	31.51 ² P _{3/2}	27.78 ² P _{3/2}	VS
Ar II	358.9	22.95 ² F _{9/2}	19.49 ⁴ D _{1/2}	M	Ne II	333.5	30.89 ⁴ D _{7/2}	27.17 ⁴ P _{3/2}	S
Ar II	372.9	19.97 ⁴ S _{3/2}	16.64 ⁴ P _{3/2}	W	Ne II	334.6	34.63 ⁴ D _{3/2}	30.93 ⁴ D _{3/2}	S
Ar II	376.4	22.79 ⁴ D _{5/2}	19.49 ⁴ D _{1/2}	M	Ne II	334.6	34.25 ² P _{3/2}	30.55 ² D _{3/2}	S
Ar II	385.1	19.97 ⁴ S _{3/2}	16.75 ⁴ P _{3/2}	W	Ne II	335.5	30.93 ⁴ D _{5/2}	27.23 ⁴ P _{3/2}	M
Ar II	386.9	23.17 ⁴ F _{5/2}	19.97 ⁴ P _{3/2}	W	Ne II	337.8	31.53 ² P _{1/2}	27.86 ² P _{1/2}	S
Ar II	394.4	19.55 ⁴ D _{3/2}	16.41 ⁴ F _{7/2}	W	Ne II	339.3	31.51 ² P _{3/2}	27.86 ² P _{1/2}	M
Ar II	404.3	21.49 ² D _{3/2}	18.43 ² S _{3/2}	W	Ne I	341.8	20.30 [1]	16.67 [1]	W
Ar II	407.2	21.50 ² D _{5/2}	18.45 ² F _{5/2}	S	Ne I	344.8	20.21 [2]	16.62 [3]	W
Ar II	410.4	22.51 ⁴ D _{3/2}	19.49 ⁴ D _{1/2}	S	Ne I	347.3	20.19 [3]	16.62 [3]	W
Ar II	413.2	21.43 ² D _{1/2}	18.43 ² D _{3/2}	M	Ne II	348.2	31.34 ² S _{1/2}	27.78 ² P _{3/2}	M
Ar I	415.9	14.53 [2]	11.55 [2]	S	Ne I	352.1	20.37 [0]	16.85 [1]	S
Ar I	419.1	14.51 [2]	11.55 [2]	W	Ne II	356.9	34.02 ² F _{7/2}	30.55 ² D _{3/2}	M
Ar I	419.8	14.58 [0]	11.62 [1]	S	Ne II	357.4	34.02 ² F _{5/2}	30.55 ² D _{3/2}	W
Ar I	420.1	14.50 [3]	11.55 [2]	S	Ne I	359.4	20.30 [2]	16.85 [1]	W
Ar I	426.0	14.74 [0]	11.83 [1]	W	Ne II	366.4	30.55 ⁴ P _{3/2}	27.17 ⁴ P _{3/2}	W
Ar I	426.6	14.53 [2]	11.62 [1]	W	Ne II	369.4	30.52 ⁴ F _{3/2}	27.17 ⁴ P _{3/2}	M
Ar II	427.8	21.35 ² P _{3/2}	18.45 ² D _{3/2}	VS	Ne II	371.3	31.12 ² D _{3/2}	27.78 ² P _{3/2}	S
Ar I	430.0	14.51 [2]	11.62 [1]	W	Ne II	372.7	31.18 ² D _{3/2}	27.86 ² P _{1/2}	M
Ar II	433.1	19.61 ⁴ D _{3/2}	16.75 ⁴ P _{3/2}	W	Ne II	376.6	30.52 ⁴ P _{3/2}	27.23 ⁴ P _{3/2}	W
Ar II	433.2	19.31 ⁴ P _{1/2}	16.44 ⁴ D _{3/2}	W	Ne II	377.7	30.55 ⁴ P _{3/2}	27.27 ⁴ P _{1/2}	W
Ar II	434.8	19.49 ⁴ D _{1/2}	16.64 ⁴ P _{3/2}	S	Ne I	395.4	21.52 [1]	18.38 [1]	W
Ar II	437.1	21.49 ² D _{3/2}	18.66 ² D _{3/2}	M	Ne II	438.5	37.67 ⁴ F _{5/2}	34.84 ⁴ F _{3/2}	W
Ar II	438.0	19.64 ⁴ D _{1/2}	16.81 ⁴ P _{1/2}	W	Ne II	439.2	37.62 ⁴ G _{3/2}	34.80 ⁴ F _{7/2}	W
Ar II	440.0	19.26 ⁴ P _{3/2}	16.44 ⁴ D _{3/2}	W	(c) Observed Emission Lines of Nitrogen				
Ar II	442.6	19.55 ⁴ D _{3/2}	16.75 ⁴ P _{3/2}	M	N ₂	295.3	C ² Π [4]	B ₃ Π [2]	W
Ar II	443.0	19.61 ⁴ D _{3/2}	16.81 ⁴ P _{1/2}	W	N ₂	296.2	C ² Π [3]	B ² Π [1]	W
Ar II	448.2	21.50 ² D _{3/2}	18.73 ² D _{3/2}	W	N ₂	297.6	C ² Π [2]	B ² Π [0]	W
Ar II	454.5	19.87 ² P _{3/2}	17.14 ² P _{3/2}	S	N ₂	313.6	C ² Π [2]	B ² Π [1]	W
Ar II	458.0	19.97 ² S _{1/2}	17.27 ² P _{1/2}	M	N ₂	315.9	C ² Π [1]	B ² Π [0]	S
Ar II	459.0	21.13 ² F _{5/2}	18.43 ² D _{3/2}	M	N ₂	337.1	C ² Π [0]	B ² Π [0]	VS
Ar II	461.0	21.14 ² F _{7/2}	18.45 ² D _{5/2}	VS	N ₂	353.6	C ² Π [1]	B ² Π [2]	M
Ar II	465.8	19.80 ² P _{1/2}	17.14 ² P _{3/2}	S	N ₂	357.7	C ² Π [0]	B ² Π [1]	S
Ar II	472.7	19.76 ² D _{3/2}	17.14 ² P _{3/2}	M	N ₂	371.0	C ² Π [2]	B ² Π [4]	W
Ar II	473.6	19.26 ⁴ P _{3/2}	16.64 ⁴ P _{3/2}	W	N ₂	375.5	C ² Π [1]	B ² Π [3]	W
Ar II	476.5	19.87 ² P _{3/2}	17.27 ² P _{1/2}	VS	N ₂	380.5	C ² Π [0]	B ² Π [2]	M
Ar II	480.6	19.22 ⁴ P _{3/2}	16.64 ⁴ P _{5/2}	M	N ₂	391.4	B ² Σ [0]	X ² Σ [0]	VS
Ar II	488.0	19.68 ² D _{3/2}	17.14 ² P _{3/2}	M	N ₂	399.5	C ² Π [3]	B ² Π [6]	W
Ar II	496.5	19.76 ² D _{3/2}	17.27 ² P _{1/2}	W	N ₂	405.9	C ² Π [0]	B ² Π [3]	W
					N ₂ ⁺	427.7	B ² Σ [0]	X ² Σ [1]	M
					N ₂ ⁺	470.9	B ² Σ [0]	X ² Σ [2]	W

* Key: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; VW, very weak; ND, not detected.

ていてもそれらを分離する方法を考えた。その結果、簡単な方法として一つは Fig. 6 に示すように CMA に一定の電圧を印加する方式 (Fig. 6 でスイッチの位置は 1) 他の一つは試料に一定の電圧を印加する方法 (Fig. 6 でスイッチの位置が 2) により巨大なオージェシグナルと重複しているエネルギー損失シグナルを分離することが Fig. 7, Fig. 8 に示すように可能となった。このように改良した Auger 電子分光装置により窒化された金属の表面層や低エネルギー・グロー放電により生成された表面の分析を行なった。

実環境または、それに近い状態での表面分析を電子線分光で行なうとする場合に試料を高真空にさらすことに多くの問題を含んでいる。とくに高真空下で X 線や電子線を試料に照射することは表面吸着物質の脱離, 変化, および表面構造の変化などが起こる可能性が大きい。そのため実際環境または、それに近い条件下で電子分光を行なうには少なくとも試料近傍が低真空であることがのぞましい。使用している分光器の構造上 XPS の分光率が試料近傍の低真空化が容易で、かつ確実に見られたので Fig. 9 (a) のようにガス導入で

Table 4. Observed emission lines of copper

	wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a		
		upper	lower	Ar	Ne	N ₂
Cu II	212.3	9.09 ¹ D ₂	3.26 ¹ D ₂	ND	W	ND
Cu II	212.6	8.66 ³ F ₂	2.83 ³ D ₂	ND	W	ND
Cu I	216.5	5.72 ² D _{3/2}	0.00 ² S _{1/2}	W	ND	W
Cu I	217.9	5.69 ² F _{3/2}	0.00 ² S _{1/2}	W	M	W
Cu II	217.9	8.66 ³ F ₂	2.98 ³ D ₁	W	M	W
Cu II	219.2	8.49 ³ F ₃	2.83 ³ D ₂	M	VW	ND
Cu II	221.8	8.42 ³ F ₁	2.83 ³ D ₂	W	W	ND
Cu II	222.9	8.54 ³ F ₀	2.98 ³ D ₁	W	W	ND
Cu II	224.7	8.23 ³ F ₂	2.72 ³ D ₃	VS	W	ND
Cu I	229.4	6.79 ² F _{3/2}	1.39 ² D _{3/2}	W	VW	VW
Cu II	229.4	8.23 ³ F ₂	2.83 ³ D ₂	W	VW	VW
Cu II	237.0	13.65 ³ D ₁	8.42 ³ P ₁	ND	W	ND
Cu II	242.4	13.65 ³ D ₁	8.54 ³ P ₀	ND	M	ND
Cu II	248.6	13.65 ³ D ₁	8.66 ³ F ₂	ND	VS	ND
Cu I	249.2	4.97 ⁴ F _{3/2}	0.00 ² S _{1/2}	W	ND	M
Cu II	250.6	13.43 ³ D ₂	8.49 ³ F ₃	ND	M	ND
Cu II	252.6	13.39 ³ D ₃	8.49 ³ F ₃	ND	S	ND
Cu II	254.5	13.39 ³ D ₃	8.52 ³ F ₄	ND	M	ND
Cu II	259.0	13.65 ³ D ₁	8.86 ³ D ₂	ND	S	ND
Cu II	260.0	13.68 ³ D ₂	8.92 ³ F ₃	ND	VS	ND
Cu I	261.8	6.12 ² F _{3/2}	1.39 ² D _{3/2}	M	VW	W
Cu II	270.1	13.68 ³ D ₂	9.09 ³ D ₂	ND	VS	ND
Cu II	270.3	13.65 ³ D ₁	9.06 ³ D ₁	ND	VS	ND
Cu II	271.3	13.43 ³ D ₂	8.86 ³ D ₂	ND	S	ND
Cu II	271.9	13.68 ³ D ₂	9.12 ³ F ₁	ND	S	ND
Cu I	276.6	6.12 ² F _{1/2}	1.64 ² D _{3/2}	W	ND	VW
Cu I	282.4	5.78 ² D _{6/2}	1.39 ² D _{3/2}	VS	W	S
Cu I	296.1	5.57 ² F _{1/2}	1.39 ² D _{3/2}	M	ND	**
Cu I	324.7	3.82 ² P _{3/2}	0.00 ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Cu I	327.4	3.79 ² P _{1/2}	0.00 ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Cu I	402.3	6.87 ² D _{3/2}	3.79 ² P _{1/2}	VW	ND	ND
Cu I	406.3	6.87 ² D _{5/2}	3.82 ² P _{3/2}	W	ND	ND
Cu I	510.6	3.82 ² P _{3/2}	1.39 ² D _{5/2}	W	W	ND
Cu I	515.4	6.19 ² D _{3/2}	3.79 ² P _{1/2}	M	VW	W
Cu I	521.9	6.19 ² D _{5/2}	3.82 ² P _{3/2}	M	VW	W
Cu I	570.1	3.82 ² P _{3/2}	1.64 ² D _{3/2}	VW	VW	VW
Cu I	578.3	3.79 ² F _{1/2}	1.64 ² D _{3/2}	VW	ND	VW

^aKey: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; VW, very weak; ND, not detected; **, not observed due to the overlapping with gas emission lines.

Table 5. Observed emission lines of silver

	wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a		
		upper	lower	Ar	Ne	N ₂
Ag II	211.4	10.72 ³ D ₃	4.86 ³ D ₃	ND	VW	ND
Ag II	214.5	11.20 ³ D ₁	5.42 ³ D ₁	VW	VW	ND
Ag II	222.9	11.27 ¹ D ₂	5.71 ¹ D ₂	VW	W	ND
Ag II	224.6	10.37 ³ F ₄	4.86 ³ D ₃	VW	M	ND
Ag II	228.0	11.14 ¹ P ₁	5.71 ¹ D ₂	W	W	ND
Ag II	231.7	10.77 ³ F ₂	5.42 ³ D ₁	VW	W	ND
Ag II	232.0	11.05 ¹ F ₃	5.71 ¹ D ₂	W	M	ND
Ag II	232.4	10.19 ³ F ₃	4.86 ³ D ₃	VW	W	ND
Ag II	233.1	10.37 ³ F ₁	5.05 ³ D ₂	ND	W	ND
Ag II	235.8	10.68 ³ F ₀	5.42 ³ D ₁	ND	W	ND
Ag II	241.1	10.56 ³ D ₂	5.42 ³ D ₁	VW	M	ND
Ag II	243.8	9.94 ³ F ₂	4.86 ³ D ₃	VW	S	ND
Ag II	244.8	10.77 ³ F ₂	5.71 ¹ D ₂	VW	W	ND
Ag II	247.4	10.72 ³ D ₃	5.71 ¹ D ₂	VW	W	ND
Ag II	271.2	14.94 ¹ D ₁	10.37 ³ F ₄	ND	VW	ND
Ag II	318.1	14.08 ¹ G ₄	10.19 ³ F ₂	ND	W	ND
Ag II	326.7	13.73 ¹ D ₂	9.94 ³ F ₂	ND	M	**
Ag I	328.1	3.78 ² F _{3/2}	0.00 ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Ag I	338.3	3.66 ² F _{1/2}	0.00 ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Ag II	349.5	13.73 ³ D ₂	10.19 ³ F ₃	**	W	**
Ag II	368.3	13.73 ¹ D ₂	10.37 ³ F ₁	ND	W	**
Ag I	421.1	6.72 ² D _{3/2}	3.78 ² P _{3/2}	W	ND	**
Ag II	462.0	13.73 ¹ D ₂	11.05 ¹ F ₃	ND	M	ND
Ag II	478.9	13.73 ¹ D ₂	11.14 ² P ₁	ND	S	ND
Ag I	521.0	6.04 ² D _{3/2}	3.66 ² F _{1/2}	S	S	VS
Ag I	546.6	6.05 ² D _{5/2}	3.78 ² P _{3/2}	S	S	VS
Ag I	547.2	6.04 ² D _{3/2}	3.78 ² P _{3/2}	W	VW	W

^aKey: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; VW, very weak; ND, not detected; **, not observed due to the overlapping with gas emission lines.

XPS 装置の低真空化をはかった。電子分光装置内においては、電子の平均自由行程とガス圧の間に $\lambda_p = 4\sqrt{2}\sigma_p$ の関係がおおよそ成立していると考えられる。ただし、 λ_p は圧力 P での電子平均自由行程、 σ_p は同じくガス自身の平均自由行程である。X線光電子分光装置の場合もこの関係を考慮し、Fig. 9 (a) において電子分光器と試料の間をたくに差動排気し、試料表面には任意のガスを流せるようにして、かつ、そこも差動排気が可能であるようにした。これにより試料表面が約 $10^{-1} \sim 1$ Pa 程度の低真空に保たれることが確かめられ Fig. 9 (b) に示すようなシステムを組み上げた。

実際表面の代表金属として、SERS 現象が出現し従来からのデータとの比較が可能なこと、かつ

NO_x, SO_x ガスとの反応性を考慮して銀粉末を取り上げた。硝酸銀水溶液を水素化ホウ素ナトリウムで環元し $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 径程度の銀粉末を得た。これを洗浄後、常温、 10^{-1} Pa 程度の減圧下で乾燥した。低真空 XPS システムを使用し、NO₂ を 10^2 Pa で吸着後、XPS 装置内で試料周辺の圧力をアルゴンで 6.7×10^{-1} Pa から 1.3×10^{-5} Pa の間で変化せしめたり、 2.7×10^{-2} Pa までの水蒸気導入を行なって、極力実際環境に近い試料表面周辺を作り出した。その結果、Fig. 10 に示すように N1s ピークが 406 eV に出現した。すなわち、XPS による測定では NO₂ の窒素は NO₃ 型で吸着している。しかし、低真空型 XPS の欠点は、低真空であるため電子の平均自由行程が短く、そのため計数値が低く、低感度であることである。原理上このことはある程度予想はされたが、微量成分の固体表面での挙動観察には本質的な問題として再検討が必要であるのではないかと考えている。

(3) Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) の応用^{11)~12)}

Table 6. Observed emission lines of zinc

wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a			
	upper	lower	Ar	Ne	N ₂	
Zn II	202.5	6.12 ² P _{3/2}	0.00 ² S _{1/2}	VW	M	ND
Zn II	206.2	6.01 ² P _{1/2}	0.00 ² S _{1/2}	VW	M	ND
Zn II	210.2	12.01 ² D _{3/2}	6.12 ² P _{3/2}	ND	M	ND
Zn I	213.8	5.80 ¹ P ₁	0.00 ¹ S ₀	W	W	M
Zn II	250.2	10.96 ² S _{1/2}	6.01 ² P _{1/2}	VW	W	ND
Zn II	255.8	10.96 ² S _{1/2}	6.12 ² P _{3/2}	M	M	ND
Zn I	258.2	8.83 ³ D _{3,2,1}	4.03 ³ P ₁	VW	ND	ND
Zn I	260.8	8.83 ³ D _{3,2,1}	4.03 ³ P ₂	W	ND	ND
Zn I	275.6	8.50 ³ D ₁	4.01 ³ P ₀	M	ND	VW
Zn I	277.1	8.50 ³ D _{2,1}	4.03 ³ P ₁	S	VW	W
Zn I	280.1	8.50 ³ D _{3,2,1}	4.03 ³ P ₂	VS	VW	W
Zn I	303.6	8.11 ³ S ₁	4.03 ³ P ₁	W	**	ND
Zn I	307.2	8.11 ³ S ₁	4.03 ³ P ₂	W	W	VW
Zn I	307.6	4.03 ³ P ₁	0.00 ¹ S ₀	M	M	S
Zn I	328.2	7.78 ³ D ₁	4.01 ³ P ₀	VS	M	W
Zn I	330.3	7.78 ³ D _{2,1}	4.03 ³ P ₁	VS	S	W
Zn I	334.5	7.78 ³ D _{3,2}	4.03 ³ P ₂	VS	**	**
Zn I	468.0	6.65 ³ S ₁	4.01 ³ P ₀	M	W	W
Zn I	472.2	6.65 ³ S ₁	4.03 ³ P ₁	VS	M	M
Zn I	481.1	6.65 ³ S ₁	4.03 ³ P ₂	VS	M	S

^aKey: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; VW, very weak; ND, not detected; **, not observed due to the overlapping with gas emission lines.

Table 7. Observed emission lines of aluminum

wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a		
	upper	lower	Ar	Ne	N ₂
Al I	226.9	5.48 ² D _{5/2,3/2}	0.01 ² P _{3/2}	W	ND
Al I	236.7	5.24 ² D _{3/2}	0.00 ² P _{1/2}	M	VW
Al I	237.3	5.24 ² D _{5/2,3/2}	0.01 ² P _{3/2}	S	VW
Al I	256.8	4.83 ² D _{3/2}	0.00 ² P _{1/2}	M	W
Al I	257.5	4.83 ² D _{3/2}	0.01 ² P _{3/2}	S	M
Al I	265.2	4.67 ² S _{1/2}	0.00 ² P _{1/2}	W	VW
Al I	266.0	4.67 ² S _{1/2}	0.01 ² P _{3/2}	M	VW
Al II	280.0	11.85 ³ D _{1,2}	7.42 ³ P ₁	ND	S
Al II	281.6	11.82 ¹ S ₀	7.42 ³ P ₁	VW	VS
Al II	290.4	11.69 ³ P ₂	7.42 ³ P ₁	ND	W
Al I	308.2	4.02 ² D _{3/2}	0.00 ² P _{1/2}	VS	M
Al I	309.3	4.02 ² D _{5/2,3/2}	0.01 ² P _{3/2}	VS	M
Al II	318.0	15.59 ³ P ₁	11.69 ³ P ₂	ND	M
Al II	358.7	15.30 ³ F ₂ (² F ₃)	11.85 ³ D _{3,2}	**	VS
Al I	394.4	3.14 ³ S _{1/2}	0.00 ² P _{1/2}	VS	W
Al I	396.2	3.14 ³ S _{1/2}	0.01 ² P _{3/2}	VS	M
Al II	466.3	13.26 ³ P ₁	10.60 ¹ D ₂	ND	M

^aKey: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; VW, very weak; ND, not detected; **, not observed due to the overlapping with gas emission lines.

Table 8. Observed emission lines of tin

wavelength, nm	assignment, eV		intensity ^a			
	upper	lower	Ar	Ne	N ₂	
Sn II	215.1	5.76 ⁴ P _{1/2}	0.00 ² P _{1/2}	ND	M	ND
Sn I	235.5	5.47 ³ D ₂	0.21 ³ P ₁	VW	VW	VW
Sn II	236.8	5.76 ⁴ P _{1/2}	0.53 ³ P _{3/2}	ND	W	ND
Sn I	242.1	6.19 ¹ F ₃	1.07 ¹ D ₂	VW	W	VW
Sn I	242.9	5.53 ³ D ₃	0.42 ² P ₂	W	W	W
Sn II	244.9	12.36 ² F _{5/2}	7.30 ² D _{3/2}	ND	W	ND
Sn I	270.6	4.79 ³ P ₂	0.21 ³ P ₁	M	W	M
Sn I	284.0	4.79 ³ P ₂	0.42 ² P ₂	M	M	S
Sn I	285.0	5.42 ³ F ₂	1.07 ¹ D ₂	M	W	VW
Sn I	286.3	4.33 ³ P ₁	0.00 ² P ₀	W	W	W
Sn I	300.9	4.33 ³ P ₁	0.21 ³ P ₁	M	W	W
Sn I	303.4	4.29 ³ P ₀	0.21 ³ P ₁	S	M	S
Sn I	317.5	4.33 ³ P ₁	0.42 ² P ₂	S	M	S
Sn I	326.2	4.87 ¹ P ₁	1.07 ¹ D ₂	S	M	S
Sn II	328.3	11.07 ² F _{5/2}	7.30 ² D _{3/2}	VW	S	ND
Sn II	335.1	11.07 ² F _{7/2,5/2}	7.37 ² D _{5/2}	ND	VS	**
Sn I	380.1	4.33 ³ P ₁	1.07 ¹ D ₂	M	VW	**
Sn I	452.5	4.87 ¹ P ₁	2.13 ¹ S ₀	W	ND	ND
Sn II	507.1	13.51 ² D _{3/2} (² G _{1/2})	11.07 ² F _{5/2,7/2}	ND	W	ND
Sn II	533.3	11.19 ² D _{3/2}	8.86 ² P _{1/2}	W	S	ND
Sn II	556.2	11.20 ² D _{5/2}	8.97 ² P _{3/2}	VW	S	ND
Sn II	559.0	11.07 ² F _{5/2}	8.85 ² D _{3/2}	VW	S	ND
Sn II	559.7	11.19 ² D _{3/2}	8.97 ² P _{3/2}	ND	W	ND
Sn II	579.8	11.07 ² F _{5/2}	8.93 ² D _{5/2}	W	S	ND

^aKey: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; VW, very weak; ND, not detected; **, not observed due to the overlapping with gas emission lines.

近年、感度的には不十分といわれてきたラマン散乱の分野で、ある種の金属表面において Surface Enhanced 現象が発見され、銀、白金表面のある種の吸着物質の高感度測定が可能となった。

この現象に対し、原理的な解明はまだ不十分であるが、通常のラマン散乱と比較してその感度が 10²~10⁸ 倍と比率的に増大することから低圧 XPS の感度不足を補う可能性が考えられる。そ

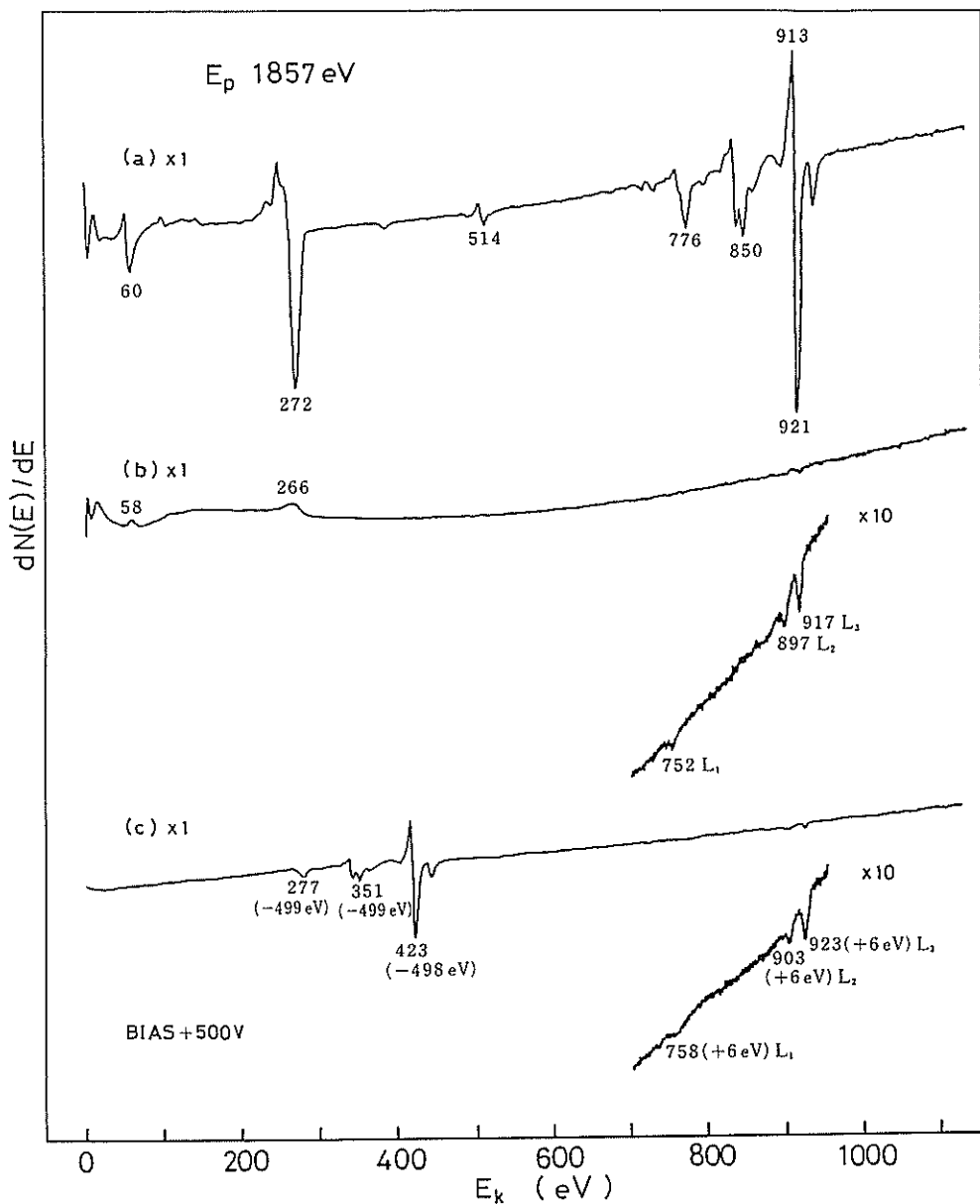


Fig. 7. The spectra measured in order to test the ability of suppression of Auger lines, (a) total spectrum, (b) the spectrum in modulation mode, (c) the spectrum in biasing mode.

なかったことは、 NO_3^- が主な吸着種である半面、減圧下では NO_2^- は NO_3^- と NO^+ に分解するためと考えられる。換言すれば XPS の感度は SERS のそれにおよばない。

一方、 NO_2 とともに環境汚染ガスである SO_2 についても同じく銀粉末上への吸着挙動を見ると $625\sim 630\text{ cm}^{-1}$ に SO_3^{2-} と SO_4^{2-} のピークが出現することが Fig. 13 のように観察された。しかし、

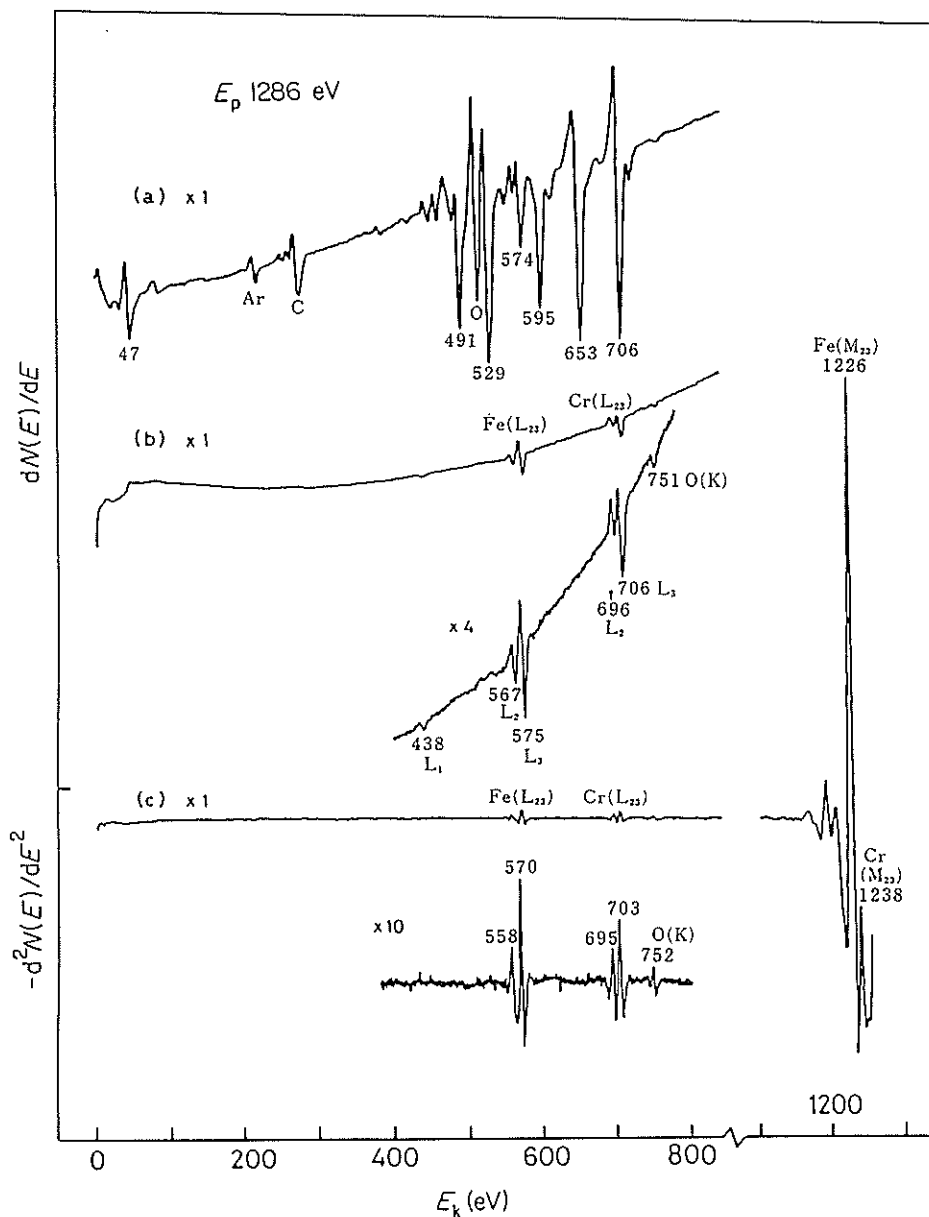


Fig. 8. The spectra of contaminated Fe-40 wt % Cr alloy, (a) total spectrum (the first derivative spectrum), (b): the first derivative spectrum in modulation mode, (c) the second derivative spectrum in modulation mode.

これら SO_x のピークが出現するためには 10^3 Pa 程度の水分か、 $10^4 \sim 10^5$ Pa 程度の酸素が必要である。すなわち、実際空気に近い条件という興味ある点が認められる。 1057 cm^{-1} の O_2^- に相当す

るピークも空気の吸着で出現するが、これら O_2^- , SO_3^- , SO_4^- は NO_x の場合と異なり、減圧下で消失し、その挙動は不可逆であった。このように SERS による銀粉末上への NO_x , SO_x の吸着挙動

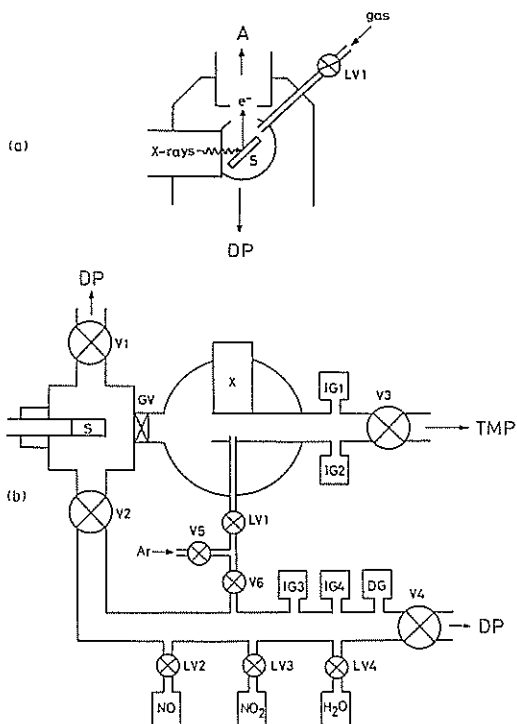


Fig. 9. Schematic diagram of the low vacuum XPS system, DP: diffusion pump, IG: ion guage, V: valve, LV: leak valve, S: sample, TMP: turbo-molecular pump, X: X-ray gun.

に対し、水がもっとも大きな作用をし、酸素や全圧も影響があることが明らかにされた。実際環境中には SO_x や NO_x はともかく、水分や酸素が必ず共存すること、しかも空気中への銀粉末の暴露でこれらのスペクトルが例外なく出現することを考えると、銀粉末の存在状態の規制、ガス暴露の方法を開発すれば、環境測定への SERS の応用が開けるものと考えられる。

おわりに

従来の環境計測は移動相、すなわち気体や液体の測定が主であったが、逆の立場で環境情報の蓄積が可能と見られる固体表面とその表面分析法の開発を試みている。そして実際環境または、それに近い条件下での分光化学的表面分析法として、電子スペクトル分析より分光分析法の方が有力な手段となり得ることがわかった。

低エネルギー・グロー放電による発光分光分析

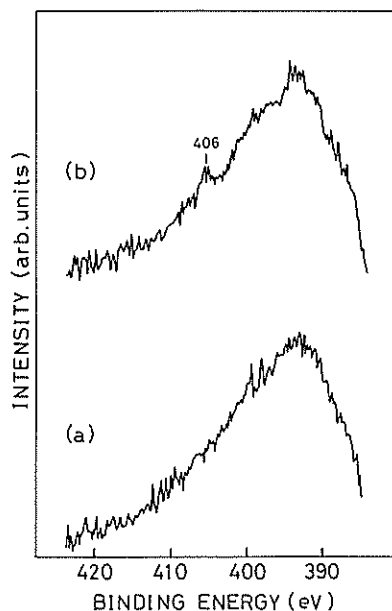


Fig. 10. XPS spectra of adsorbed NO_2 on Ag powder. (a) before adsorption, (b) after adsorption.

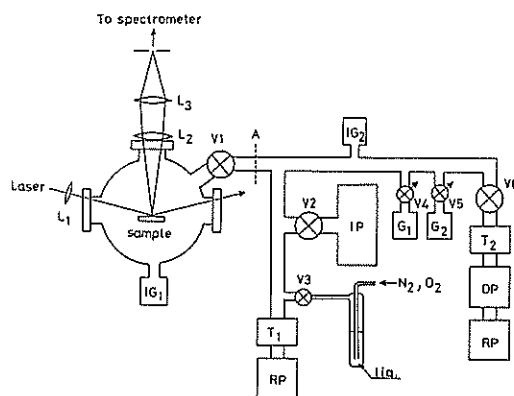


Fig. 11. Schematic diagram of SERS, L: lens, V: valve, IG: ionization guage, G: vacuum guage, T: trap, ID: ion pump, DP: oil diffusion pump, RP: rotary pump.

は、電気伝導体の表面分析としては有効であり、表面反応層はもちろん、吸着物質の分析へ応用され得る可能性を持っている。

超高真空下という実際環境と異なる条件下では、かなり高感度測定が期待された電子スペクトルの測定は試料周辺を低真空化し実際環境に近く

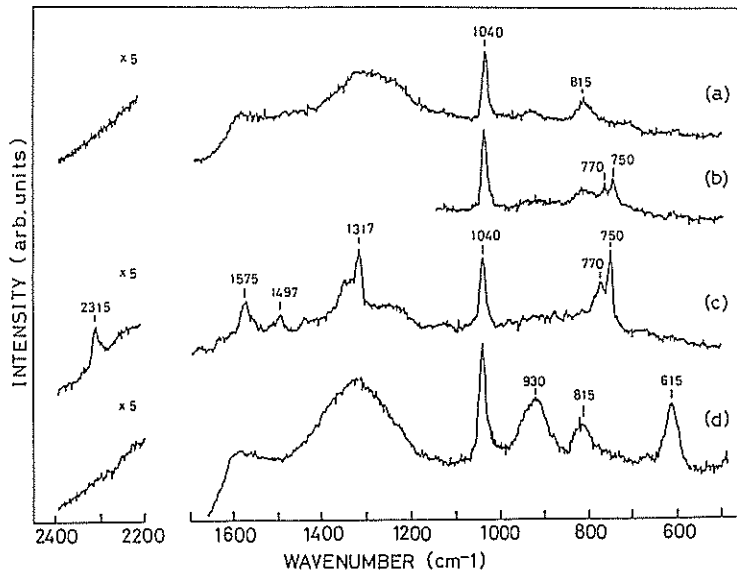
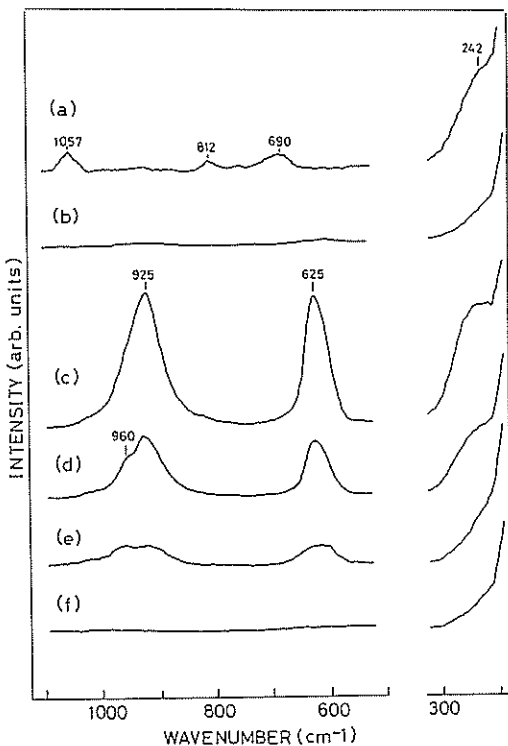


Fig. 12. Examples of SERS spectra of Ag powder, (a): NO_2 10^5 Pa and Ar 10^5 Pa were exposed on Ag powder, (b): (a) was evacuated to 1.3 Pa, (c): (b) was evacuated to 10^{-4} Pa, (d) Ag powder was exposed to air.



すると、電子の平均自由行程が予想外に短くなるため急速な感度低下が認められた。そのため本質的な見直しが必要であろう。

一方、原理的にはその機構が明確でないが、ある特定の金属表面についてそこでの吸着種として環境汚染物質である NO_x と SO_x は、SERS 現象によりかなり高感度で測定が可能であることがわかった。しかし、定量性の点、吸着面の形態などについて検討する必要があることが認められた。

以上グロー放電発光分光、電子分光、レーザーラマン散乱により実際環境または、それに似た条件下での表面分析が可能であるか検討した結果、決定的な方法を開発するまでには至らなかった。実際環境、主として一般の空気中での表面測定は当然このことであるが、共存するガス成分の種

Fig. 13. Examples of SERS spectra of Ag powder surface, (a): in air exposed, (b) Ag powder was evacuated at 6.7×10^{-2} Pa for 30 min, (c): the virgin sample powder was exposed to gas mixture of SO_2 and moisted O_2 , (d): (c) was stood for 100 min, (e): (d) was evacuated to 1.3×10^{-1} Pa, (f): (e) was further evacuated to 1.3×10^{-2} Pa.

類, 分圧 (量), 温度が多次元的に吸着種や反応層の高感度測定にある程度関係してくるため, その基礎情報の整理とシステム化が必要になり, それと固体表面状態の可逆的規制の組合せが有効な環境計測法となり得る。

謝 辞

本報告の終わりに当たり, 3年間にわたって多大のご支援をいただいた日産科学振興財団, ならびに関係各位に深く感謝を表する次第である。とくに光分析の応用は予期以上の進展を見, 多大の成果を挙げつつある。これらの研究の上にさらに本研究の発展を誓うものである。

発表論文

- 1) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Analysis of binary alloy surfaces by low wattage glow discharge emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **56**, 412-416 (1984).
- 2) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Analysis of Iron-Base Alloys by Low-Wattage Glow Discharge Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, **56**, 908-913 (1984).
- 3) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: High Sensitivity Measurement of Atomic Emission Spectra with an Applied Voltage Modulation Technique. *Anal. Chem.* **56**, 2732-2735 (1984).
- 4) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Emission Spectroscopic Studies of Sputtering in a Low-Power Glow Discharge. *Anal. Chem.*, **56**, 2024-2028 (1984).
- 5) 我妻和明・広川吉之助: 印加電圧変調法によるグロー放電発光スペクトルの高感度測定—低合金鋼中の微量添加元素の定量分析への応用—: 分光研究, **33**, 320-326 (1984).
- 6) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Characterization of Atomic Emission Lines from Argon, Neon, and Nitrogen Glow Discharge Plasmas. *Anal. Chem.*, **57**, 2901-2907 (1985).
- 7) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Observation of Iron Nitriding on Fe-Cr, Fe-Ni and Ni-Cr Alloy Surfaces in a Glow Discharge Plasma. *Surf. Interface Anal.*, **8**, 37-42 (1986).
- 8) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Emission Spectroscopic Studies of Sputtering on Silver-Copper Alloy Surfaces. *Anal. Chem.*, **58**, 1112-1115 (1986).
- 9) Kazuaki Wagatsuma and Kichinosuke Hirokawa: Observation of Ni-Cu Alloy Surfaces by Low Wattage Glow Discharge Emission Spectrometry. *Surf. Interface Anal.*, **6**, 167-170 (1984).
- 10) Hideyuki Matsuta and Kichinosuke Hirokawa: A Simple Method for Removing Overlapped Auger Signals from ELS or Low Energy Reflection Mode EXELFS. *Surf. Interface Anal.*, **7**, 122-128 (1985).
- 11) Hideyuki Matsuta and Kichinosuke Hirokawa: SERS Observation of the Effects of Pressure and Water on the Adsorbed State of Nitrogen Dioxide on the Silver Powder Surfaces. *Surf. Sci.* **172** L555 (1986).
- 12) Hideyuki Matsuta and Kichinosuke Hirokawa: SERS Observation of the Adsorption Behaviour of O₂, H₂O and SO₂ on the Silver Powder at Nearly Real Environmental Conditions. Reported in Symposium SMEC in Kyoto, 1986. *Appl. Surf. Sci.* **27** 482 (1987).