

## 文 献

- 1) J. H. SCOFIELD: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), p. 129
- 2) M. OKU: J. Solid State Chem., 23(1978), p. 177
- 3) R. F. REILMAN, A. MSEZANE, and S. T. MANSON: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), p. 389
- 4) D. P. PENN: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 9 (1976), p. 29
- 5) M. P. SEAH and D. A. DENCH: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 1
- 6) K. HIROKAWA and M. OKU: Z. anal. Chem., 285 (1977), p. 192
- 7) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., 2 (1980), p. 240  
K. HIROKAWA, F. HONDA, and M. OKU: Z. anal. Chem., 286 (1977), p. 41
- 8) K. HIROKAWA, T. SATO, and M. OKU: Z. anal. Chem., 297 (1979), p. 393
- 9) M. VULLI and K. SARBE: J. Phys. E., 16 (1977), p. 158
- 10) A. E. HUGHES and C. C. PHYLLIPS: Surf. Interface Anal., 4 (1982), p. 220
- 11) 広川吉之助, 奥 正興: 分析化学, 32(1983), T53  
C. D. WAGNER, L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND, and H. GALE: Surf. Interface Anal., 3 (1981), p. 211
- 12) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., 4 (1982), p. 63
- 13) K. HIROKAWA, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and M. OKU: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 24 (1981), p. 243
- 14) M. OKU and K. HIROKAWA: J. Appl. Phys., 50 (1979), p. 6303  
K. HIROKAWA and M. OKU: Talanta, 26 (1979), p. 855
- 15) F. HONDA and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 13 (1977), p. 313  
広川吉之助, 奥 正興, 本多文洋: 分析化学, 26 (1977), T7  
F. HONDA and K. HIROKAWA: Talanta, 25 (1978), p. 383
- 16) M. F. EBEL, H. EBEL, and K. HIROKAWA: Spectrochim Acta, 37B (1982), p. 461
- 17) M. OKU, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 23 (1981), p. 147

## 7. 鉄鋼表面分析のためのX線光電子分光法

東北大学金属材料研究所

橋本功二 浅見勝彦

X線光電子分光法は、X線照射の結果、光電効果によつて放射される電子の運動エネルギーを測定するものである。その第1の特徴は放射された電子の固体内における平均自由行程が数 nm であるため、厚さ数 nm の表面層から放射された光電子のみが分光され、薄い表面層

に関する知見を与えてくれることである。第2の特徴は、対象となる元素がイオン化すると、測定される光電子の運動エネルギーのピーク位置が比較的大きく移動することである。このことは、不動態皮膜が生じているステンレス鋼では、皮膜中の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンと下地鋼中の金属クロム ( $\text{Cr}^{\text{m}}$ ) とを非破壊で区別して分析することを可能にし、また、 $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  のように、異なる価数のイオンがあれば、これらの区別をも可能にしてくれる。第3の特徴は、水素を除くすべての元素について、比較的高い検出感度で、スペクトルが得られることである。

以下、筆者らが AEI-ES 200 X線光電子分光装置を用いて実際に行っている分析方法を記す。光電子の励起源には、主として  $\text{MgK}\alpha_{1,2}$  線 1253.62 eV を用いている。最初に広いエネルギー範囲にわたり、スペクトルを測定し、試料表面から検出される元素についての目安をうる。次いで各元素について狭いエネルギー範囲にわたる詳細なスペクトルを測定する。例えば塩酸で処理した 316 ステンレス鋼であれば、 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ ,  $\text{Cr } 2p_{3/2}$ ,  $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ,  $\text{Mo } 3d$ ,  $\text{Cl } 2p$ ,  $\text{O } 1s$ ,  $\text{Cl } 1s$  スペクトルは、少なくとも測定しなければならない。それぞれの光電子の結合エネルギーから定性分析が行える。

結合エネルギーの校正には、試料表面汚染層に由来する  $\text{Cl } 1s$  スペクトルのピーク位置がしばしば用いられるが、炭素の種類によつて  $\text{Cl } 1s$  スペクトルのピーク位置が変動することおよび見掛けの仕事関数が運動エネルギーによつて異なることから、筆者らは  $\text{Au } 4f_{7/2}$  (84.07 eV),  $\text{Au } 4f_{5/2}$  (87.74 eV),  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  (932.53 eV),  $\text{Cu L}_{\text{III}}$   $\text{MvMv}$  オージェ電子 (運動エネルギー 918.65 eV) の各スペクトルを別に測定し校正直線を作っている<sup>1)2)</sup>。この場合、見掛けの仕事関数は、装置の状態によつて微妙に変化するので、一連の測定を行う際には新しい校正直線を作製して用いている。

金属元素のスペクトルからは、表面皮膜中のイオンのスペクトルと下地金属中の金属状態に対応するスペクトルを分離し、それぞれの積分強度を求める。また  $\text{O } 1s$  スペクトルについては<sup>2)</sup>、低結合エネルギー側にピークを与える  $\text{O}^{2-}$  に対応する  $\text{OM}$  スペクトルと皮膜中の  $\text{OH}^-$  や  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{O}$  に由来して高結合エネルギー側にピークを生ずる  $\text{OH}$  スペクトルに分離して積分強度を求める。スペクトルの分離は次のように行う。厚さ数 nm の表面皮膜を構成しているイオンのスペクトルのピーク位置や形は、同じイオンからなるバルクの標準物質とは異なるため、標準スペクトルは表面皮膜から求めることが望ましい。そこで、純粋の金属状態のスペクトルを測定する他、表面皮膜中の特定のイオンについて、これまで測定した多数のスペクトルを標準物質のスペクトルとあわせて総合的に検討し、例えば  $\text{Cr}^{3+}$  の  $\text{Cr } 2p_{3/2}$  標準スペクトルを得、さらにスペクトルの裾の形を表す関数形

や半価幅を求めておく。この標準スペクトルを用い、例えば  $Cr^m$  と  $Cr^{3+}$  についてピークエネルギー差と強度比を想定して合成スペクトルを作り、実測スペクトルと一致するものを見出し、これから重畳している  $Cr^m$ ,  $Cr^{3+}$  それぞれのスペクトルの積分強度を求める<sup>3)</sup>。

求めるべきは、表面に存在する各元素の状態と共にこれらの濃度、および表面皮膜の厚さである。今、試料表面が均一な厚さ  $l$  の炭化水素汚染層で覆われ、その下に厚さ  $t$  の表面皮膜があり、その下にはX線光電子の脱出深さに比べて無限大の厚さをもつ下地合金層があり、表面皮膜および皮膜直下の合金中ではすべての元素が均一に分布していると仮定すると、例えば皮膜中の  $Cr^{3+}$  および下地合金中の  $Cr^m$  に対する  $Cr\ 2p_{3/2}$  スペクトルの積分強度  $I_{Cr}^{3+}$ ,  $I_{Cr}^m$  はそれぞれ

$$I_{Cr}^{3+} = g_{Cr} \cdot \sigma_{Cr}^{3+} \cdot A_{Cr} \cdot (c_{Cr}^{3+} \cdot \rho^{ox} / A_{Cr}) \cdot \{1 - \exp(-t/A_{Cr})\} \exp(-l/A_{Cr}) \dots (1)$$

$$I_{Cr}^m = g_{Cr} \cdot \sigma_{Cr}^m \cdot A_{Cr} \cdot (c_{Cr}^m \cdot \rho^m / A_{Cr}) \cdot \exp\{-(t+l)/A_{Cr}\} \dots (2)$$

とあらわされる。ここで上付き記号  $ox$  と  $m$  は表面皮膜および下地合金に対応する。 $g$  は計数効率とか照射X線の強度などを含む幾何学的因子、 $\sigma$  は光イオン化断面積、 $A$  は有効脱出深さ ((光電子取り出し角の正弦) × (脱出深さ))、 $c$  は皮膜中あるいは下地合金中の問題とする元素の重量分率、 $\rho$  は密度、 $A$  は原子量である。炭化水素汚染層中の炭素から得られる  $Cl\ 1s$  スペクトルの積分強度についても同様の式が得られる。

$$I_{Cl}^{con} = g_{Cl} \sigma_{Cl} c_{Cl}^{con} \cdot \rho^{con} / A_{Cl} \{1 - \exp(-l/A_{Cl})\} \dots (3)$$

ここで上付き記号  $con$  は汚染物質層を意味する。光イオン化断面積は、実験的には元素間の比として求められるので、通常金属材料の表面には必ず存在する酸素による  $O\ 1s$  スペクトルの積分強度に対する比としても (1)~(3) の積分強度をあらわすと

$$\frac{I_{Cr}^{3+}}{I_{O}^{ox}} = \frac{g_{Cr} \sigma_{Cr}^{3+} A_{Cr} A_O}{g_O \sigma_O A_O A_{Cr}} \cdot \frac{c_{Cr}^{3+}}{c_O^{ox}} \cdot \frac{1 - \exp(-t/A_{Cr})}{1 - \exp(-t/A_O)} \cdot \exp\left(\frac{l}{A_O} - \frac{l}{A_{Cr}}\right) \dots (4)$$

$$\frac{I_{Cr}^m}{I_{O}^{ox}} = \frac{g_{Cr} \sigma_{Cr}^m A_{Cr} A_O}{g_O \sigma_O A_O A_{Cr}} \cdot \frac{c_{Cr}^m}{c_O^{ox}} \cdot \frac{\rho^m}{\rho^{ox}} \cdot \frac{\exp(-t/A_{Cr})}{1 - \exp(-t/A_O)} \cdot \exp\left(\frac{l}{A_O} - \frac{l}{A_{Cr}}\right) \dots (5)$$

$$\frac{I_{Cl}^{con}}{I_{O}^{ox}} = \frac{g_{Cl} \sigma_{Cl} A_{Cl} A_O}{g_O \sigma_O A_O A_{Cl}} \cdot \frac{c_{Cl}^{con}}{c_O^{ox}} \cdot \frac{\rho^{con}}{\rho^{ox}} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-t/A_O)} \cdot \frac{1 - \exp(-l/A_{Cl})}{\exp(-l/A_O)} \dots (6)$$

がえられる。表面皮膜を構成するすべての元素  $i$  および下地合金を構成するすべての元素  $j$  について、それぞれ式(4)および(5)と同様な式を作ることができる。また表面皮膜を構成するすべての元素の重量分率の総

$\sum_i c_i^{ox}$  および下地合金を構成する全元素の重量分率の総和  $\sum_j c_j^m$  はそれぞれ1である ( $\sum_i c_i^{ox} = 1$ ,  $\sum_j c_j^m = 1$ ) から

$$\sum_j I_j \cdot K_j^m \cdot (\rho^{ox} / \rho^m) \cdot \exp\{(l+t)A_j\} = \sum_i I_i^{ox} \cdot K_i^{ox} \cdot \exp(l/A_i) / \{1 - \exp(-t/A_i)\} \dots (7)$$

$$I_{Cl}^{con} \cdot K_{Cl} \cdot \rho^{ox} / \rho^{con} c_{Cl}^{con} \{1 - \exp(-l/A_{Cl})\} = \sum_i I_i^{ox} \cdot K_i^{ox} \cdot \exp(l/A_i) / \{-\exp(-t/A_i)\} \dots (8)$$

が得られる。ここで  $K_i^{ox} = g_O \sigma_O^{ox} A_O A_i / g_i \sigma_i^{ox} A_i A_O$  である。 $g_i$  は一般に光電子の運動エネルギーの関数であつて、AEI-ES 200 はレターディング比一定で作動しているので  $g_i$  は光電子の運動エネルギーに比例している。 $A_i$  も一般には光電子の運動エネルギーの関数であつて<sup>4)~6)</sup>,  $A_i \approx \text{定数} \times (\text{運動エネルギー})^{0.5}$  とあらわされる。炭化水素汚染物質が、分光器内に存在する拡散ポンプ油由来のものであれば、 $c_{Cl}^{con}$  および  $\rho^{con}$  は推定可能である。また  $\sigma_i^{ox} / \sigma_O$  あるいは  $\sigma_j^m / \sigma_O$  が Table 7.1 に示すように、積分強度の求め方に応じて合理的に推定されている場合、 $\rho^m$  と  $\rho^{ox}$  を合理的に推定することができれば式(7)および(8)で未知数は  $l$  と  $t$  のみである。そこで式(4)と  $\sum_i c_i^{ox} = 1$  から  $c_i^{ox}$  が求まる。

$$c_i^{ox} = \frac{I_i^{ox} \cdot K_i^{ox} \cdot \exp(l/A_i) / \{1 - \exp(-t/A_i)\}}{\sum_j (I_j^{ox} \cdot K_j^{ox} \cdot \exp(l/A_j) / \{1 - \exp(-t/A_j)\})} \dots (9)$$

また式(5)と  $\sum_j c_j^m = 1$  から  $c_j^m$  が求まる。

$$c_j^m = \frac{I_j^m \cdot K_j^m \cdot \exp\{(t+l)/A_j\}}{\sum_i I_i^m \cdot K_i^m \cdot \exp\{(t+l)/A_i\}} \dots (10)$$

Table 7.1. Photo ionization cross-sections relative to that of the  $O\ 1s$  electrons.

Element	Electron level	$\sigma_{Aq}/\sigma_{O1s}$	Reference
A	q		
Fe <sup>ox</sup>	2p <sub>3/2</sub>	1.45	2
Fe <sup>m</sup>	2p <sub>3/2</sub>	2.46	7
Cr <sup>ox</sup>	2p <sub>3/2</sub>	1.71	2
Cr <sup>m</sup>	2p <sub>3/2</sub>	1.71	2
Ni <sup>ox</sup>	2p <sub>3/2</sub>	1.53	8
Ni <sup>m</sup>	2p <sub>3/2</sub>	7.47	7
Co <sup>ox</sup>	2p <sub>3/2</sub>	3.92	7
Co <sup>m</sup>	2p <sub>3/2</sub>	4.53	7
Mo <sup>ox</sup>	3d <sub>5/2</sub> + 3d <sub>3/2</sub>	3.46	9
Mo <sup>m</sup>	3d <sub>5/2</sub> + 3d <sub>3/2</sub>	3.46	9
W <sup>ox</sup>	4f <sub>7/2</sub> + 4f <sub>5/2</sub>	2.97	10
W <sup>m</sup>	4f <sub>7/2</sub> + 4f <sub>5/2</sub>	2.97	10
P <sup>ox</sup>	2p	0.786	8
P <sup>m</sup>	2p	0.786	8
B <sup>ox</sup>	1s	0.231	11
B <sup>m</sup>	1s	0.231	11
Si <sup>ox</sup>	2p	0.303 <sub>5</sub>	11
Si <sup>m</sup>	2p	0.303 <sub>5</sub>	11
S <sup>ox</sup>	2p	0.515	9
Cl	2p	1.017	12
F	1s	2.054	13

表面皮膜が厚く ( $t \gg A_1$ ) 下地合金からの金属状態のスペクトルが事実上観測されない ( $I_0^{\circ} = 0$ ) ときにはもつと単純になり

$$I_0^{\circ} \cdot K_0 \rho^{\circ x} / \rho^{\circ \circ n} \cdot c_0^{\circ n} \{1 - \exp(-l/A_0)\} \\ = \sum_1 I_1^{\circ x} \cdot K_1^{\circ x} \cdot \exp(l/A_1) \dots \dots \dots (11)$$

$$c_1^{\circ x} = I_1^{\circ x} \cdot K_1^{\circ x} \cdot \exp(l/A_1) / \sum_1 I_1^{\circ x} \cdot K_1^{\circ x} \cdot \exp(l/A_1) \dots \dots (12)$$

となる。

したがって一つの試料から測定されるすべてのX線光電子スペクトルの積分強度を用いることによつて、下地合金中の各成分濃度  $c_i^{\circ}$ 、表面皮膜中の各成分濃度  $c_i^{\circ x}$ 、表面皮膜の厚さ  $t$  および炭化水素汚染層の厚さ  $l$  が一度に求められる。

このような方法をステンレス鋼の表面の解析に適用した結果は文献 2) 3) 7) 9) 12) などに報告されている。

## 文 献

- 1) K. ASAMI: J. Electron Spectrosc, 9 (1976), p. 469
- 2) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 17 (1977), p. 559
- 3) 浅見勝彦, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌 40 (1976), p. 438
- 4) J. J. QUIN: Phys. Rev., 126 (1962), p. 1453
- 5) M. KLASSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, R. NIELSEN, C. MORDLING, and P. MELNIK: Physica Scripta, 5 (1972), p. 93
- 6) C. J. POWELL: Surface Sci., 44 (1974), p. 29
- 7) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 23 (1983)
- 8) K. HASHIMOTO, K. KASAYA, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 防食技術, 26 (1977), p. 445
- 9) K. TERAMOTO, K. ASAMI, and K. HASHIMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 57
- 10) 浅見勝彦, 橋本功二: 未発表
- 11) K. HASHIMOTO, M. NAKA, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 279
- 12) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, and K. TERAMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 3
- 13) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 1007

## 8. AESによる定量分析と状態分析に関する研究

東京大学生産技術研究所 本間 禎一

### 8.1 はじめに

オージェ電子分光 (AES) とX線光電子分光 (XPS) は、いま普及段階にある有力な表面分析法である。ところで C.C. CHANG は薄膜の分析手法として両者を取り上げて、現用装置の性能比較を行い、総合において XPS が優れているが理論的性能限界を考慮するとき AES にも期待できる潜在能力があることを指摘している<sup>1)</sup>。そ

こでは、感度、迅速性、空間分解能、深さ方向分解能、化学結合に関する情報、試料損傷、定量分析、および静電荷効果などが検討されている。

表面分析の普及化と関連する動向として、分析の標準化のための調査活動が進められている。ASTM (米国) では表面分析に関する E-42 委員会 (委員長 C.J. POWELL) が中心となつて AES/ESCA の合同調査活動が進められ、共通の試料 (ESCA は Cu, Au, Ni, AES は Cu, Au) を用いて相対強度比および入射電子の運動エネルギーの測定が行われた。その報告<sup>2)</sup>によると、測定値は異なる装置、測定者によつてばらつきを示し、両方法とも、その範囲はオーダーに及んだと述べられている。操作方法、データ解析、補正方法の標準化が必要であることが指摘されている。

ここでは、AES について前述の潜在能力を顕在化せしめるために、実現をはばんでいる問題を明らかにし、併せて装置の開発を目的として進めている課題の研究について中間的に報告し、次いで定量電子分光のための標準の測定操作、データ処理の“処方”を見出す目的で調査を開始した装置関数制御方式について述べる。

### 8.2 AES による定量分析

#### 8.2.1 化学効果を考慮した相対感度係数法

AES による定量分析には、一般に相対感度係数法が用いられているが、多くの場合、化学効果は考慮されていない。そこで、化学効果を考慮した相対感度係数法による金属-酸化物系の定量分析を対象事例として、金属状態と酸化状態のオージェスペクトルを系統的に調査し、酸化による化学効果を明らかにした。實用合金元素として重要な遷移金属 (Ti~Zn) とその酸化物について、定量分析に用いられる LMM 系スペクトルの化学効果を調査した結果、一般的な傾向として、価電子帯に属する電子が関与するピークは化学効果によつて相対感度係数が変化することが示された<sup>3)</sup>。この変化を考慮して、酸化物薄膜中の深さ方向の定量分析を行い<sup>4)</sup>、また化学効果を利用して、界面の同定が行えることを示した<sup>5)</sup>。さらに、計算の自動化とプロットアウト化を進め、高温酸化の研究に応用した。すなわち、ステンレス鋼の基本系である Fe-18Cr 合金単結晶を用い、その高温酸化層の組成、構造、結晶学的方位関係に及ぼすエビタキシ効果の研究<sup>6)</sup>を行つた。

併せて、強磁性体の電子分光における磁気特性の変化の影響を調査した。

#### 8.2.2 スペクトル合成法 (線形結合法)

装置特性を考慮して信頼できるスペクトルを求めることによつて、金属-酸化物系のように化学状態の異なる複合系についても定量分析が可能であることを示した<sup>7)</sup>。さらに、各成分スペクトルが線形独立であれば、各成分の寄与を求め、重なり効果を補正して、より精度高く