

討29

オージェ電子分光法による定量分析

(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

AES 定量分析WGリーダー 源内規夫(神戸製鋼試作実験センター)

1. 緒言

オージェ電子分光法(AES)の定量分析には確立された手法はなく、通常測定されるオージェ強度を相対感度係数で補正する方法が用いられている¹⁾。しかし、異なる装置間での定量分析結果の比較もほとんどなされていないのが現状で、この方法がどの程度の信頼性をもつかは必ずしも明確ではない。

そこでAESの定量性の現状を把握することを主目的として、2元および3元合金の共通試料を用いて共同実験を行い、オージェ相対強度や定量値が装置間、測定条件間でどの程度のばらつきを示すかを調査した。以下にその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

用いた試料はFe-Ni合金(Fe-4.72at%Ni, Fe-9.57at%Ni, Fe-18.9at%Ni), Fe-Cr 合金(Fe-10.67at%Cr, Fe-21.4at%Cr, Fe-31.8at%Cr) および Fe-B-Pアモルファス合金(Fe-4.4at%B-15.8at%P, Fe-9.8at%B-10.6at%P, Fe-14.8at%B-5.3at%P, Fe-19.7at%B, Fe-21.5at%B)である。Fe-NiおよびFe-Cr合金では板材のバフ研磨面を測定面とし、Fe-B-P合金ではアモルファスリボン作製時フリーになっている面をそのまま測定面とした。なお測定はA⁺イオンスパッタリングを十分に行って表面の汚れや酸化皮膜を除去した後に行った。またスパッタリングの影響の有無を調べる目的で、Fe-Cr合金では真空内破断したへき開面についても測定を行った。

2.2 測定条件

測定条件は研究所間ででき得る限り統一しているが、ビーム電流やビーム径、真空度等は装置間で差がある。Table 1 に使用装置と測定条件の一例を示す。加速電圧についてはFe-Ni合金では3, 5, 10KV, Fe-Cr合金とFe-B-P合金では3, 5KVと変えた。ビーム入射角(1次ビームと試料面法線のなす角)は30°としているが、Fe-Ni合金ではこれに0°, 60°を加え、入射角の影響を調べた。

測定スペクトルはFe-Ni合金の場合FeL₃M₄₅M₄₅(703eV)とNiL₃M₂₃M₂₃(715eV)とが干渉する可能性があるためFeL₃M₂₃M₄₅(651eV)とNiL₃M₄₅M₄₅(848eV)とし、Fe-Cr合金ではFeL₃M₄₅M₄₅とCrL₃M₂₃M₄₅(529eV)とした。またFe-B-P合金ではFeL₃M₄₅M₄₅とBKLL(179eV), PKLL(120eV)

Table 1. Experimental Conditions (Fe-Cr alloy)

Laboratory	Apparatus	Specimen Surface	Beam Current (μA)	Beam Diameter (μmφ)	Modulation Voltage (V)	Energy Sweep Rate (eV/sec)	Time Constant (sec.)	Pressure (torr)
A	PHI 590	cleavage	0.1	5	6	3	0.3	7-7.6×10 ⁻¹¹
		polished	0.1	5	6	3	0.3	9×10 ⁻¹¹
B	PHI 590	cleavage	1	2	6	3	0.3	2.5-3×10 ⁻¹⁰
		polished	1	2	6	6	0.1	0.9-1.1×10 ⁻⁷
C	JAMP-3	cleavage	0.2			2	1.0, 3	5-5.2×10 ⁻⁹
	PHI 540	polished	1		6	3	0.3	
D	PHI 595	cleavage	0.077-0.258	12×8	ΔE/E=0.43%			4.8-9×10 ⁻¹⁰
		polished	0.07-0.46	12×8	ΔE/E=0.43%			1.6-4.5×10 ⁻⁹
F	PHI 590	cleavage	0.22-0.33	10	6	3	0.3	1.3-3.5×10 ⁻⁹
		polished	0.22-0.31	10	6	3	0.3	2×10 ⁻⁹
G	PHI 590	cleavage	0.7	3	6	3	0.3	2×10 ⁻¹⁰
		polished		3	6	3	0.3	1.1×10 ⁻¹⁰
H	PHI 590	cleavage	0.07	3	6	3	0.3	3×10 ⁻¹⁰
		polished	0.07	3	6	3	0.3	5×10 ⁻⁹
I	EMAS-II	cleavage	3	10	5	3.3	0.3	1×10 ⁻⁹
		polished	3	10	5	3.3	0.3	1×10 ⁻⁹

とした。測定は場所を変えて3回行い、これらスペクトルの Peak-to-Peak 強度を読取った。

2.3 定量分析

定量値の算出は次式によった。

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_j I_j/S_j} \times 100 \quad (\text{at}\%)$$

ここで C_A はA元素の濃度、 I 、 S は夫々オーシエ強度、相対感度係数である。なお計算法を統一するため、上式の分母の合計は構成元素のみで行い、 C 、 O 等があっても計算からは除外した。相対感度係数は各研究所一任とした。

3. 実験結果

3.1 オーシエ相対強度

測定されたオーシエ強度の相対値（主成分のFeの強度で規格化した値）が装置間でどの程度のばらつきを示すかをまづ調べた。各試料毎にまた加速電毎に研究所間のデータの最大値と最小値の比でばらつきの度合いを表すと、Fe-Ni 合金では1.3~2.0となり、Fe-Cr 合金の場合研磨面では1.5~2.3の範囲にあるが、へき開面では1.2~1.3となり非常に小さくなっている。一方 Fe-B-P 合金ではBで2.2~3.2、Pでは3.3~5.7となり非常に大きなばらつきを示す。これらの結果は比較するスペクトルのエネルギー差が大きくなるとばらつきも大きくなることを示唆しているように思われる。また Fe-Cr 合金の結果からスパッタリングを用いないクリーンな面での測定が最も良好な結果をもたらすことを示している。

一般に検出されるオーシエ電流は試料の単位体積中の原子数に比例するので、マトリクス効果が無視できる場合には2つの元素のオーシエ強度比はほぼそれらの原子濃度比に比例すると考

えられる。そこで各元素とFeのオーシエ強度比をそれらとFeの原子濃度比に対してプロットしたものが Fig.1である。図から明らかなように若干の例外を除き強度比と濃度比は比較的良く直線に乗っており、各装置毎には信頼できる測定値が得られていることを示している。図中の直線は最小自乗法により求めたものであるが、この直線の勾配は濃度の異なる試料間のいわば平均値に対応する量となるので、こ

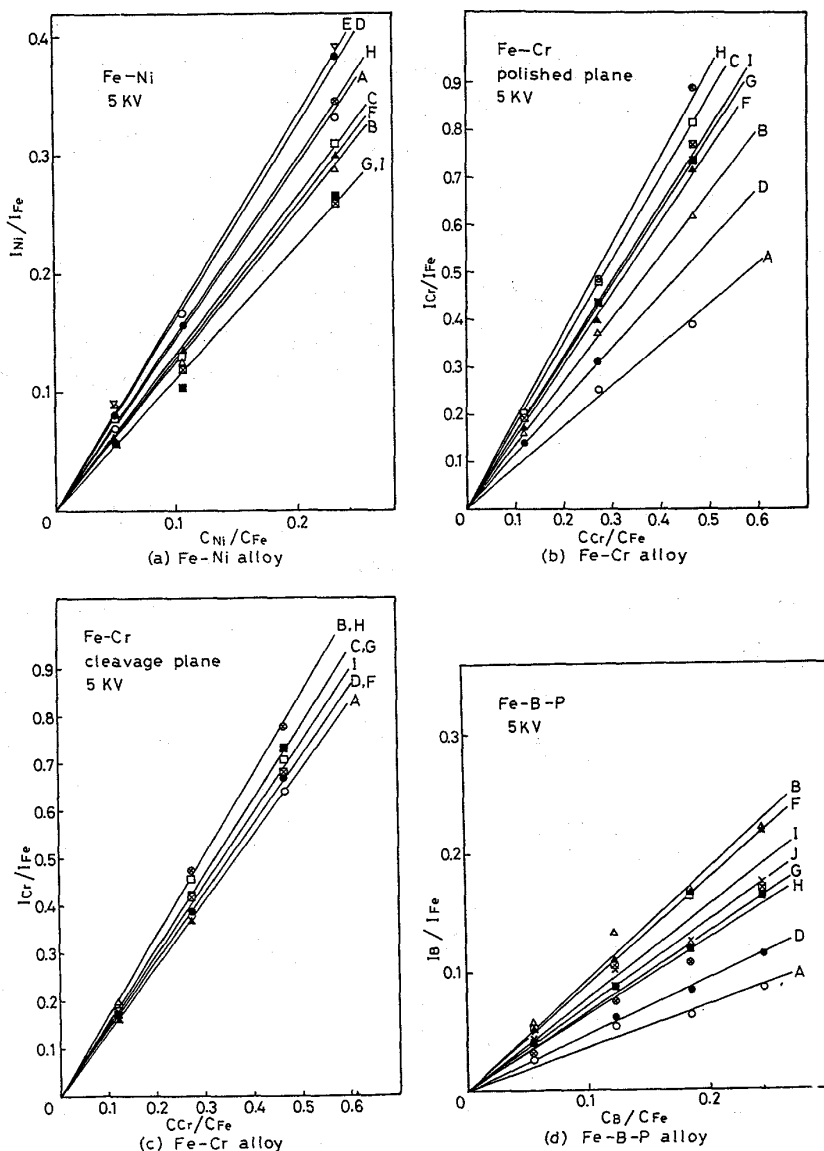


Fig.1 Relation between Auger intensity ratio and atomic concentration ratio

の値を用いて以下のデータ比較を行った。

Fig. 2はFe-Ni合金についてこの勾配の加速電圧依存性を示したものである。勾配は加速電圧の増加と共に大きくなる傾向を示しているが、装置間のばらつきは加速電圧によってもあまり変化していないことがわかる。Fig. 3は勾配の入射角依存性を示したものである。入射角が大きくなるにつれてNiのFeに対する相対強度は小さくなる傾向を示すが、その挙動は装置によって異なっている。なおばらつき自体は入射角により顕著な変化は示さない。

3.2 定量値

Table 2, 3 に各試料の定量分析結果を示す。研究所間でのばらつきを示す変動係数をみると、Fe-Cr合金の破断面で4.1~12%, 同研磨面で9.7~16.6%, Fe-Ni合金では11.9~28.5%となっている。一方、Fe-B-P合金では2.9~3.4.8%となり、相対強度のばらつきを反映したのものとなっている。

4. 考察

Fig. 1(b),(c)のFe-Cr合金の結果をみるとへき開面でのデータのばらつきは研磨面より小さくなっている。このうち研磨面で直線の勾配が小さくなっているAでは研磨面測定に於いてOのピークが比較的高く(濃度換算で4~15at%)Oピークが高くなる程、Cr強度が弱くなる傾向を示しており、明らかにOの存在が勾配の小さくなる原因となっている。しかしDの場合には必ずしもこのやり方で説明できず、スパッタリングの効果等別の原因を調査する必要がある。

Fe-B-P合金の結果はFe-Ni, Fe-Cr合金の結果よりはるかに大きいばらつきを示した。その原因と

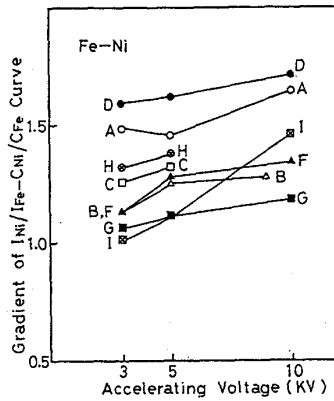


Fig. 2 Dependence of gradient of Ni/Fe vs. Cr/Cu curve upon accelerating voltage

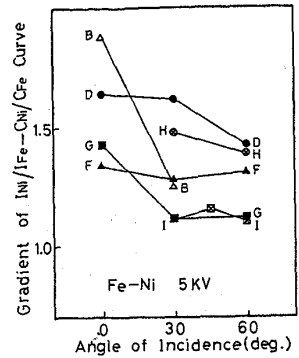


Fig. 3 Dependence of gradient of Ni/Fe vs. Cr/Cu curve upon angle of incidence

Table 2. Results of quantitative analysis Fe-Ni alloy—Ni atomic concentration

Lab.	Accel. Vol. KV Anode KV Inc. deg	Fe-4.72 at% Ni			Fe-9.57 at% Ni			Fe-18.9 at% Ni		
		3	5	10	3	5	10	3	5	10
A	30	5.9	6.2	5.2	11.3	11.9	10.1	21.0	21.4	20.5
	0	7.7	8.1 (0.100)	8.2	8.5 (0.230)	16.7	17.4 (0.405)			
B	30	9.3	9.2 (0.151)	12.4	15.6 (0.303)	20.5	23.0 (0.435)			
	0	9.3	9.2 (0.151)	12.4	15.6 (0.303)	20.5	23.0 (0.435)			
C	30	3.4	4.6		7.2	7.5		15.	16.	
	0	4.4	4.9	4.5	8.6	9.8	8.9	17.8	18.2	17.4
D	30	5.0	5.5	4.4	9.2	10.0	7.9	20.3	21.4	19.8
	0	4.3	5.0	4.2	11.3	12.5	10.4	20.5	20.4	20.9
E	30			(0.09)			(0.166)			(0.391)
	0	4.1	4.4	3.9	8.0	8.8	8.2	15.4	17.6	15.6
F	30	3.7	4.1	3.8	7.3	8.7	7.6	15.2	17.5	15.7
	0	4.0	4.7	4.4	8.6	9.4	8.3	16.9	18.0	17.2
G	30	3.0	3.7	3.1	6.5	7.2	6.5	14.0	15.8	14.3
	0	3.8	3.8	3.5	6.9	6.9	6.6	14.3	15.8	14.1
H	30	3.5	3.9	3.4	7.2	8.0	7.2	17.5	19.7	17.9
	0	4.7	4.7		8.7	9.1		17.6	18.7	
I	30	4.8	4.6		9.2	9.9		18.6	19.6	
	0	5.5	5.3	4.6	11.0	9.1	9.1	18.7	19.0	19.5
a.v.	30	5.5	4.9	4.9	10.2	9.7	9.2	20.3	19.1	19.4
	45	5.9	5.2	5.0	9.9	10.3	9.2	20.5	19.5	19.3
C.V%	30	5.0	5.0		8.7	9.1		17.7	18.5	
	60	28.5	17.8		18.0	17.3		15.3	11.9	

Values in parentheses are ratios of Auager intensity

Table 3. Results of quantitative analysis in Fe-Cr alloy—Cr atomic concentration

Lab.	Accel. Vol. KV Specimen	Fe-10.67at% Cr			Fe-21.4at% Cr			Fe-31.8at% Cr		
		3	5	10	3	5	10	3	5	10
A	cleavage	9.8	9.9		20.8	21.3		29.8	31.4	
	polished	7.9	9.8		14.9	15.0		22.2	20.7	
B	cleavage	13.7	11.7		27.1	23.6		38.7	33.9	
	polished	10.5	9.5		22.2	19.6		31.8	29.0	
C	cleavage					23.6		29.6	32.4	
	polished	11.0	12.0		22.8	24.4		34.2	35.6	
D	cleavage	10.9	10.7		21.3	21.6		33.3	33.0	
	polished	9.0	8.9	6.4	18.8	17.9	15.0			
F	cleavage	10.7	10.3		20.8	20.8		31.2	32.6	
	polished	10.6	10.7		22.1	22.1		33.3	33.8	
G	cleavage	10.6	10.8	8.1	22.7	23.0	17.5	33.2	33.8	26.6
	polished	11.0	11.4	8.7	22.8	23.4	18.1	33.7	34.3	27.5
H	cleavage				23.0	22.0		33.5	31.6	
	polished	10.6	10.2		22.8	22.3		34.5	34.6	
I	cleavage	11.6	10.0	10.0	20.0	20.8	21.0	31.6	29.9	29.8
	polished	10.9	10.5	9.7	20.5	19.8	20.6	33.4	32.5	31.4
a.v.	cleavage	11.2	10.6		22.2	22.1		32.6	32.3	
	polished	10.2	10.4		20.9	20.6		31.9	31.5	
C.V. (%)	cleavage	12.0	6.3		10.9	5.3		8.8	4.1	
	polished	11.1	9.7		13.4	15.1		13.7	16.6	

してB, Pのオージエ電子のエネルギーがFeのそれと離れており, Fe-Ni, Fe-Cr 合金の場合のように比較的エネルギーの近いオージエ電子の強度比を比較したためにそれほど明りように現われていなかったエネルギー依存性の効果が現われてきた可能性がある。

Fe-B-P合金の共同実験では若干の例外を除きC, Oのピーク強度は無視し得る程小さく, この影響は考えなくてもよいと思われる。

オージエ電子のエネルギーと検出強度との間に何らかの関係があるかどうかを明らかにするために, FeMVV (47eV)と FeL₃M₄₅M₄₅(703eV)の強度比が装置によってどのように変化するかを調べた。その結果この比は最大値と最小値で4倍程度のばらつきを示した。Fig. 4にその代表例としてこの強度比が大きく異なる2研究所のオージエスペクトル(加速電圧3KV, 試料Fe-4.4at%B-15.8at%P)を示す。明らかにAでは高エネルギー側の検出感度が高く, 逆にBでは低くなっており, 検出感度のエネルギー依存性が装置により異なることが分る。この効果とBやPの相対強度のばらつきとの間に相関があるかどうかをみるために, FeMVVとFeL₃M₄₅M₄₅の強度比を縦軸に, Fig. 1に示される直線の勾配を横軸にとってプロットした。結果をFig. 5に示す。この図から明らかなようにFeの強度比と勾配の間にはほぼ比例関係が成立しており, BやPのオージエ強度比の研究所間でのばらつきが検出強度のエネルギー依存性の差異にもとづくものであることが推定される。

5. 結言

AES定量値の装置間, 測定条件間の比較を行い, 次のような結果を得た。

- ① 装置間でのばらつきはFe-Cr合金のへき開面では最も小さく, Fe-Cr, Fe-Ni合金の研磨面ではやゝ大きい。このことはよりクリーンな面での測定程ばらつきが小さくなることを示している。
- ② 装置間のデータのばらつきは加速電圧, 入射角にはほとんど影響されない。
- ③ Fe-B-P合金の装置間のばらつきは装置のエネルギー依存性の差異に主として起因している。このことは装置毎に相対感度係数が異なっていることを意味するが, 逆に相対感度係数は共通の値を用いこのエネルギー依存性を装置関数の形で評価する方法を検討することが必要と思われる。

参考文献

1) L.E. Davis et al.: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries Inc., (1975)
 2) C.J. Powell et al.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 25, 87 (1982)

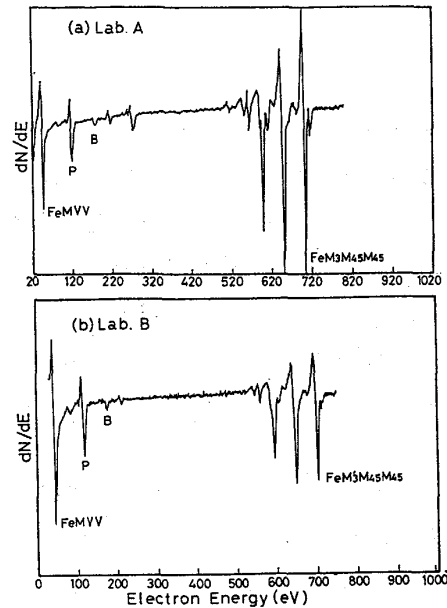


Fig. 4 Auger spectra of Fe-B-P alloy showing difference of energy dependence of intensity

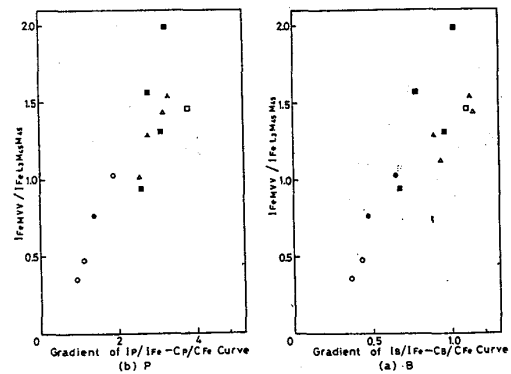


Fig. 5 Relation between Auger intensity ratio of Fe and gradient of I_B/I_{Fe} vs. C_B/C_{Fe} curve or I_P/I_{Fe} vs. C_P/C_{Fe} curve