

鉄-酸素系における鉄の酸化数による  
XPS, AES, EELSスペクトルの  
変化

東北大 金研 ○奥 正興 広川吉之助

## 緒言

鉄酸化物の中で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ に対応する電子分光スペクトルを得ることは、鉄鋼における酸化、腐食の研究の基礎になると考えられる。表面分析の常として、酸化物を測定する際においても、その表面状態が目的とするものかどうかを考えておかねばならない。そこでXPSでは、分光器中で試料加熱をして、XPSで観測される深さ中での化学種(酸化数)変化と相図との対応を調べた。AESとEELSは同時測定が可能なので、表面局所分析の有力な手段である。そこでそれらの測定と、イオンエッチングによるスペクトル変化を測定した。

## 実験

XPSの測定はAEI ES 200光電子分光器により、Al  $K\alpha$ 線照射によりなされた。試料はタンタル板上におき、背面よりタングステンヒーターで加熱した。温度はPt-Pt/Rh熱電対により測定した。室温でのXPS測定は全圧力が $1 \times 10^{-5}$  Pa以下になってから測定を開始した。第一遷移金属酸化物を分光器中で加熱したときの化学種変化より、加熱中の分光器中での酸素分圧は

$10^{-20}$  から  $10^{-15}$  Pa の間と考えられる。

(1) AES, EELSの測定はPHI 590電子分光器によりなされた。測定中の圧力は $1 \times 10^{-8}$  Pa以下である。 $E_p$ の運動エネルギーを持つ一次電子線の $N(E) \times E$ スペクトルのFWHMは $E_p = 200$  eVで0.8 eV, 500 eVで1.0 eVであった。

## 結果と考察

## XPS

結晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ はアルゴン中で粉砕後、金板上に強くプレスされて測定された。種々の温度に変化させて測定した結果がFig. 1に示されている。試料を装置につける過程で空気にさらされることは避けられなかった。5-60分間空気にさらされた結晶に対する $\text{Fe } 2p$  XPSスペクトルが(a)及び(A)である。この状態での $\text{Fe } 2p_{1/2, 3/2}$ の束縛エネルギー( $E_b$ )は722.6と710.2 eVでスペクトル波形は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のものと一致した。従って試料表面は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ あるいはその水和物になっていると考えられる。しかしながら試料のX線回折は $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ のみを示した。800°Cに加熱すると(b)になり、 $\text{Fe } 2p$ スペクトルは酸素に

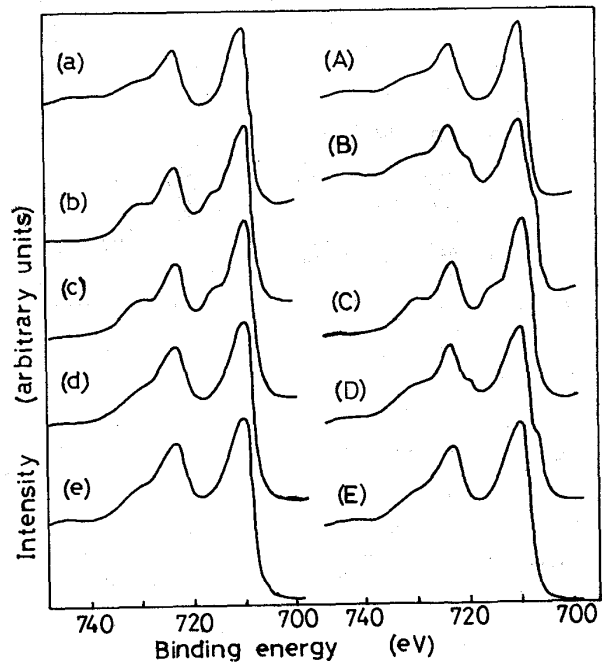


Fig. 1. Fe 2p XPS spectral variation for wustite exposed to air at room temperature with successive heating in the XPS spectrometer. One heating process is that (a) as received (b) 800°C, 10 min-1 day (c) room temperature, the cooling rate from 800°C to room temperature was as follows: t = 0 sec, 800°C; 5 sec, 700°C; 14 sec, 600°C; 22 sec, 500°C; 43 sec, 400°C; 90 sec, 300°C; 180 sec, 200°C; 30 min, 100°C; 2h, 20°C (d) 400°C, 2-4h (e) 800°C. The other process is that (A) as received (B) 400°C, 1 h- 2 days (C) 800°C, 1 h- 1 day (D) 400°C, 2-4 h (V) 800°C, 1 h- 1 day.

8面体6配位されている $Fe^{2+}$ のみを含む $Fe_2SiO_4$ あるいは $FeTiO_3$ のスペクトルと一致した。この時の全圧力は $2 \times 10^{-6}$  Paであった。(a)から(b)になるには10分を用したが、(b)のスペクトルは一日加熱していても変化なかった。(b)から室温まで急冷した時、 $Fe\ 2p$ と $O\ 1s$ の $E_b$ および波形には変化がなかったが、波高値 $O\ 1s/Fe\ 2p_{3/2}$ は1.2から1.6へと増加した。(c)から $400^\circ C$ にすると(d)になり、それは $Fe_3O_4$ のものと一致した。更に $800^\circ C$ しても、スペクトルは変化しなかった。加熱順序を変えたのが(A)から(E)である。 $400^\circ C$ に加熱すると(A)から(B)に約一時間で変化した。このスペクトルは二日間加熱していても変化しなかった。この時 $Fe\ 2p$ 領域に金属鉄と酸化物のピークが観測されている。ここでのX線回折は $\alpha-Fe$ と $Fe_3O_4$ の存在を示した。従ってこの時の酸化物のピークは $Fe_3O_4$ によるものと考えられる。XPS強度比 $Fe/Fe_3O_4$ は測定度ごとに変化した。この強度比と $Fe_{1-x}O$ が空气中にさらされている時間との間には相関関係は見い出されなかった。(C)から $400^\circ C$ にすると(D)へ変化した。再び金属鉄と $Fe_3O_4$ のピークが観測されている。これから再度 $800^\circ C$ に加熱しても(C)のスペクトルは示さず $Fe_3O_4$ のスペクトルと一致するスペクトル(E)を与える。

金属鉄を空气中、 $600^\circ C$ で30 sec以上加熱する、Fig. 2の(R)のスペクトルを与える。(R)は $\alpha-Fe_2O_3$ のものと一致している。 $Fe\ 2p_{1/2,3/2}$ の $E_b$ は724.1と710.5 eVにshake-upサテライトピークは732.2と719.1 eVにある。分光器中で $400^\circ C$ に加熱するとベクトル(S)になり、 $Fe_3O_4$ のものと一致する。これから $600^\circ C$ 2時間加熱すると(T)になりFig. 1の(b)と一致する。 $800^\circ C$ に昇温してもスペクトルには変化なかった。試料温度を $800$ から $400^\circ C$ にしてから2時間すると、(U)にしめされるような金属鉄と酸化物ピークが観測された。これらの強度比はFig. 1の(B)の様に測定ごとに変化した。再び $800^\circ C$ にすると(T)と同じスペクトルの(V)がえられた。(R)の時のX線回折は $\alpha-Fe$ のみを示した。一方(V)から室温まで急冷した試料では $Fe_{1-x}O$ の回折線も観測された。これは試料を加熱している間に酸化物層の厚さが大きくなったことを示している。急冷した試料に対してEPM AでX線発輝スペクトルの強度比 $Fe\ L_\alpha/L_\beta$ は電子加速電圧が5 keVで0.7であった。20 keVに上げて強度比は変わらなかった。もし1000 Aの深さ以内に金属鉄が存在したならば、加速電圧を上げた場合強度比 $Fe\ L_\alpha/L_\beta$ は減少するはずである。従って、(V)での $Fe_{1-x}O$ の厚さは1000 A以上だと考えられる。

空气中で熱力学的に安定な酸化物は $\alpha-Fe_2O_3$ である。そこで前処理で吸着分子を取り除きさえすれば、容易にこのスペクトルは得られる。一方 $Fe_{1-x}O$ と $Fe_3O_4$ は不安定なためその表面は高級酸化物に変化してしまうことはよく知られた事である。このことと、Figs. 1 and 2の

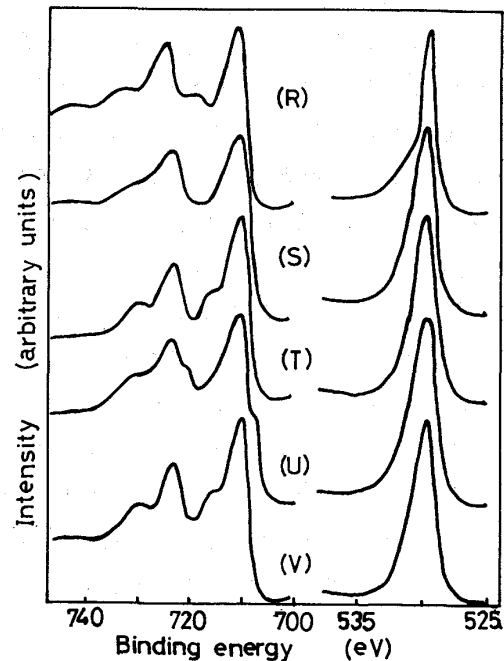


Fig. 2. Fe 2p and O 1s XPS spectral variation for iron metal oxidized in air for 5min at  $600^\circ C$  with successive heating in the spectrometer. (R) as received (S)  $400^\circ C$ , 2-4 h (T)  $800^\circ C$ , 1 h-1 day (U)  $400^\circ C$ , 2-4 h (V)  $800^\circ C$ , 1 h-1 day.

スペクトル変化を鉄-酸素系の相図で考察することにする。

$Fe_{1-x}O$ は570°C以上の温度でのみ安定に存在して、それ以下では $\alpha-Fe$ と $Fe_3O_4$ に分解される。ここに $x$ は0.05から0.1の範囲の値をとる。空气中にさらされることによって生じる試料表面の高級酸化の量がバルク量に比べ充分小さく、かつ雰囲気からの酸素供給量が小さいならば試料を800°Cに加熱するとその試料のバルクから表面まで $Fe_{1-x}O$ の構造を持つ。この状態から400°Cに冷却すると、 $\alpha-Fe$ と $Fe_3O_4$ が生じる。また空气中にさらされた試料を分光器中で400°Cに加熱すると同じ生成物が得られる。

Fig. 1の(A)から(B)におき、空气中に放置しておいた時間とFeと $Fe_3O_4$ のXPS強度比との間に何等相関関係がみいだされなかったことから、Fig. 2の(B)に示される様な理想的な分解は起こってないと考えられる。即ちある時は鉄が、ある時は $Fe_3O_4$ がより過剰に表面に生成すると考えられる。Fig. 1の(c)から(d)へと室温から400°Cにした時 $Fe_3O_4$ と同じスペクトルが得られた。相図によると500°Cで $\alpha$ -鉄と $Fe_3O_4$ が共存する時の酸素分圧は $10^{-25}$  Paである。従って(c)から(d)の変化は分光器中の残余酸素が試料に吸収されて表面からバルクへと徐々に $Fe_3O_4$ へ変化したものと考えられる。(D)から(E)の変化も同じ理由による。以上の考察からFig. 1のスペクトル変化はFig. 3に示される $Fe_{1-x}O$ の構造変化に対応するものと結論される。

酸素あるいは空气中で高温酸化された金属鉄上の酸化物層は表面から $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_{1-x}O$ の順になっている。その模式図がFig. 4の(R)に示されている。試料(R)は $\alpha-Fe_2O_3$ のXPSスペクトルを与える。分光器中で400°Cに加熱されると $Fe_3O_4$ が観測されることから酸化物層は(S)に変化したものと考えられる。さらに試料温度を600°C以上にすると $Fe_{1-x}O$ のスペクトルがえられた。従って600°C以上での酸化物層の構造は(T)で表わされる。(T)から400°Cにすると金属鉄と $Fe_3O_4$ が観測されることから酸化物層は(T)から(U)へと変わる。表面が酸化された金属においては(T)と(U)は可逆的に変化した。この可逆性はFig. 3中の(D)から(E)に示される結晶 $Fe_{1-x}O$ の非可逆性と対照的である。これは、たとえ分光器から試料に酸素が供給されても、バルクから表面への鉄原子の移動あるいは拡散により600°C以上で $Fe_{1-x}O$ 相

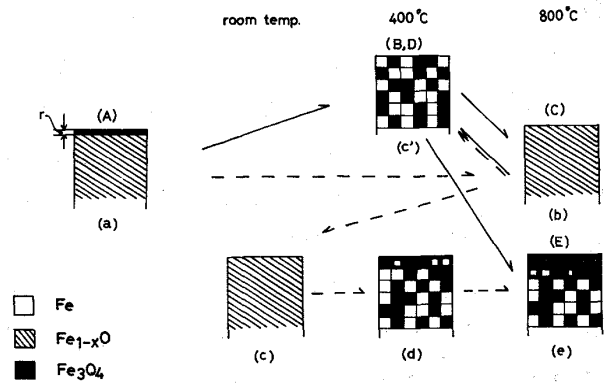


Fig. 3. Schematic diagram of structure variation of wustite exposed to air at room temperature with successive heating in the spectrometer. The area ratio of metal to magnetite in (B) represents molar ratio of metal to magnetite produced by an ideal decomposition of wustite having  $x=0.08$ . The detection depth by XPS is less than  $r$ . The small and capital letters correspond to those in Fig. 1

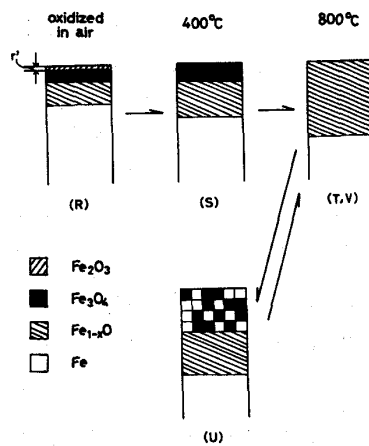


Fig. 4. Schematic diagram of structure variation of iron metal oxidized at 600°C in air with successive heating in the spectrometer. The scale in oxide layers do not represent the real relative thickness of the oxide layers. The detection depth by XPS is less than  $r$ . The capital letters correspond to those in Fig. 2.

が存在できることによる。この原子の移動あるいは拡散過程は金属チタン，コバルト，鉄上の酸化物が試料加熱された時消滅するに重要な役割をする（注 これらの結晶酸化物は金属まで還元されない）。

#### AES, EELS

天然単結晶 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を分光器中で破断して測定したスペクトルをFig. 5の(a)に示されている。(図中のベルトルは $-d^2N/dE^2$ で強度は任意である)  $39.4 \text{ eV}$ の運動エネルギー( $E_k$ )を持つ $\text{Fe } M_{2,3}VV$ オージェピークが観測される。 $\text{Fe } 3p$ 電子が伝導帯に励起された後の自己イオン化によるピークが $48.6 \text{ eV}$ にある。EELSでは $3.4, 6.8, 12.5, 18.1, 23.6 \text{ eV}$ と、 $\text{Fe } 3p$ 電子励起によるものが $53.4, 57.4 \text{ eV}$ に観測される。破断面を緩やかな条件でイオンエッチングをした時のスペクトルが(b)である。 $\text{Fe } M_{2,3}VV$ オージェ，自己イオン化ピーク，および $40 \text{ eV}$ 以下のエネルギー損失ピークには変化が見出されないものの， $\text{Fe } 3p$ 損失ピークは $54.0$ と $57.0 \text{ eV}$ になり，ピーク間隔が小さくなっている。

(b)にイオンエッチングを重ねてえられたスペクトルが(c)である。金属鉄による $\text{Fe } MVV$ が $43.3 \text{ eV}$ にあらわれている。 $\text{Fe } 3p$ 損失ピークは $52.5, 54.5, 57.2 \text{ eV}$ の3本になっている。この3本のピークは，単結晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ を空气中で破断してえられる破断面からもえられた。また金属鉄のピークは $53.2$ と $55.8 \text{ eV}$ である。従って，(c)での $\text{Fe } 3p$ 損失スペクトルには金属ピークが観測されないと結論される。

空气中で破断した単結晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ からの $\text{Fe } MVV$ と自己イオン化ベクトルは(a)のものとはほぼ一致する。イオンエッチングによるスペクトル変化の傾向はFig. 5のものとはほぼ同じである。

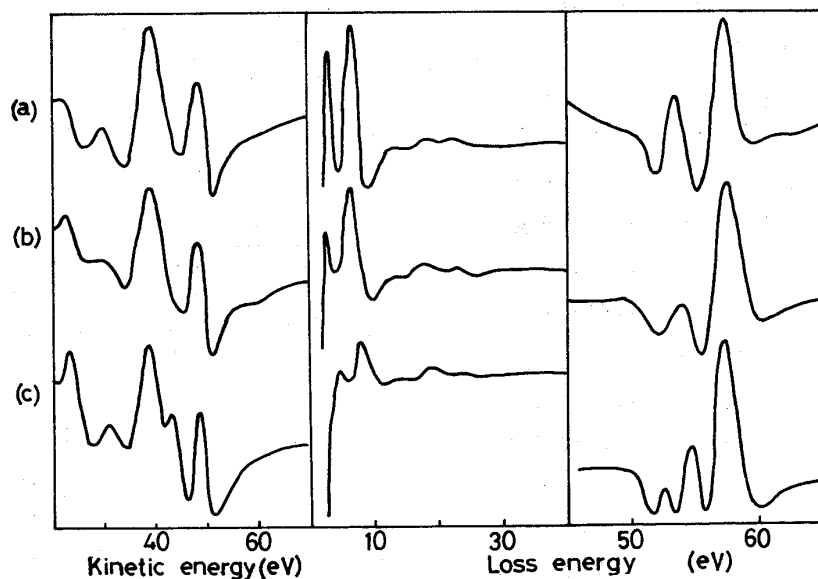


Fig. 5. Effect of argon ion sputtering on AES and EELS spectra for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

AES is taken with  $E_p = 3 \text{ keV}$ ,  $V_{pp} = 1 \text{ V}$ , and EELS is taken with  $E_p = 200 \text{ eV}$ ,  $V_{pp} = 1 \text{ V}$ .

(a) surface fracture in the spectrometer (b) sputtered by Ar  $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ,  $1 \text{ kV}$ ,  $20 \text{ min}$

(c) further sputtered by Ar  $1 \times 10^{-5} \text{ torr}$ ,  $2 \text{ kV}$ ,  $1 \text{ h}$ .

#### 文献

- (1) K. Hirokawa, F. Honda, and M. Oku, J. Electron Spectrosc., 6 (1975) 333.
- (2) M. Oku and K. Hirokawa, J. Appl. Phys., 50 (1979) 6303.