

HAXPESによるステンレス表面に形成した 不動態皮膜中の微量添加元素の分析

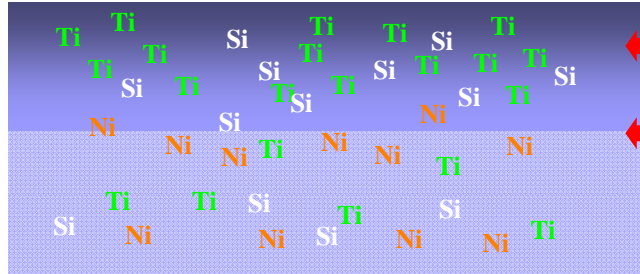
株式会社コベルコ科研
高橋 真

SUSに添加した元素の分析

Ti, Nb, Si, Ni・・・など

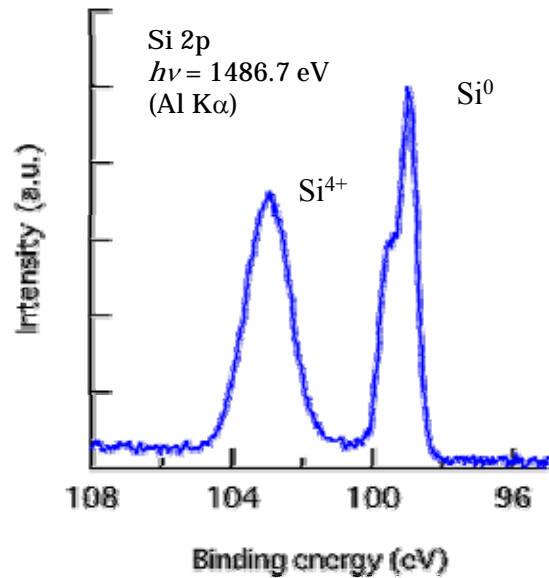


耐粒界腐食性、耐熱性向上



皮膜中に濃化？
皮膜中での化学状態？
界面に濃化？
界面付近での化学状態？

添加元素の役割を知るヒントとなる



SiO₂薄膜 (約2 nm) / Si基板

- ・ 元素組成比の算出
- ・ 添加元素の状態分析

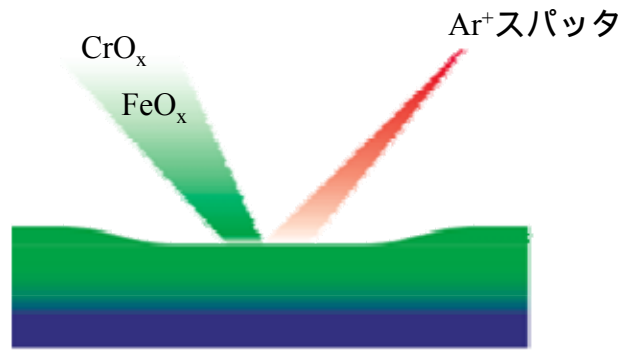


XPS分析 (半定量・状態分析)

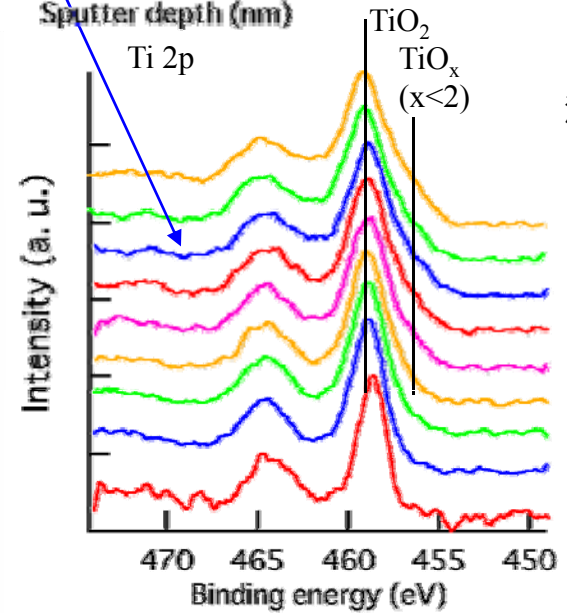
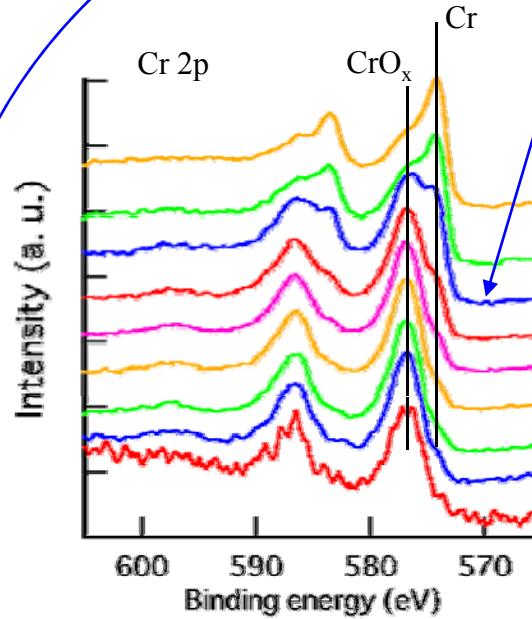
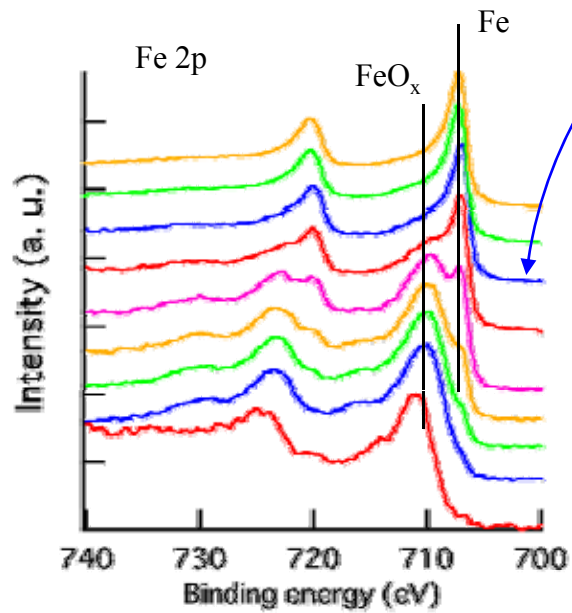
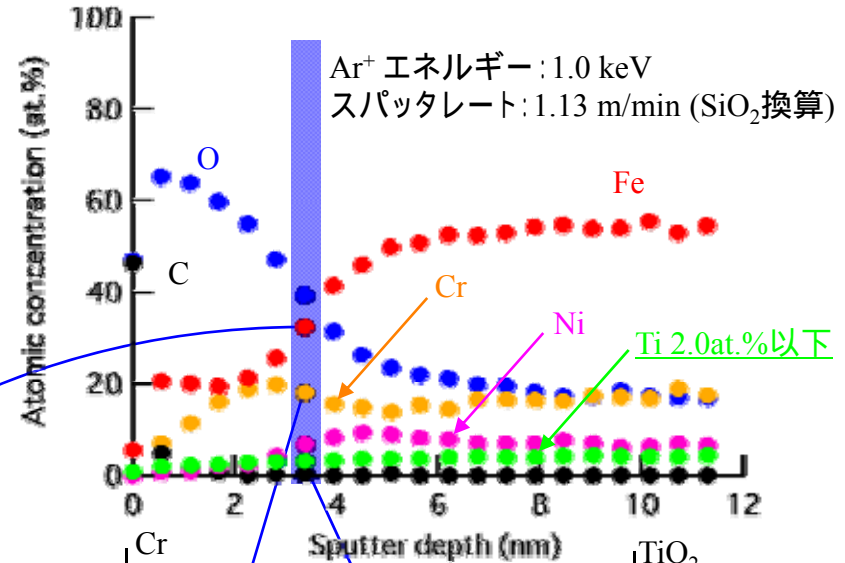
分析深さが極めて浅いことが特長

深部の分析ではAr⁺スパッタによるエッチングを併用する必要がある。

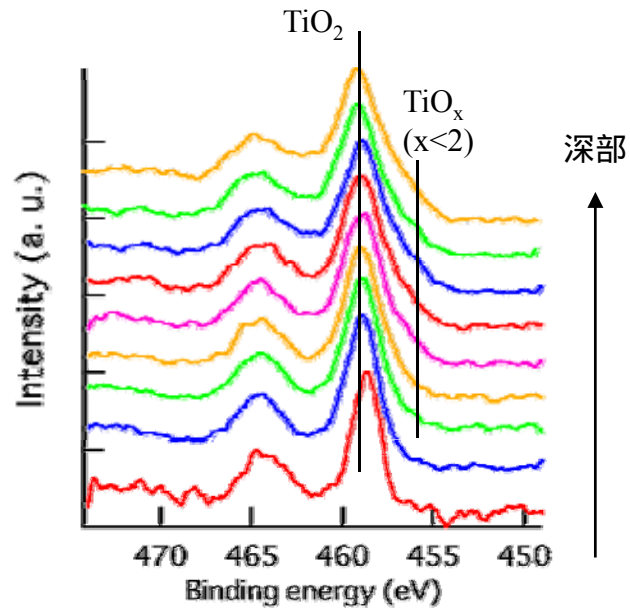
一般的なSUSのXPS分析



Ar⁺スパッタによる表面層のエッチングとXPS測定を繰り返す。



微量添加Tiの深さ方向化学状態変化



Ar⁺照射により還元される金属酸化物は多い。
TiO₂, Nb₂O₅, CuO, …など

表面科学 Vol.25, No. 4, pp198-204, 2004

深さ方向に低価数Tiが分布している。

- ・ スパッタによる還元で生じた？
- ・ 実際の化学状態を反映しているのか？

元素の化学状態は非破壊分析で調査する必要がある。

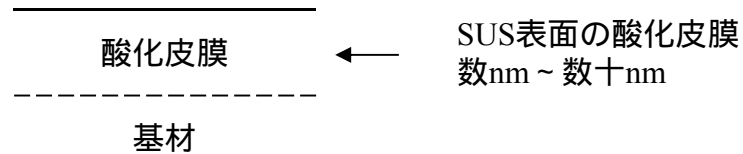


HAXPESで深部を非破壊分析

HAXPESの鉄鋼材料分析に期待すること

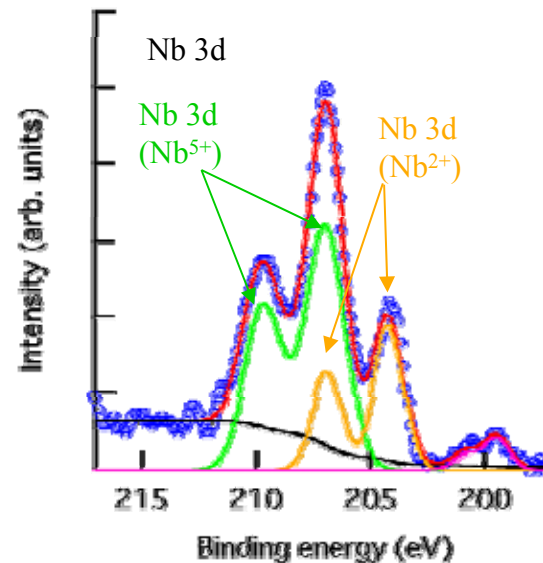
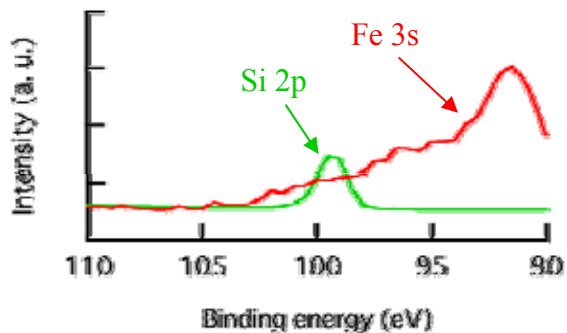
バルク敏感

- ・表面が汚れた試料の分析
- ・皮膜内部・皮膜下層の状態分析

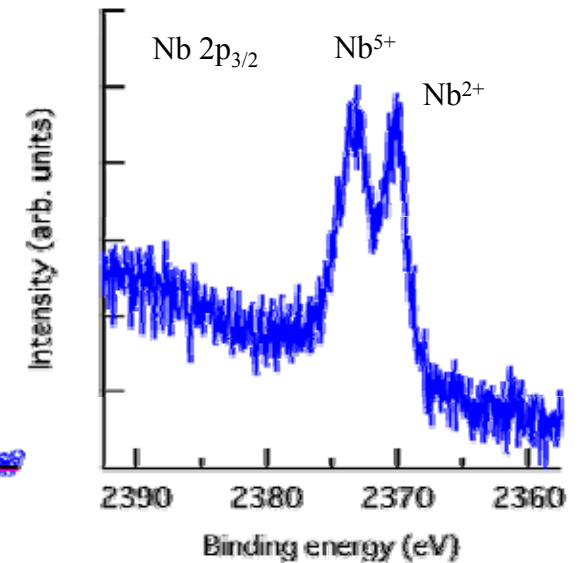


深い内殻準位の励起

- ・光電子ピークの重なりを回避
- ・分裂ピークの重なりを回避



Nb 3dの分裂幅が小さいので、ケミカルシフトを含めて複雑な形状を示す。



Nb 2pの分裂幅が大きいので、ケミカルシフトを確認しやすい。
(2pの分裂幅は約94 eV)

HAXPESの課題

実試料の分析深さをどう見積もるか？

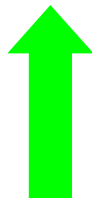
イオン化断面積が桁違いに低いので微量元素を測れるか？

内殻準位の選択

元素の結合エネルギー (eV)

| | 1s | 2p _{3/2} | 3d _{5/2} |
|----|----------|-------------------|-------------------|
| Fe | 7112 eV | 706.8 eV | - |
| Ni | 8333 eV | 852.7 eV | - |
| Cr | 5989 eV | 574.1 eV | - |
| Ti | 4966 eV | 453.8 eV | - |
| Si | 1839 eV | 99.2 eV | - |
| Nb | 18986 eV | 2371 eV | 202.3 eV |

1486.7 eV (Al K α)で測定する場合



2p, 3dはスピン軌道相互作用によるピーク分裂が生じる。
ただし、光電子のKinetic energyは高いので分析深さは深い。

- ・ 状態分析・ピーク分離がしやすい。
- ・ kinetic energyが小さいので分析深さは浅くなる。
- ・ 元素間でBinding energyの値が大きく異なる。
→ Kinetic energyも大きく異なるので、分析深さが元素によって大きく異なる。

HAXPESの分析深さ領域

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(0.191 \rho^{-0.5} E) - (1.97 - 0.91 N_v \rho / M) / E + (53.4 - 20.8 N_v \rho / M) / E^2]}$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-0.5} + 0.069 \rho^{0.1}$$

E_p : plasmon energy (eV), E_g : band gap (eV), ρ : density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$$d = 3 \lambda \sin \theta \quad \leftarrow \text{角度分解測定で分析深さを制御}$$

TPP-2M: Surf. Interface Anal., 21, 165, 1994

TPP-2Mから分析深さ d を見積もれるが、

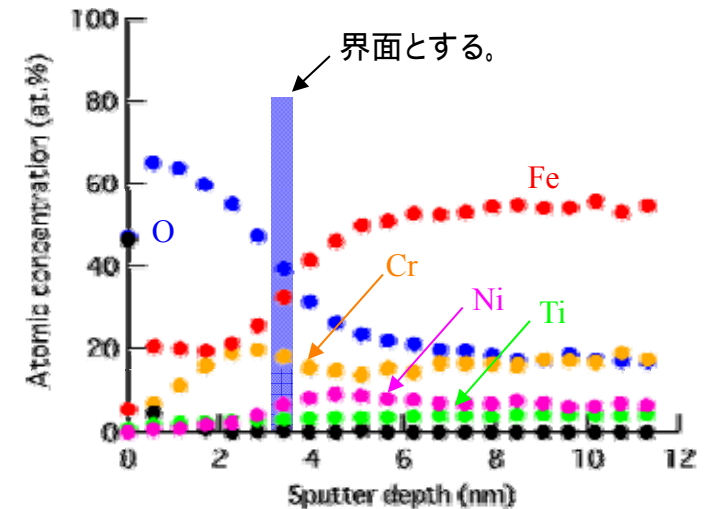
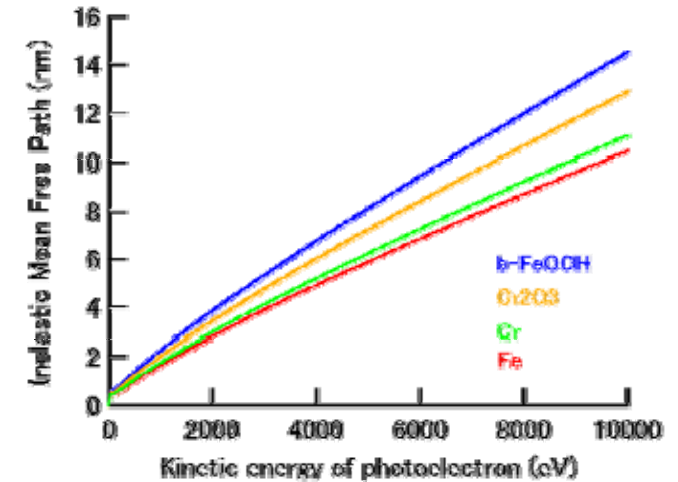
- ・ 実試料では**元素組成比・分布**が未知であることが多い。
- ・ **分子量 M , 密度 ρ の値**がわからない。



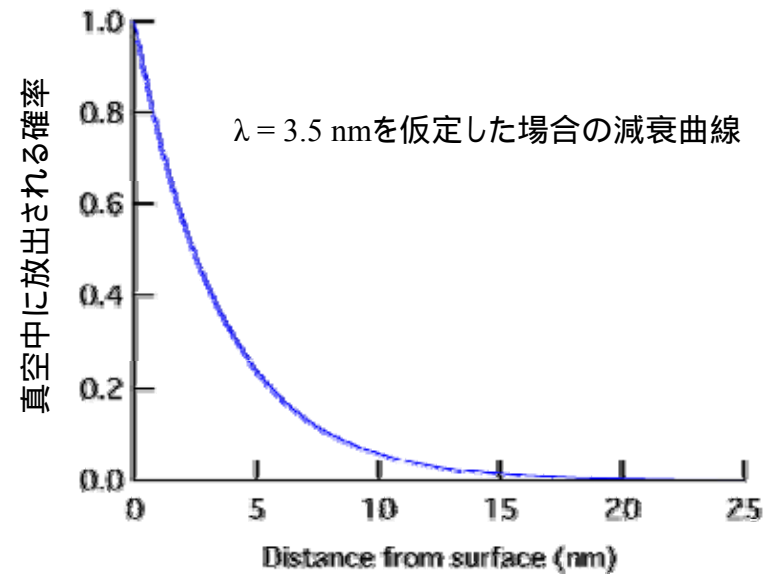
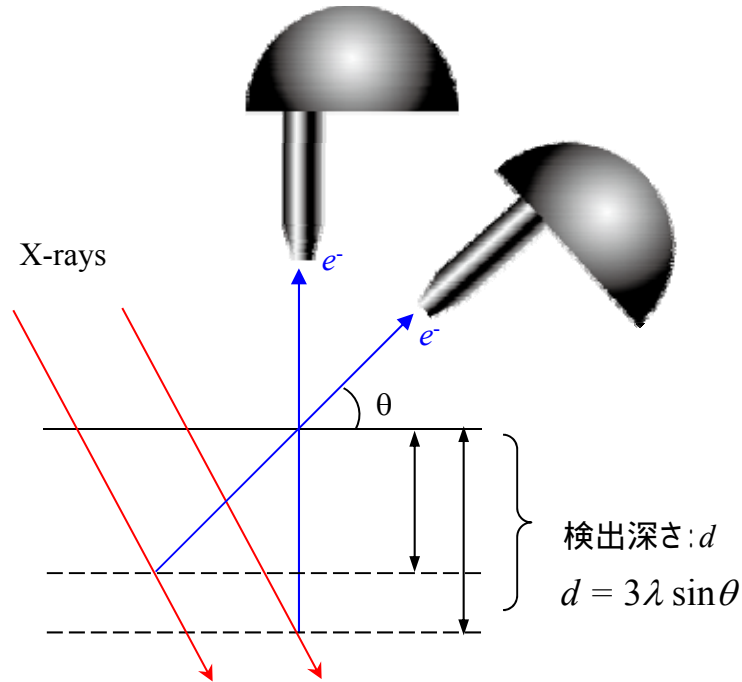
界面を基準にして見積もった方が良い。

界面付近以下の深い領域でNiが検出されるはず
界面付近で金属 / 酸化物の比が大きく変化するはず

事前に深さ方向組成分布が既知であることが望ましい。



角度分解HAXPESによる分析深さの設定



$h\nu$: X線のエネルギー

E_k : 光電子の運動エネルギー

E_b : 内殻準位の束縛エネルギー

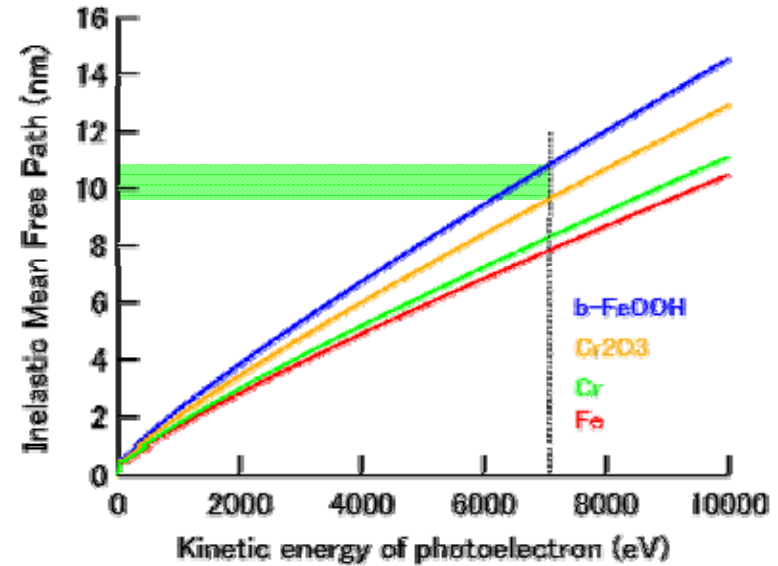
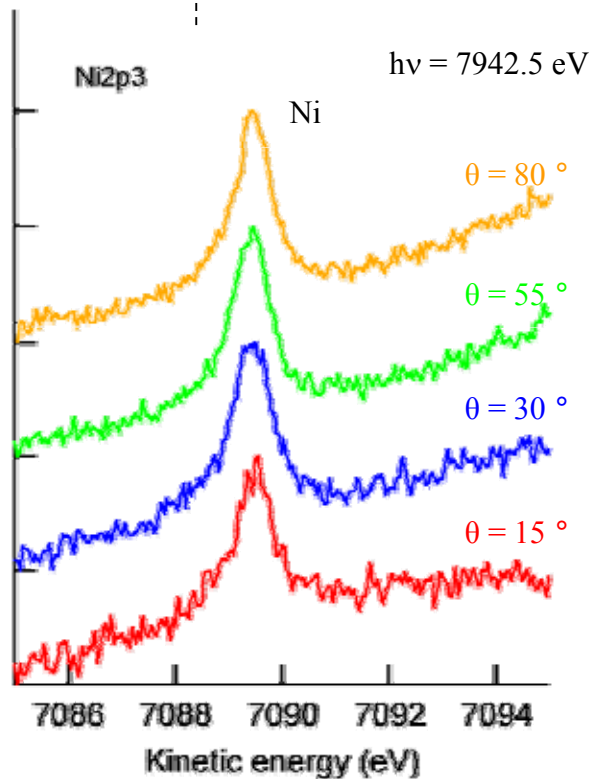
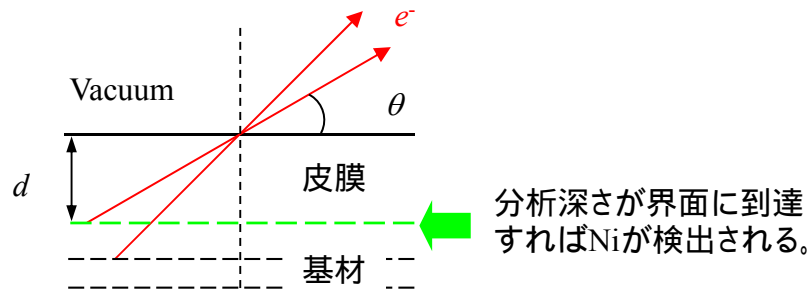
ϕ : 仕事関数

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

分析深さ: $d = 3\lambda \sin\theta$

深部からのシグナルは減衰するので注意

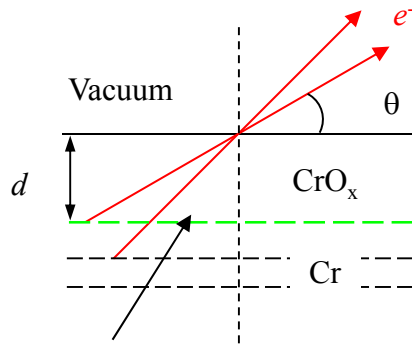
Ni 2pから推定される皮膜・基材界面



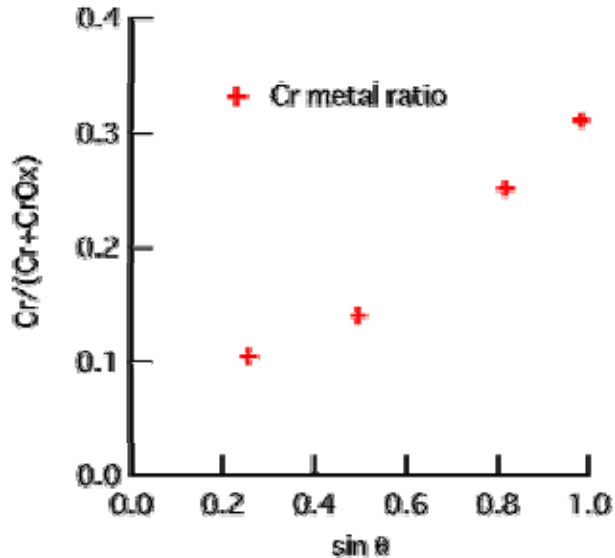
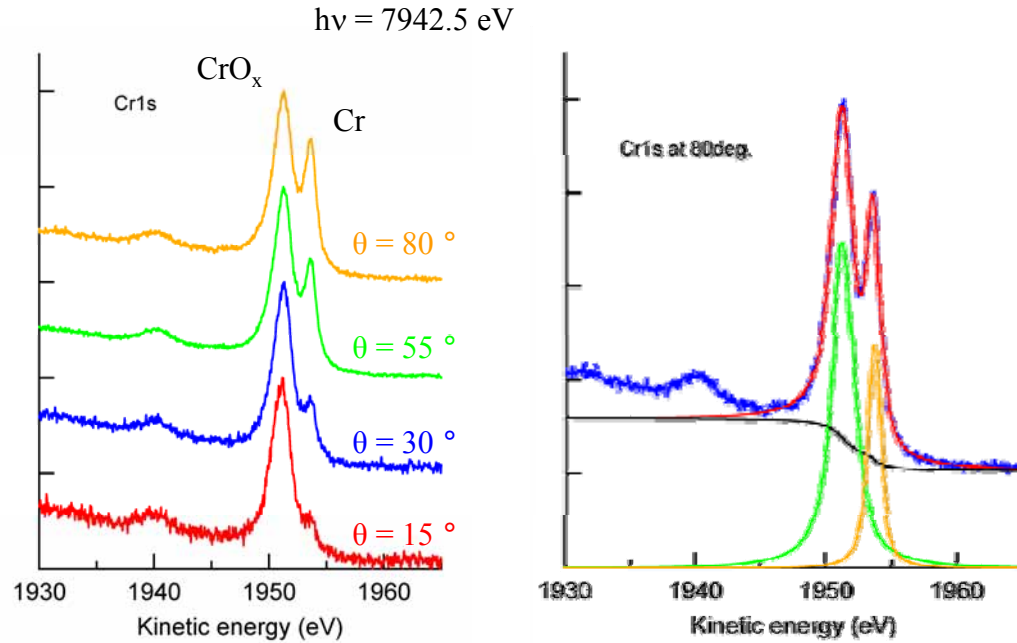
Ni 2p_{3/2}光電子運動エネルギーは7 keV以上で、 θ が浅い条件でも既に分析深さは界面に到達している。

自然酸化皮膜に対しては分析深さが深すぎた。

Cr 1sから皮膜・基材界面を推定



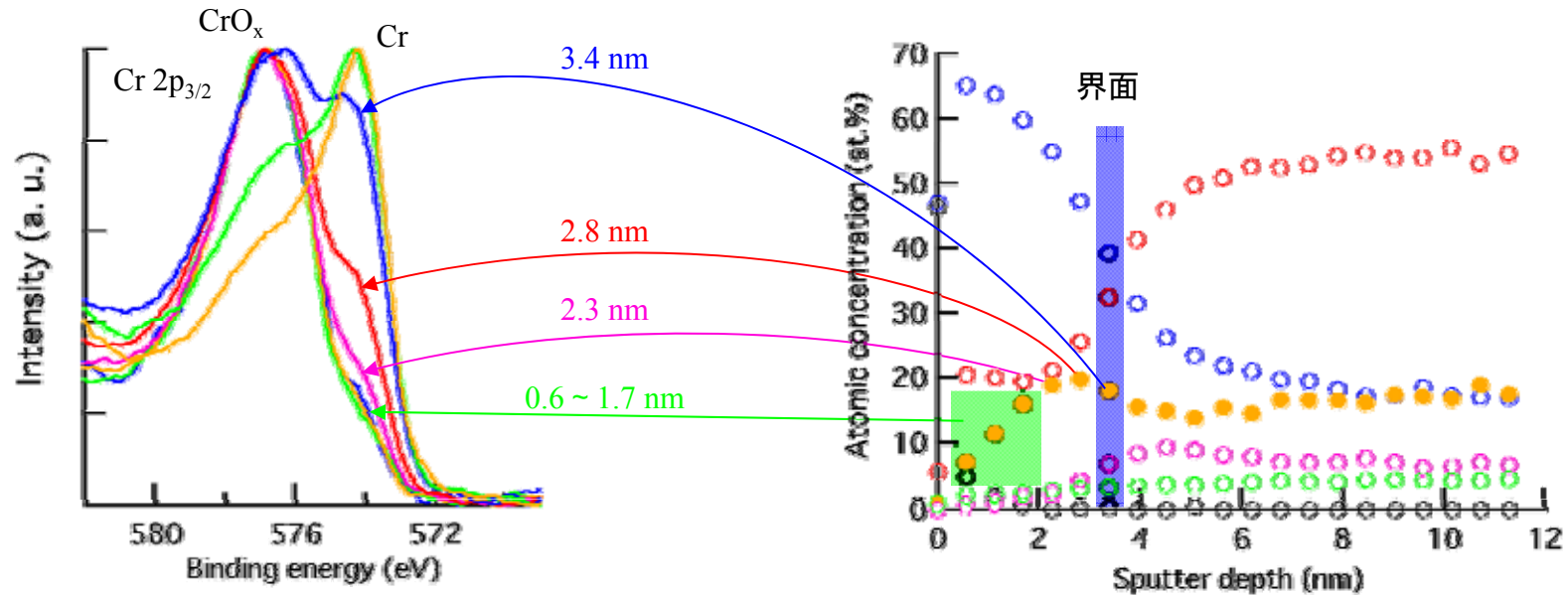
CrO_x/Cr構造を想定した場合、
分析深さが界面に到達すれば
Cr/(Cr+CrO_x)比は増加する



Cr金属比が増加している。
→ 深部ほど金属状態比が増える傾向にある。
分析深さが界面に到達している。
Cr金属が皮膜中から基材にかけて徐々に増加している。
どちらの可能性もある。

➡ Cr 2p深さ方向スペクトルと比較する。

Cr 1sから推定した皮膜・基材界面の検証



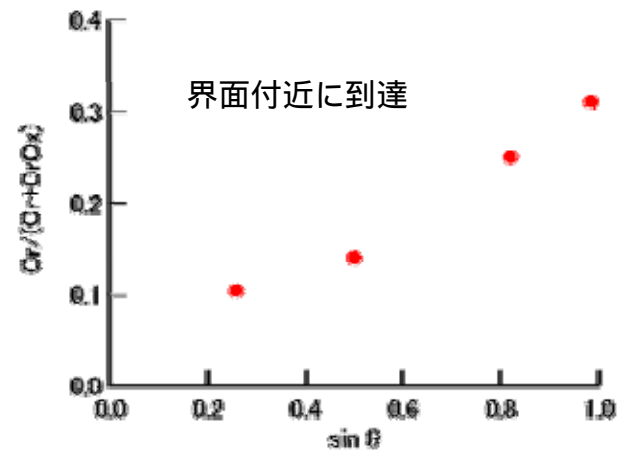
スパッタ深さ0.6 ~ 4.5 nmのCr 2p

スパッタ深さ0.6 ~ 1.7 nmのCr 2p_{3/2}の形状に変化なし。
(金属 / 酸化物比が一定)

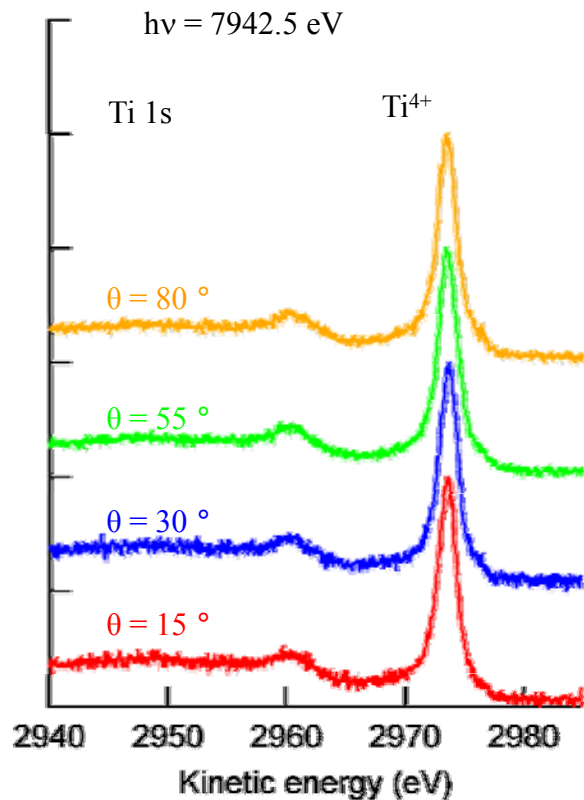
角度分解HAXPES測定でCr金属比が増加するのは、
分析深さ($d=3\lambda\sin\theta$) > スパッタ深さ2.3 nm

$\theta=15 - 30^\circ$ の間で既にCr金属比が増加傾向を示している。
→ 分析深さ d は2.3 nm以上である。

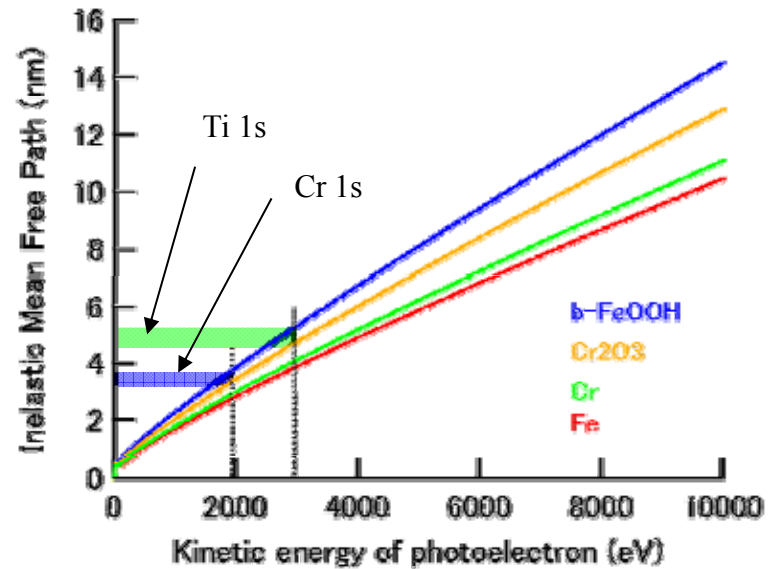
2.3 nmと0.6 ~ 1.7 nmのスペクトルを比較すると、金属成分の変化は少ない。増加した金属成分は深部に埋もれた領域であり、その情報は減衰しやすいことを考慮すると、2.8 nm以上の可能性が高い。



皮膜中・界面付近のTi酸化状態



Ti 1sスペクトル形状は θ に依存しない。




Ti 1sのIMFPはCr 1sの1.4倍程度
→ 分析深さが更に深い。

皮膜中および界面を超えた領域でもTiは Ti^{4+} として存在する。
 Ar^+ + XPS測定で見られた低価数Tiは Ar^+ 照射で還元された結果

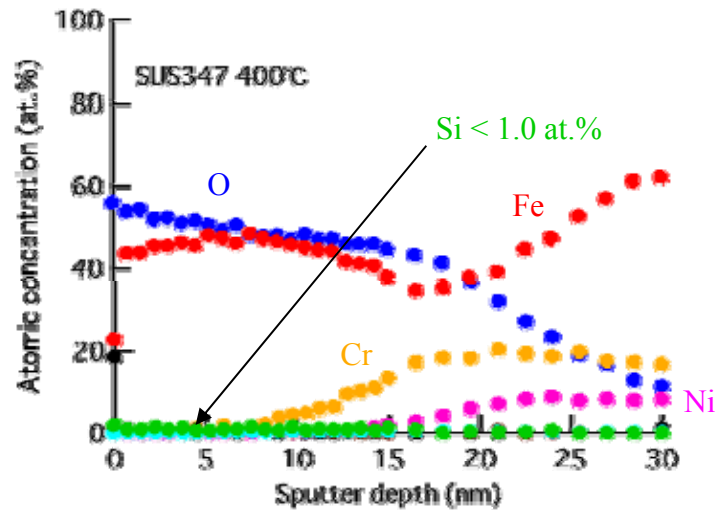
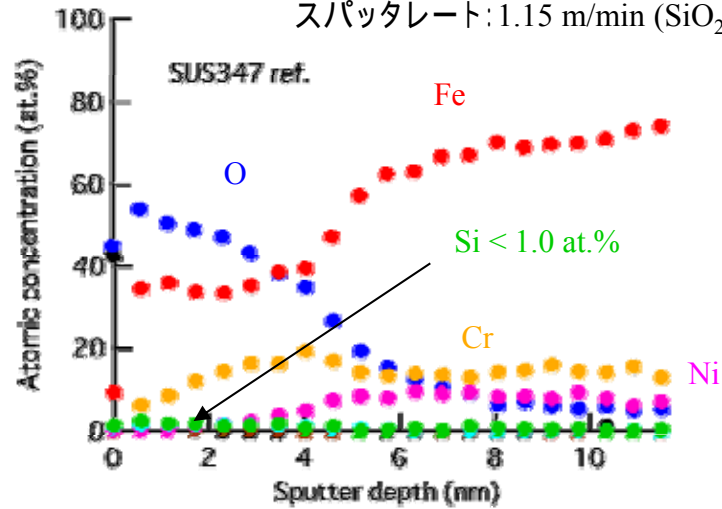


まとめ

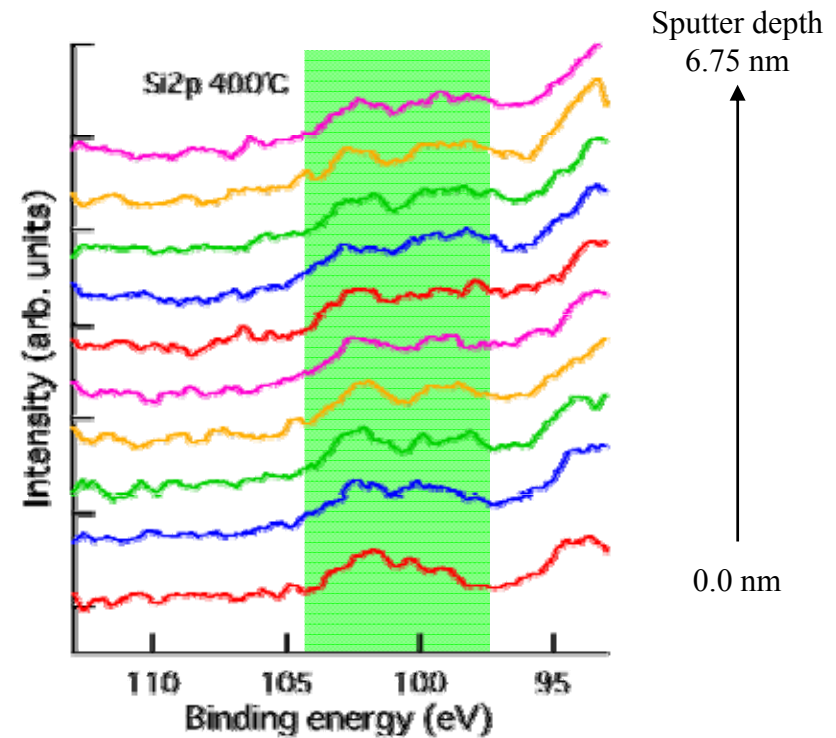
- ・ 金属 / 酸化物比から界面を見積もるのは注意が必要
(フィッティングの精度・妥当性も含めて要注意)
- ・ 急峻でない界面の場合、角度分解測定で界面を基準にすることは難しい。
 化合物の変質のリスクは避けられないが、Ar⁺照射と組み合わせたXPS測定で事前に深さ方向組成分布を得ることが望ましい。
- ・ 微量のTi (2.0 at.%程度) の状態分析が可能である。

SUS347中の微量SiのXPS分析

Ar⁺ エネルギー1.0 keV
スパッタレート: 1.15 m/min (SiO₂換算)

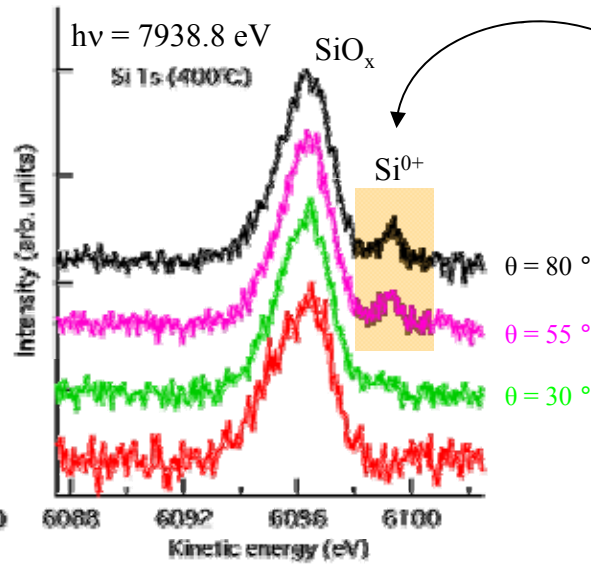
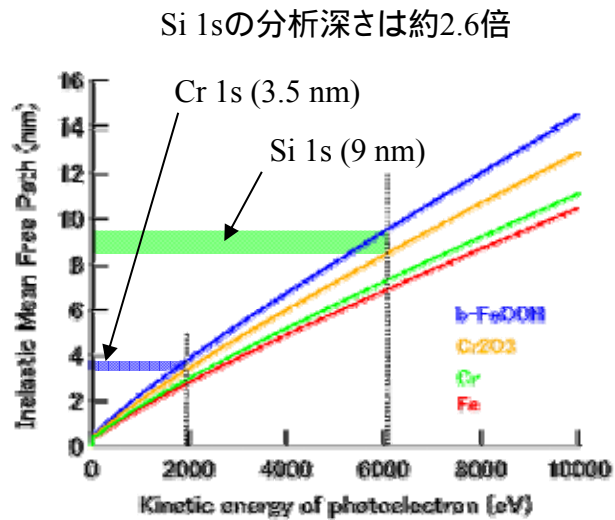
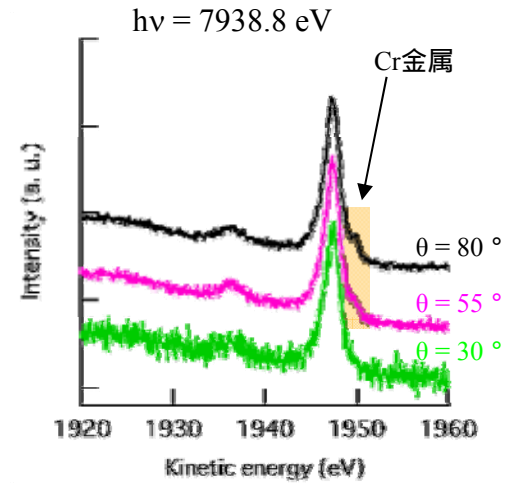
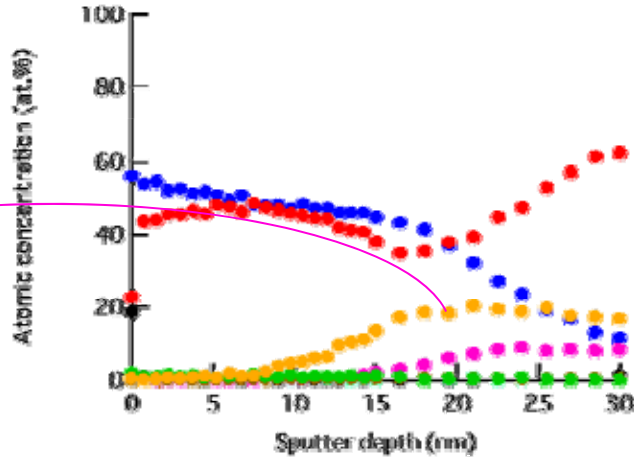
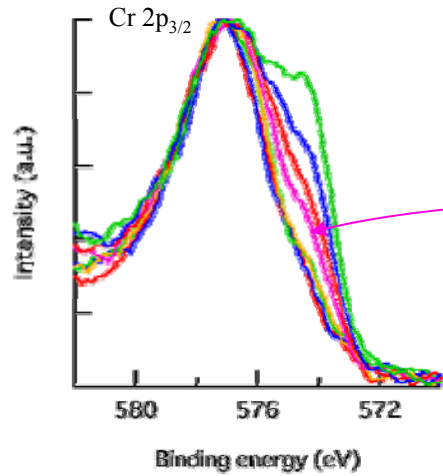


Fe主成分でSi微量の場合、
Fe 3sの裾に微弱なSi 2pが重なって分析が困難



HAXPESではSi 1sを放出させることが可能である。

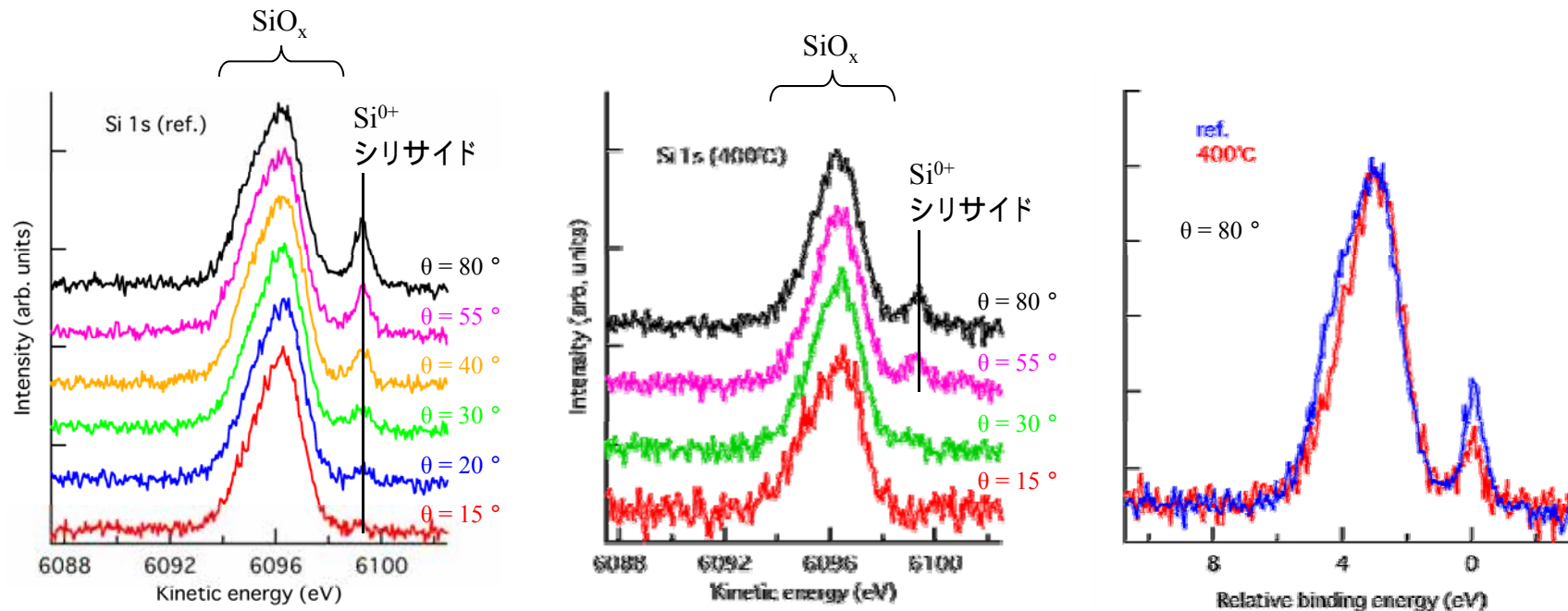
加熱処理SUS347の分析深さとSi 1s



Si⁰⁺が検出されるのは皮膜下層の基材領域と推定される。

HAXPESによるSUS347中のSi状態分析

$h\nu = 7938.8 \text{ eV}$



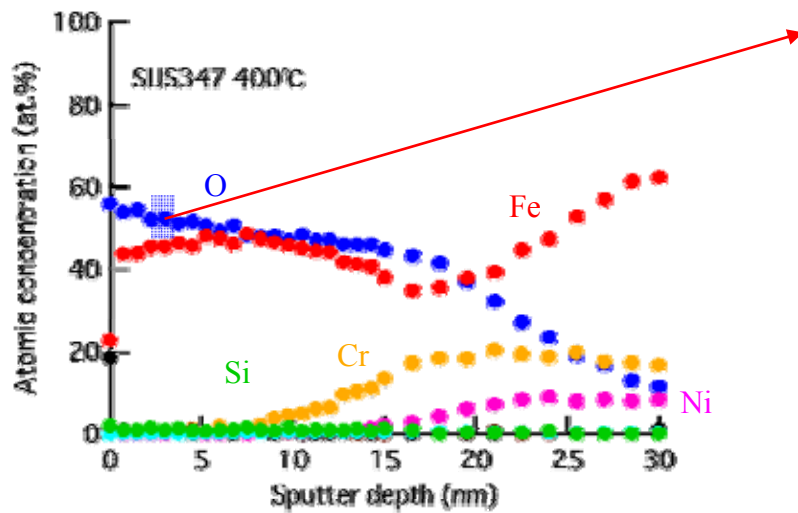
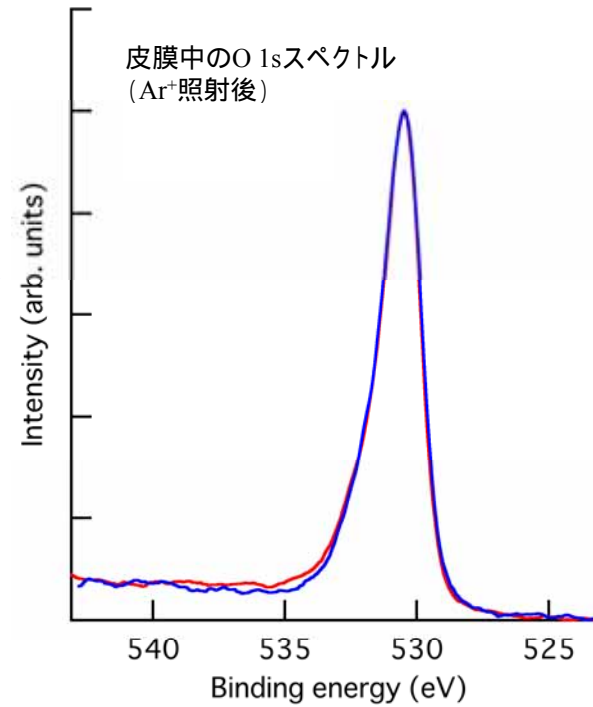
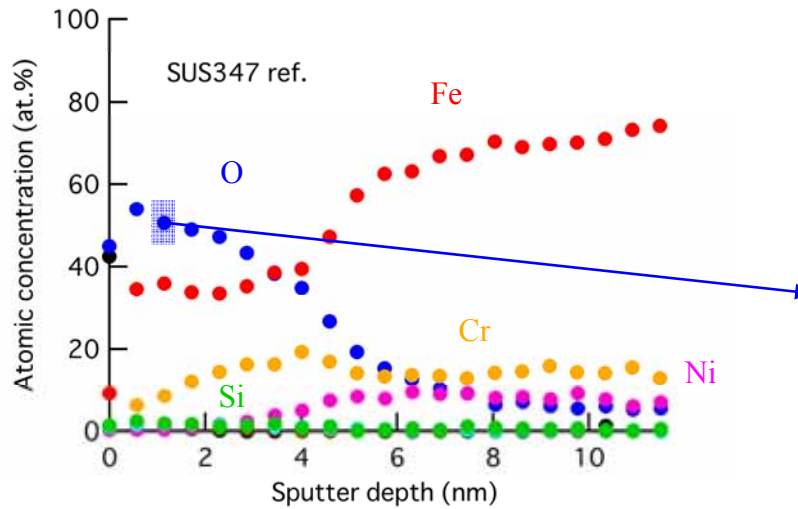
- ・ SiO_x のピーク形状が非対称である。
- ・ 未処理品・加熱品でやや形状が異なる。



複数のSiの状態が存在する。

通常のXPSでは見えなかった。

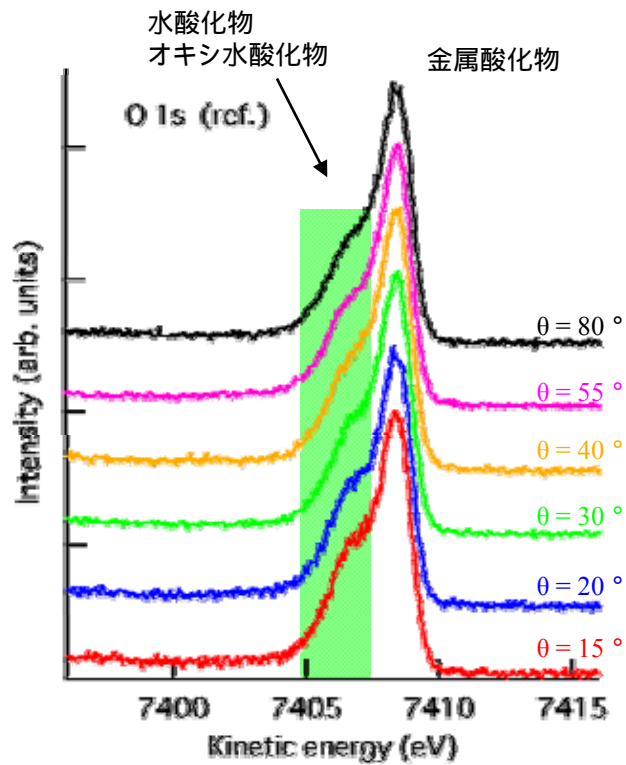
SUS347加熱処理前後のO 1sスペクトル(XPS)



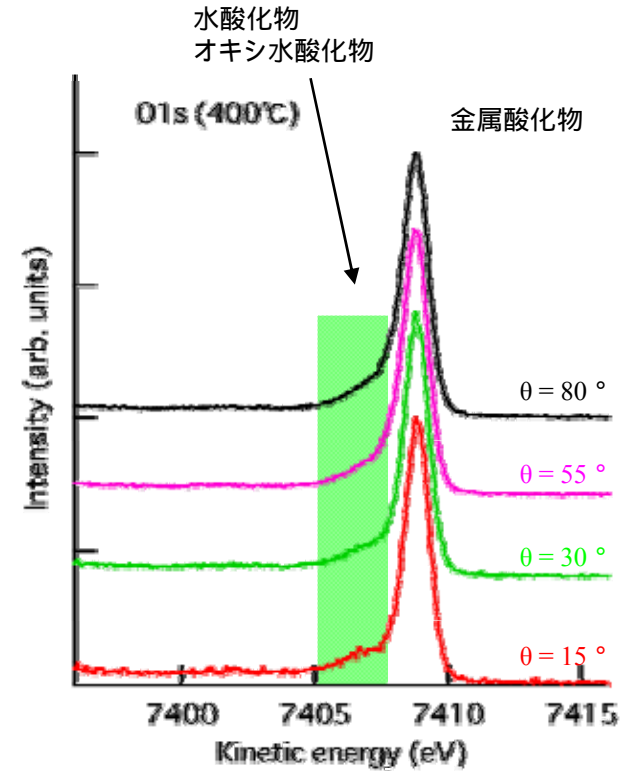
未処理・加熱処理で有意差は認められない

SUS347加熱処理前後のO 1sスペクトル(HAXPES)

$h\nu = 7938.8 \text{ eV}$



未処理品
水酸化物・オキシ水酸化物由来のピーク成分が明瞭



加熱処理品
水酸化物・オキシ水酸化物由来のピーク成分が微小で金属酸化物由来のピークが支配的

Ar⁺スパッタ後のO 1sには検出されなかったOの状態を確認できる。



まとめ：HAXPESによる添加・含有元素の分析

深部に分布する元素の状態に関して

軟X線光電子分光 + Ar⁺スパッタでは含有元素 (Ti, Oなど) の状態に変化を与えるリスクが高いが、HAXPESでは非破壊で分析出来る。

微量元素に関して

BL46XUの高輝度光源は微量元素 (Ti, Si, Nbなど) のHAXPES分析に対して十分対応できる。特にSUS中のSiの分析には有効である。

問題点

- ・ 分析深さの見積もり。
- ・ 元素組成比の算出。
 - 現状ではAr⁺スパッタを用いた軟X線光電子分光を併用。

金属材料の分析にHAXPESは極めて有効なツールであるが、従来通りのXPSを併用することでより多くの知見が得られる。