

## 2021/5/21 材料計測学5の作業内容

(1) 10:20-30にWebexに入ってください。

<https://iwate-univ.webex.com/iwate-univ/onstage/g.php?MTID=e521bdd05b981861722b93c8a9bb2d4ca>

議題: 材料計測学 第5回 2021年5月21日 10:15, 日本時間 (東京、GMT+09:00)

イベント番号: 165 820 8401 イベントパスワード: rpPJkC3uS92

(2) **出欠確認:** オンライン講義の中ほどで問題を出します。

時刻を決めて、WebClassから答えを入力してもらいます。

(3) 資料その2として、表面分析の解説資料をつけました。

(4) **課題:** AESとXPSの原理と応用例を1-2枚程度でまとめて、保存しておいてください。

次回の課題とまとめて、後日 WebClassから提出してもらいます。

今回の説明動画(14:51) : <https://youtu.be/TE15jLErQCg>

### 参考動画

(参1) <https://www.youtube.com/watch?v=7NkX-Fl5Qwc>

13:35 古いですが、よくまとまっています。

5:00頃 AFM, 9:50頃 EPMA, 11:20頃 XPS

(参2) <https://www.youtube.com/watch?v=joAdaPS2C-Q>

5:41 音声無しが残念ですが、

AES, XPS, EPMA, XRFの違いと応用例がgood。

(参3) [https://www.youtube.com/watch?v=ONW\\_7eHxpNU](https://www.youtube.com/watch?v=ONW_7eHxpNU)

15:21 古いですが、よくまとまっています。

Spring-8と応用例

# 材料計測学

①②③: 組織・構造 (光顕・電顕、回折、原子の観察)

④⑤⑥: 化学組成・結合状態 AES, XPS, SIMS

資料 吉原 J. Surface Analysis Vol.25 (2018) 122

表面分析入門 吉原・吉武 裳華房

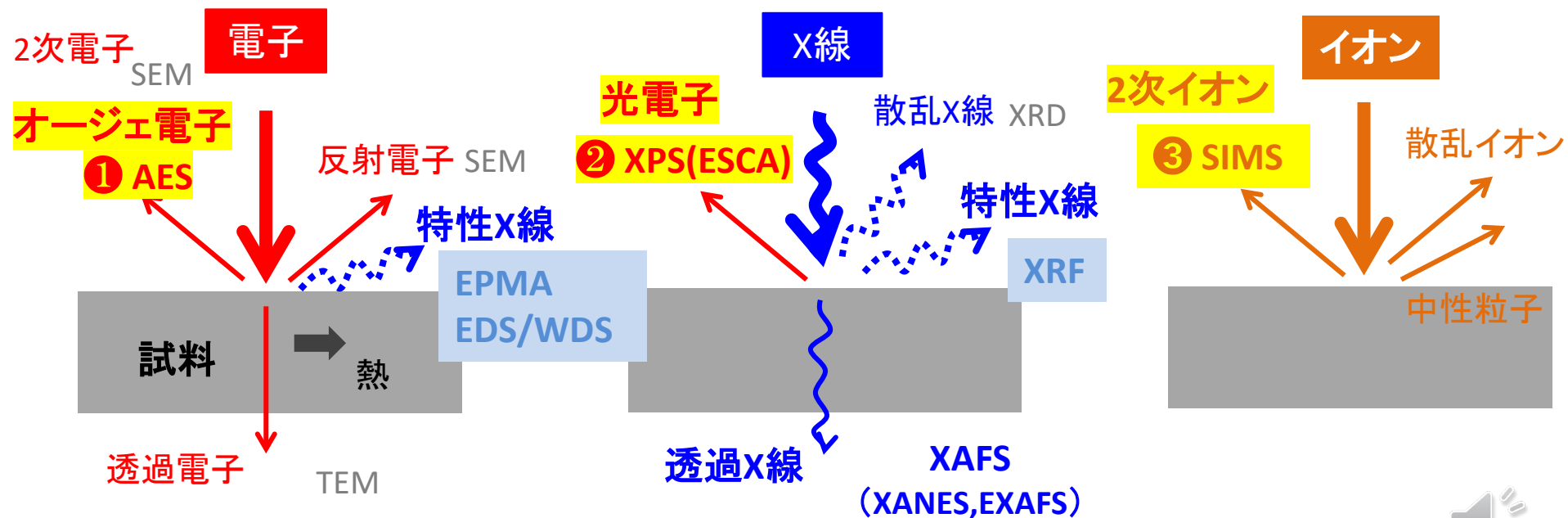
表面科学の基礎2 日本表面科学会 共立出版



動画5

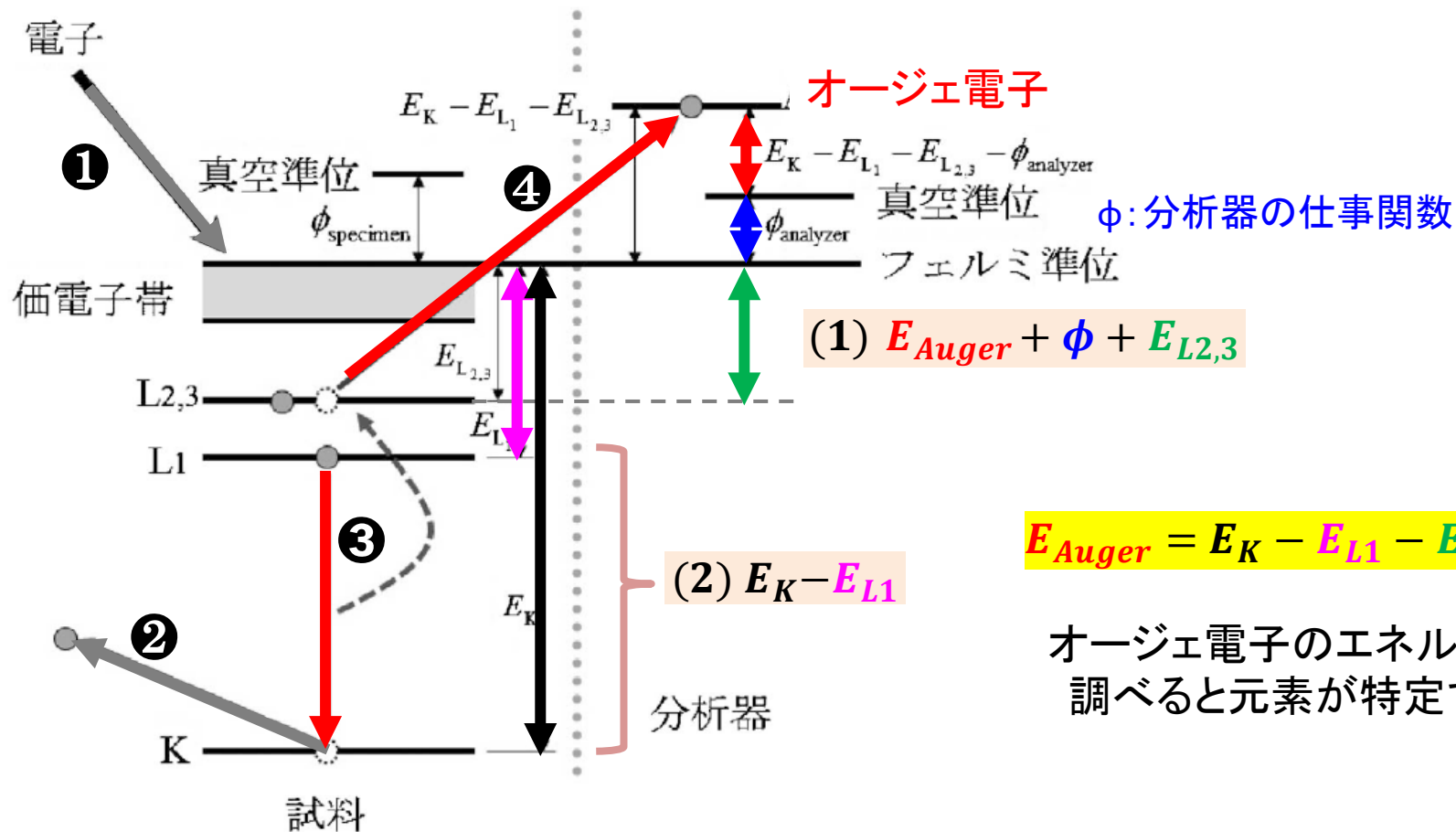
担当: マテリアル鎌田

## ●電子・X線と固体の相互作用



# ●オージェ電子分光法 Auger Electron Spectroscopy : AES

## 原理



$$E_{\text{Auger}} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi$$

オージェ電子のエネルギーを  
調べると元素が特定できる

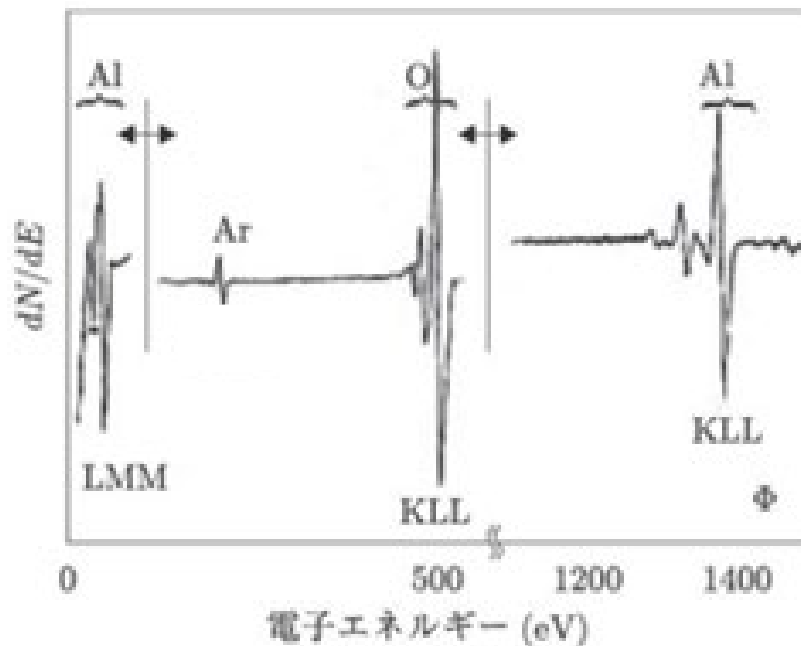
③のときのエネルギー放出・・・2通り

特性X線・・・EPMA, 今回: オージェ電子

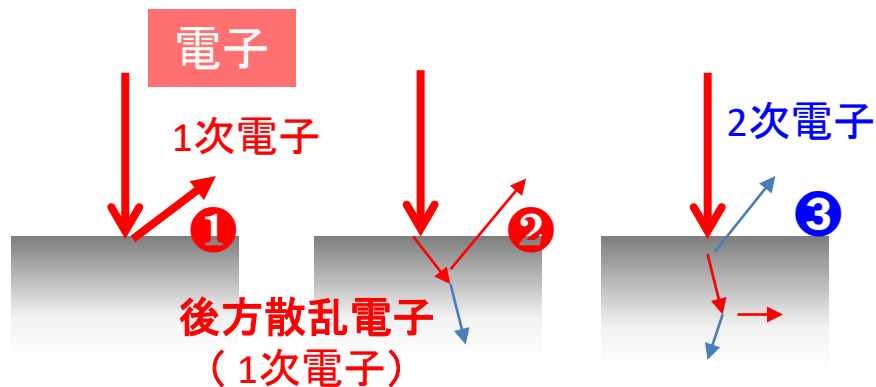


## (例) $\text{Al}_2\text{O}_3$ のオージェスペクトル

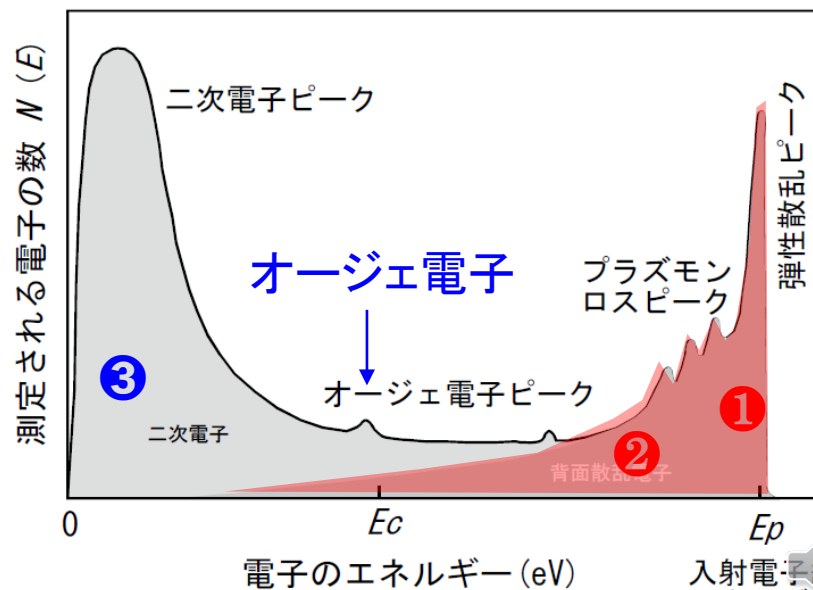
KLL...K殻とL殻の3つの準位が関与  
LMM...L殻とM殻の3つの準位が関与



## ● 表面から放出される電子



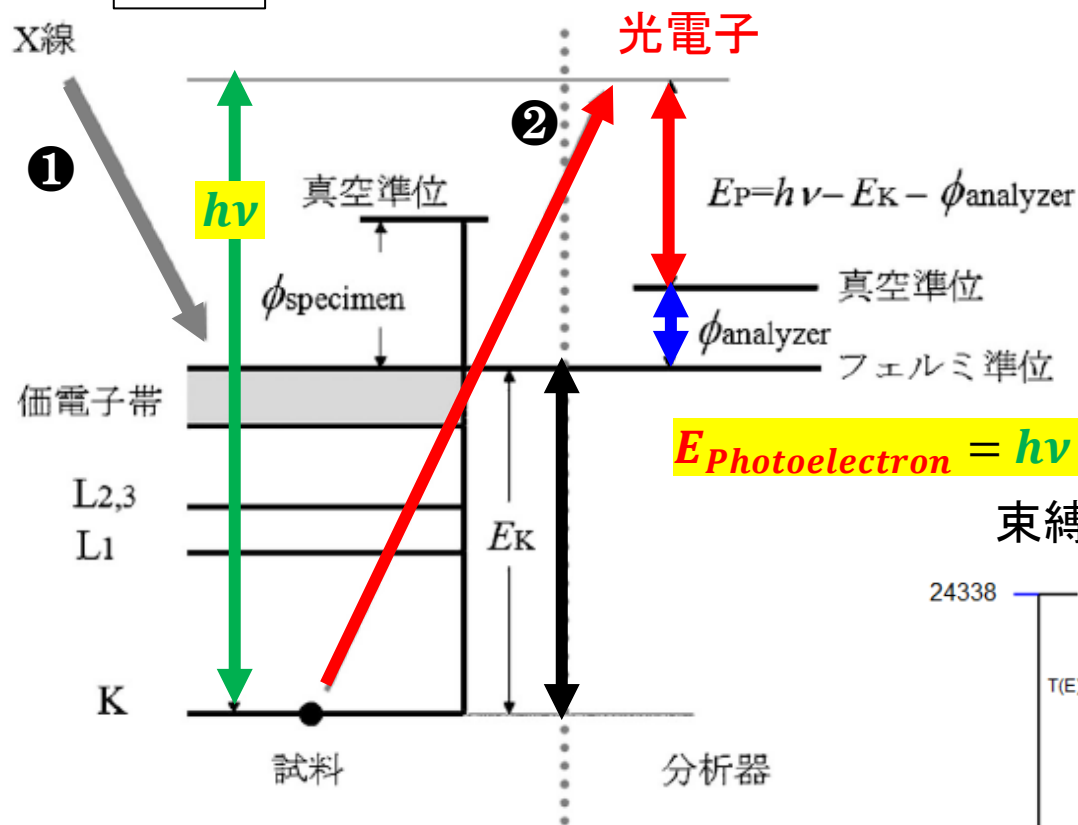
弾性散乱...向きが変わる。エネルギー: 同じ  
非弾性散乱...向きが変わり、エネルギー: 失



入射電子線の  
エネルギー

# ●X線光電子分光法 X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA)

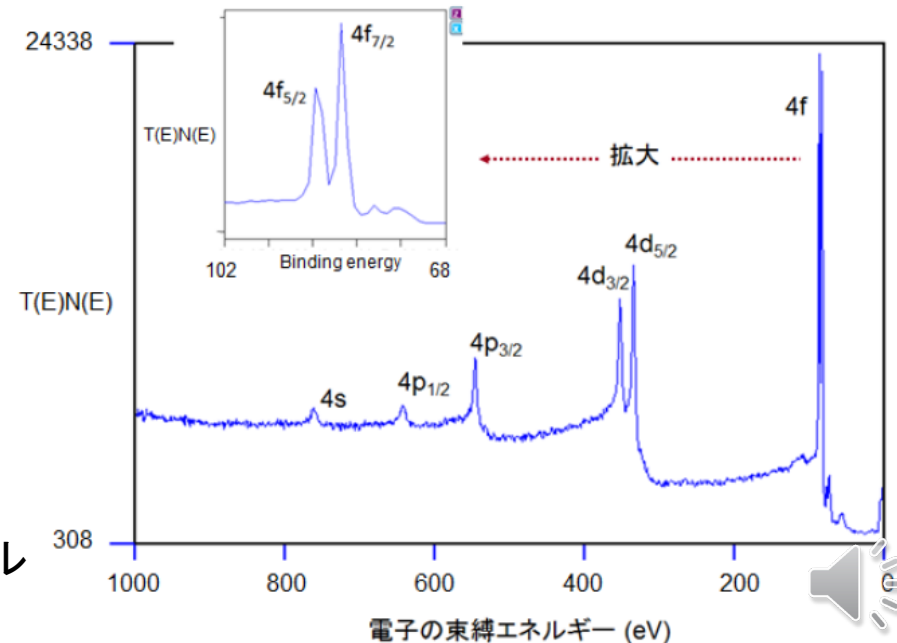
## 原理



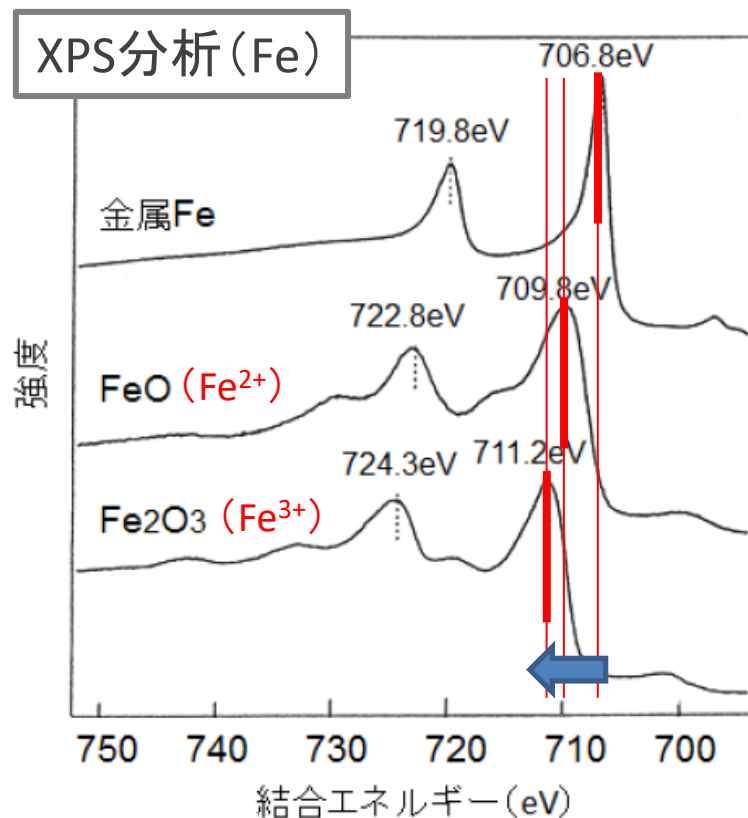
$$E_{\text{photoelectron}} = h\nu - E_K - \phi$$

束縛エネルギー・・・元素が特定できる

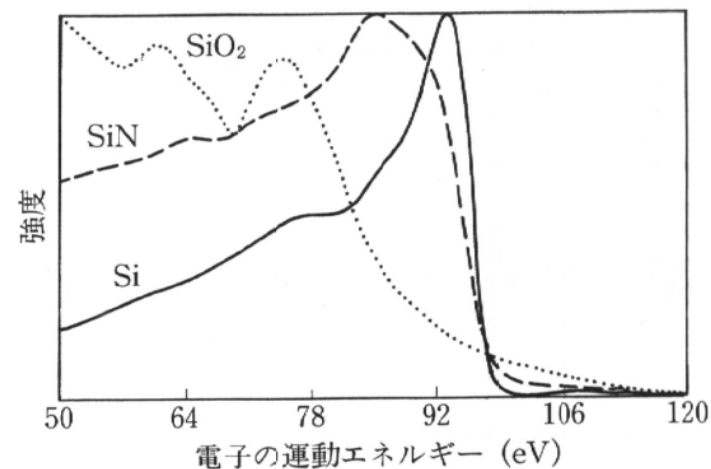
MgK $\alpha$ 線で励起した  
Auの光電子スペクトル



# ●化学状態の分析が可能



## AES分析(Si)



SiのLVVオージェピーク

3つの準位が関与 → 解釈がやや難

O・・・電気陰性度:大

- ・ 価電子・・・酸素側に移動
- ・ 内殻電子・・・強く原子核に束縛

→ Fe 結合エネルギー:大  
(化学シフト, chemical shifts)

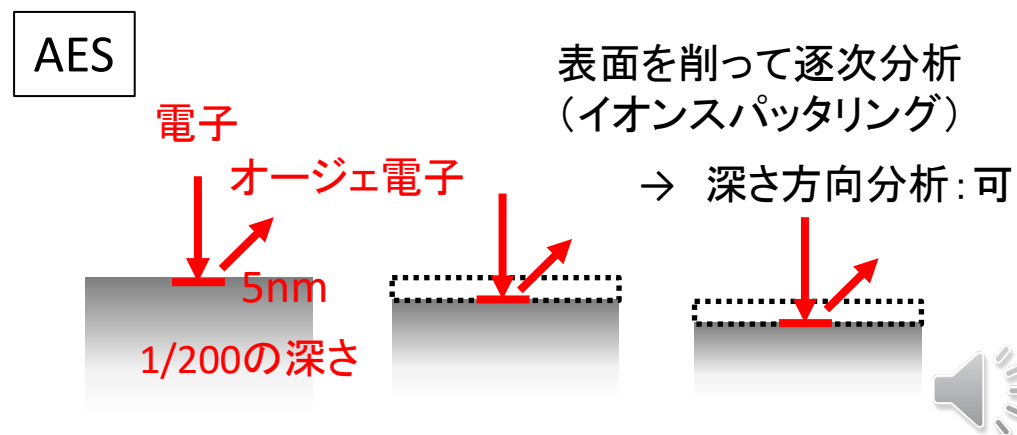
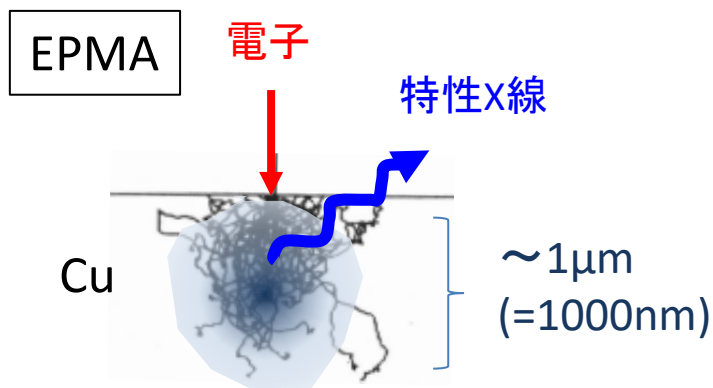
ピーク位置・形状  
・・・化学状態を反映



	EPMA	AES	XPS
用途	組成分析	組成・化学状態分析	
プローブ	電子	電子(数nm径)	X線(数 $\mu\text{m}$ 径)
像観察	2次電子像	2次電子像	CCDカメラ等
検出対象	特性X線	オージェ電子	光電子
領域: 深さ	～数 $\mu\text{m}$	～5nm	～5nm
エネルギー分解能	10eV程度	2eV程度	0.3eV程度
その他	局所評価: 可 チャージアップ	局所評価: 可 チャージアップ: 注	化学状態分析で優れ、 絶縁体: 可

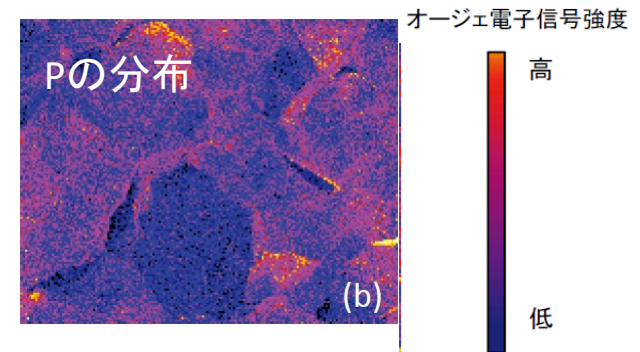
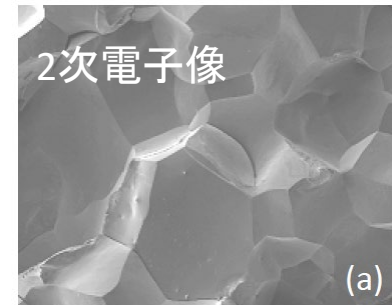
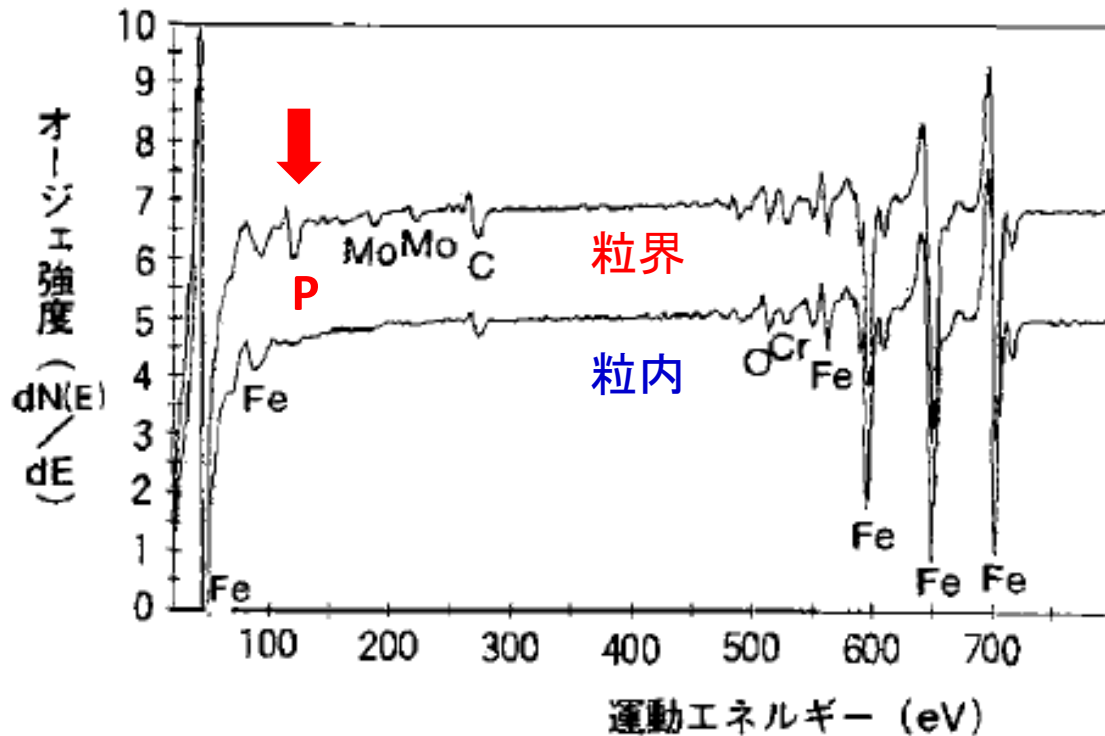
X線に比べて物質との相互作用が非常に強く、表面近傍から脱出

## 表面分析



## ●AES分析:例 偏析の評価

P(脆化元素)を含む鋼を超高真空中で破断して分析



**P偏析**(1原子層程度、他では難)が評価可能

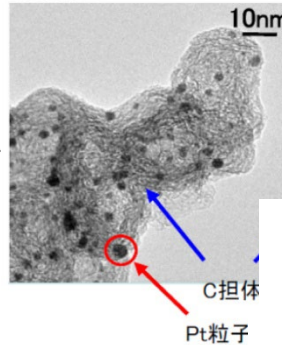
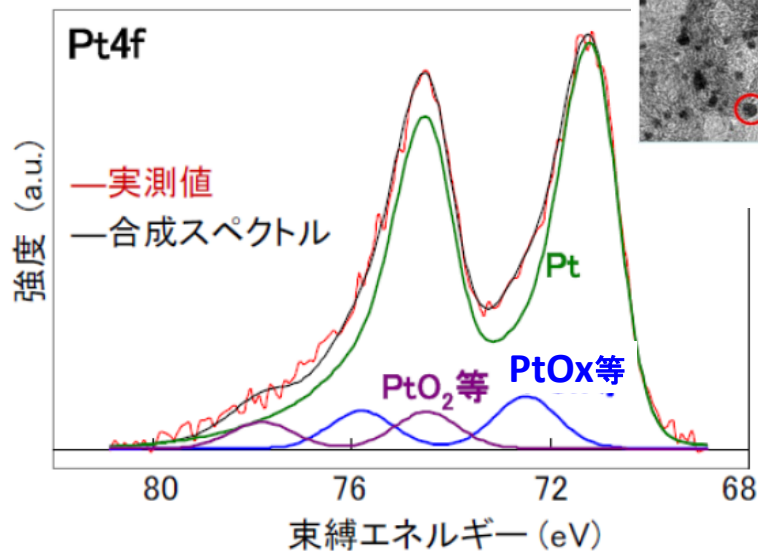
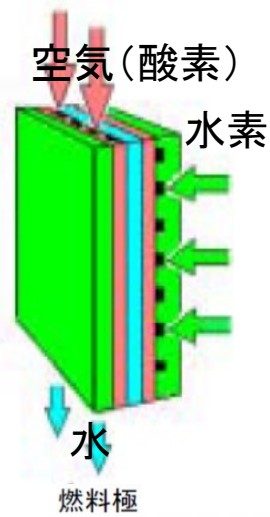
鋼中に添加した  
Pの粒界偏析のAES分析





# ●XPS分析1

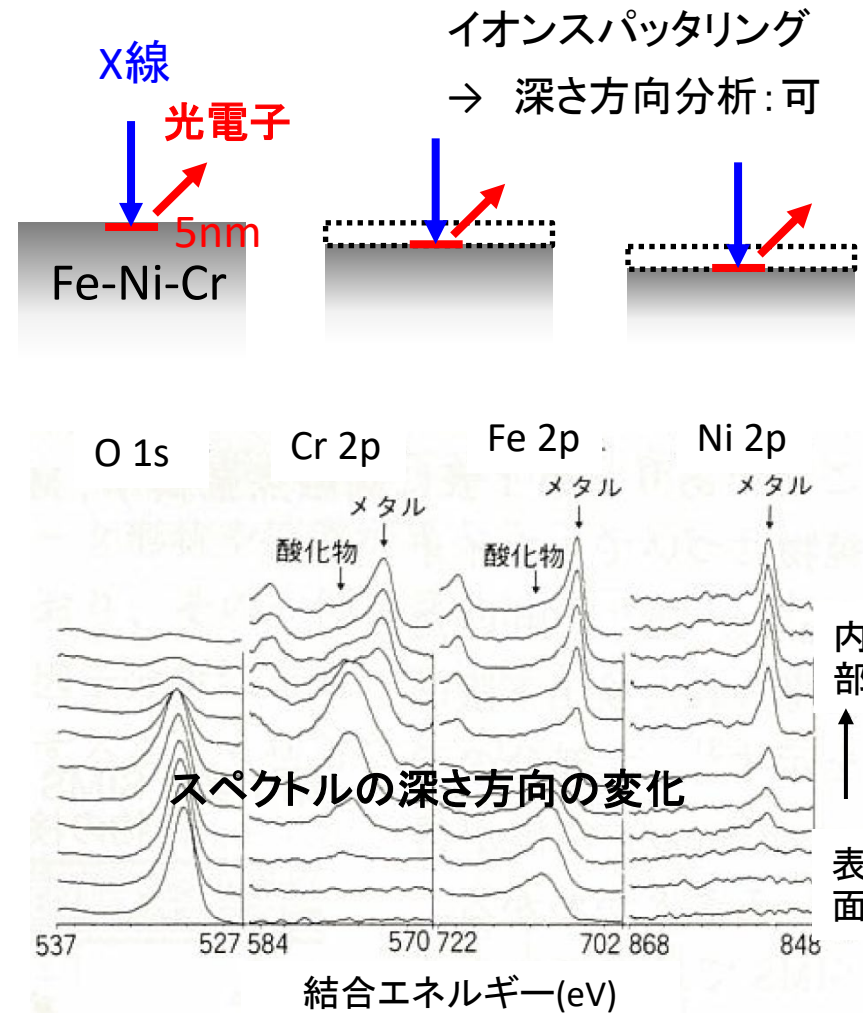
燃料電池の電極開発  
・・・次世代エネルギー源  
セパレータ/電極/電解質  
カーボン担体+Pt触媒



存在比 Pt : PtO<sub>x</sub> (x<2) : PtO<sub>2</sub> = 85.2 : 8.7 : 6.1

# ●XPS分析2

ステンレス鋼の酸化被膜の解析



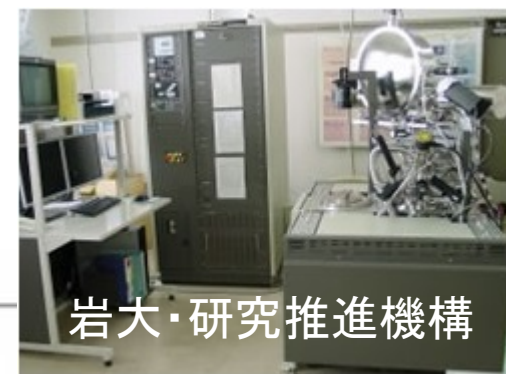
# ●二次イオン質量分析法

Secondary Ion Mass Spectroscopy : **SIMS**

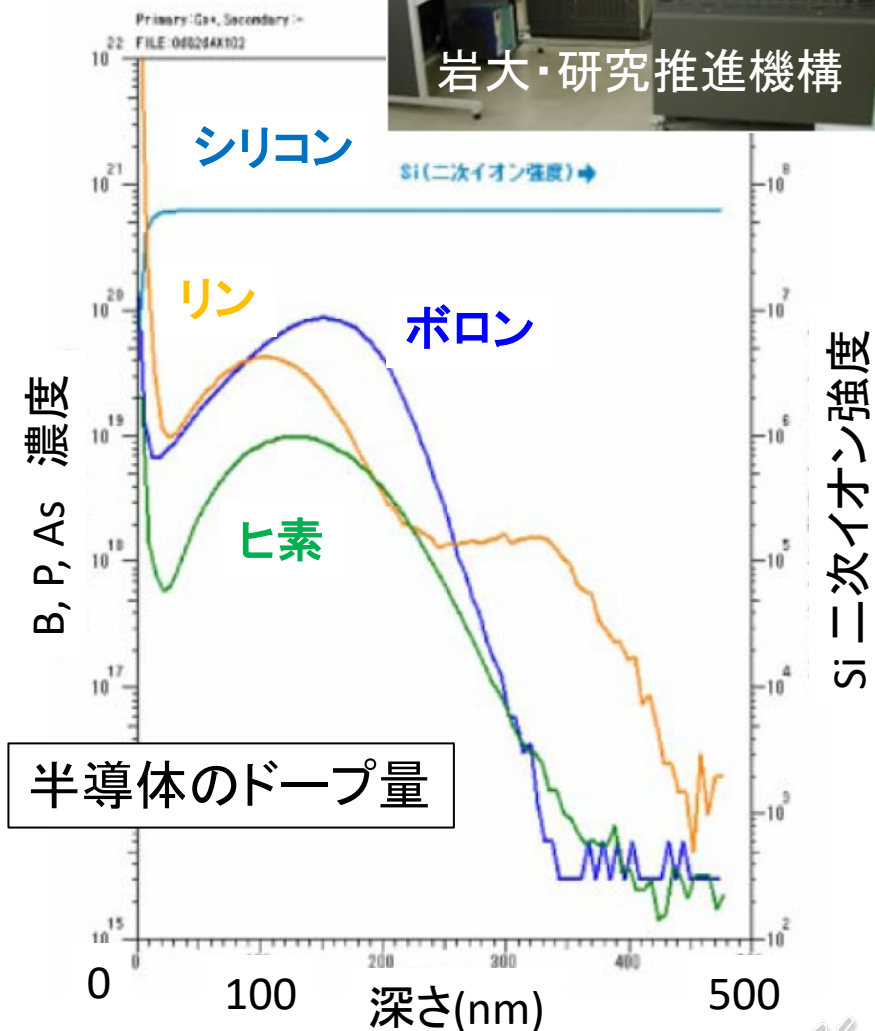
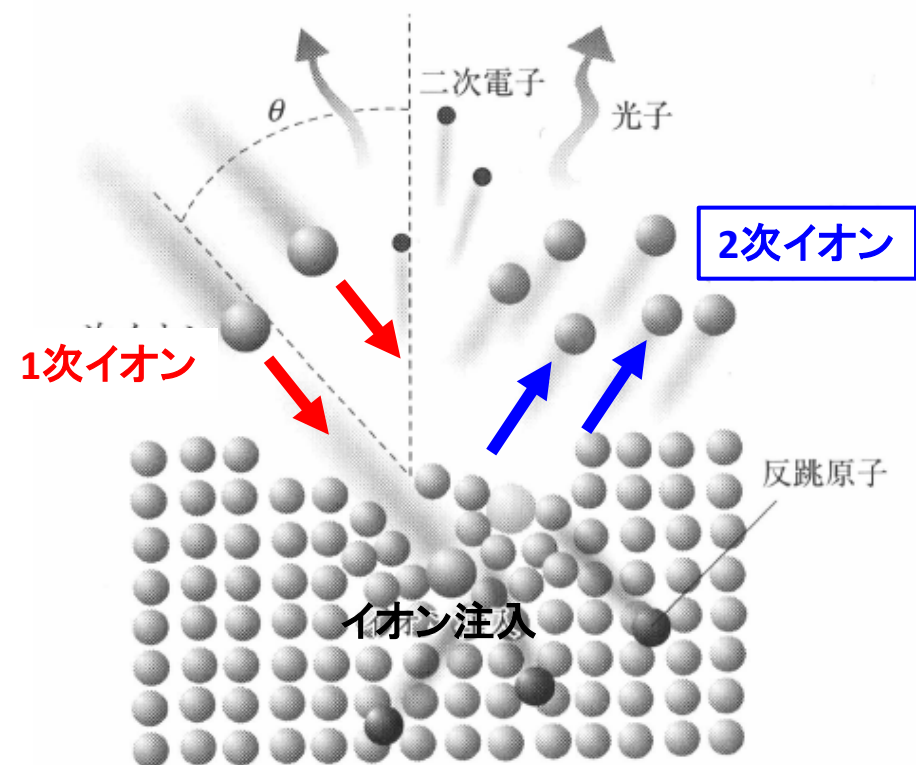
- ・高感度(ppb～ppm)

1ppm (100万分の1,  $10^{-6}$ ) = 0.0001%, 1ppb ( $10^{-9}$ )

- ・H, He 分析可 (AES, XPSでは不可)



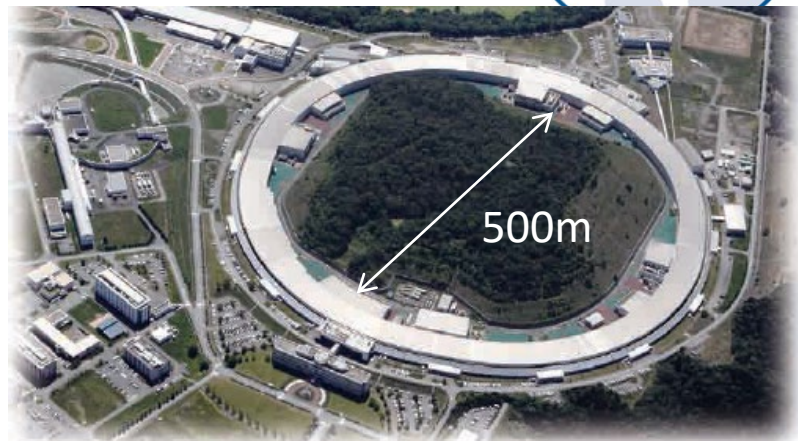
岩大・研究推進機構



# ●放射光(X線)

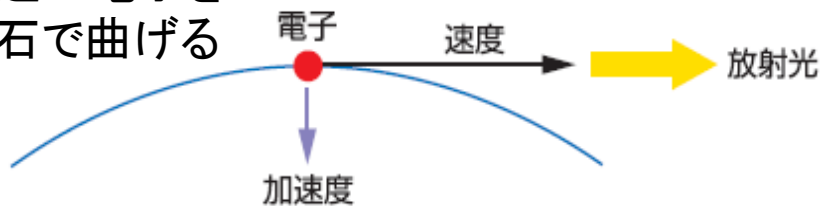
## Spring-8

Super Photon ring-8GeV



500m

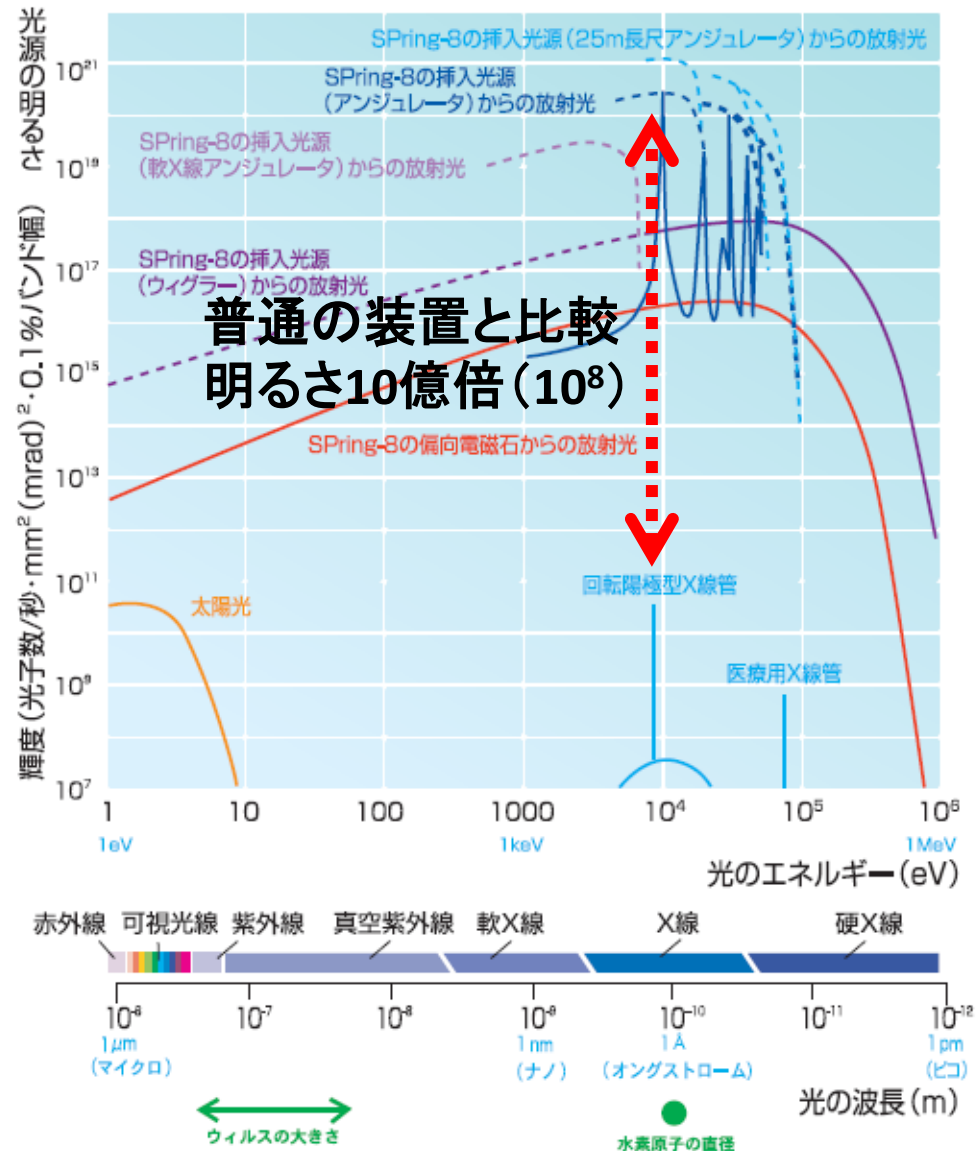
高速の電子を  
磁石で曲げる



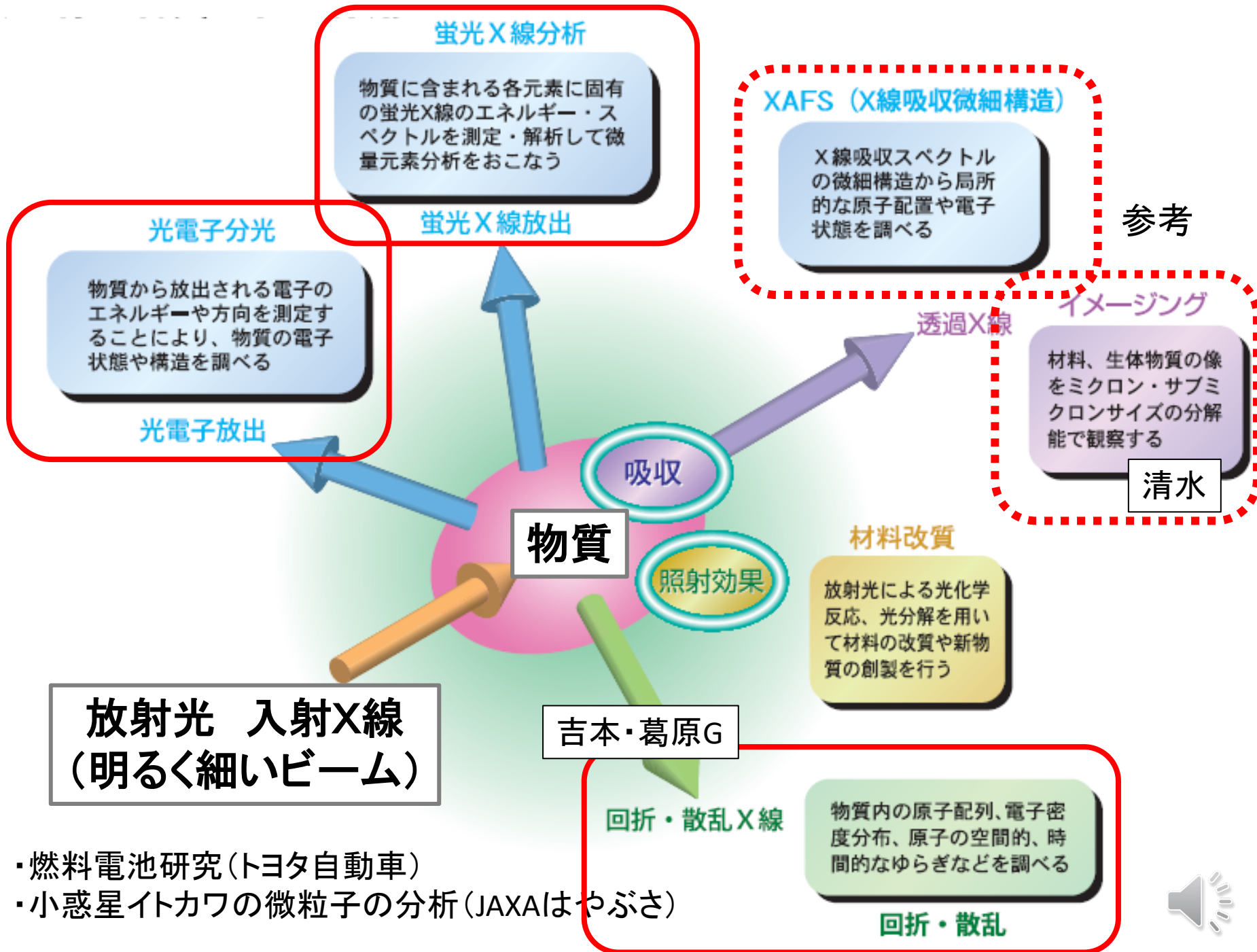
◎極めて明るく、細い

◎広い波長領域(X線～赤外線)

◎偏光、パルス光





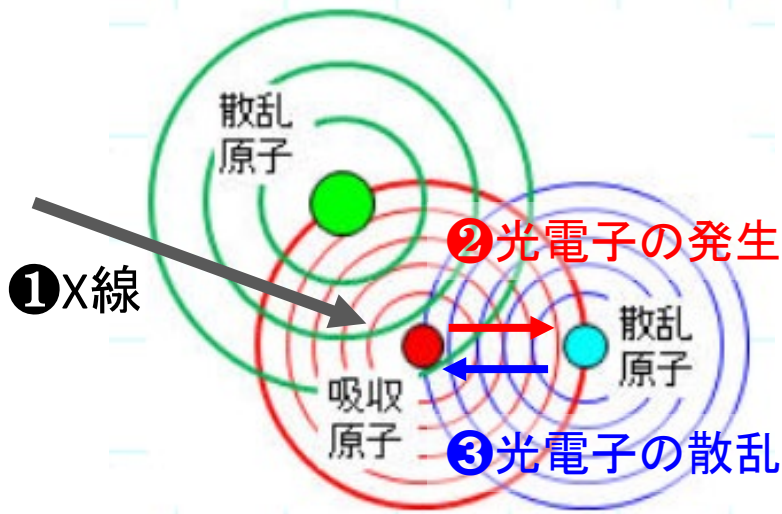


# (参考) X線吸収分光

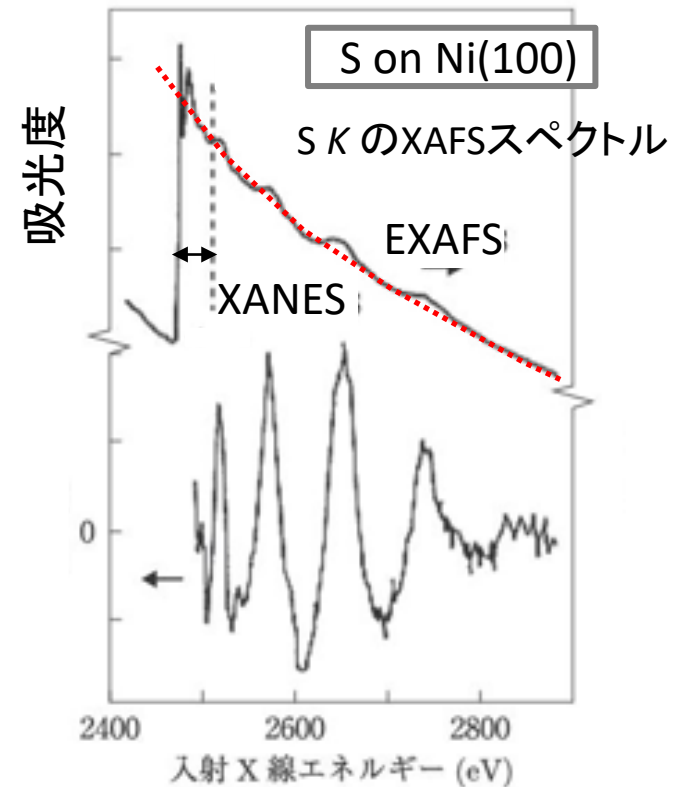
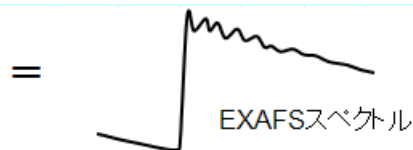
## XAFS(ザフス): X線吸収微細構造 X-ray Absorption Fine Structure

ザーネス  
イグザフス

- ・XANES: XA Near Edge Structure (X線吸収端近傍スペクトル)
- ・EXAFS: Extended XAFS (広域XAFS)



周囲の原子による散乱  
波の干渉による振動 → 周囲の様子がわかる



(例) S周りのNi原子の距離がわかる

# 鎌田・清水G 放射光X線による材料の3D/4D解析

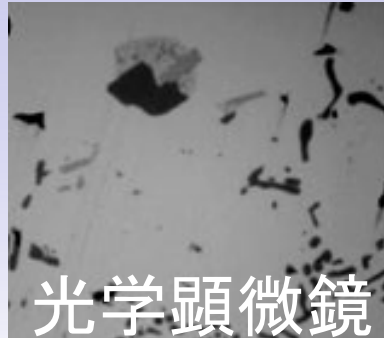
## 3D/4Dで材料研究はどう変わる？



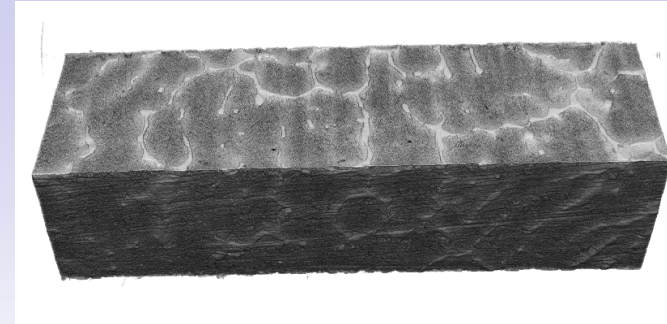
清水一行 助教

- ・物理学実験(2年前期)
- ・物理・材料理工学実験(3年前期)

### 2Dから3Dへ

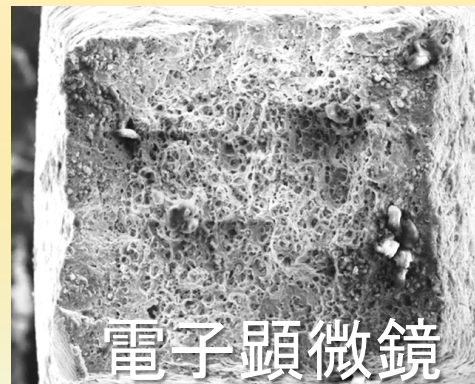


光学顕微鏡  
従来の材料観察

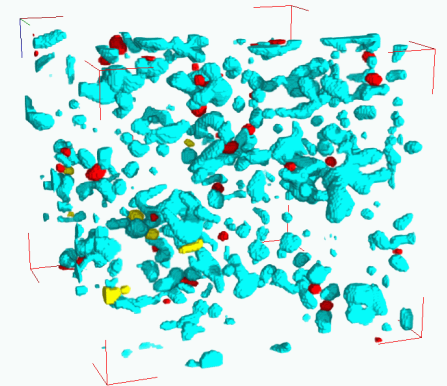


X線による非破壊3D観察

### 2Dから4Dへ



電子顕微鏡  
従来の破壊評価



X線による4D破壊評価



大型放射光施設  
SPring-8(兵庫県)

## ⑤: 化学組成・結合状態 AES, XPS, SIMS

表面分析法 原理？特徴？何ができるか？

(その他)

- 放射光
- XANES
- X線イメージング

次回

⑥: 発光分析、ガス分析

