

# 「分析の原理」

## 18 オージェ電子分光装置の原理と応用

### 【概要】

オージェ電子分光（AES）は、超高真空下で固体試料に電子線を照射し、発生するオージェ電子を分光することによって、固体試料表面の元素及びその化学的結合状態によるケミカルシフトを知ることができます。また、オージェ電子を得るために用いる電子線を細く収束させることにより、極表面を非常に高い空間分解能で分析が可能です。また、装置の構成は、走査電子顕微鏡（SEM）にオージェ電子分光器を追加したものですので、SEM 像によって、高精度な分析位置決めも可能です。

本編では、オージェ電子分光及び装置の原理、構成と特長を紹介し、応用例としてリチウムイオン電池正極材の Li、Mn などの分析例を示して、AES の原理と応用を解説致します。

### 1. 概要

オージェ電子分光法 AES（Auger electron spectroscopy）は、固体試料に集束電子線を照射し、オージェ遷移過程によって極表面から発生するオージェ電子の運動エネルギーやその相対強度を測定することにより、元素の定性・定量分析を行う表面分析手法である。実際のオージェ分析条件では、試料表面で  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  といった小さな領域に対して元素情報を取得することができ、バルク試料に対して最も高空間分解能で元素分析を行うことができる方法である。

### 2. 原理

オージェ電子の発生過程は、特性 X 線の発生過程と似ている。

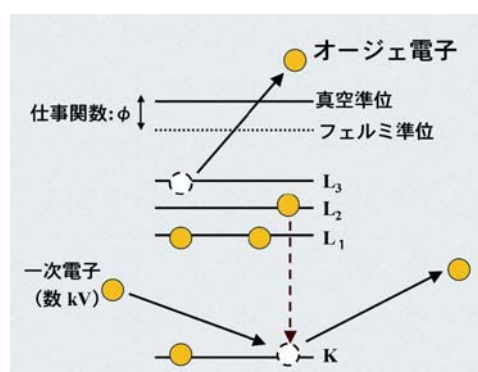


図1 オージェ電子放出過程

例えば、図1に示すように数 kV の運動エネルギーを持った電子（一次電子）が入射されると、K 準位の電子が飛び出して空孔ができ、原子が励起された状態になる。その原子は、エネルギー的に安定な状態へ戻ろうとして、その外殻にある L<sub>2</sub> 準位の電子が空孔に遷移し、遷移した準位間のエネルギー差が特性 X 線として放出されたり、またはその他の上の準位の電子を放出したりして、エネルギー的に緩和される。後者をオージェ電子と呼び、遷移に関与した準位の名前をつ

けて、 $KL_2L_3$  オージェ電子とも呼ばれる。この時の  $KL_2L_3$  オージェ電子の運動エネルギー  $E_A$  は、 $L_2$  と  $K$  準位のエネルギーの差により  $L_3$  準位の電子を放出していることから、次式で示される。

$$E_A = E_K - E_{L_2} - E_{L_3} - \phi$$

ここで、 $E_K$ 、 $E_{L_2}$ 、 $E_{L_3}$  は、 $K$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  準位の束縛エネルギー、 $\phi$  は試料の仕事関数である。束縛エネルギーは元素によって固有であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。

AES では、 $H$ 、 $He$  からはオージェ電子が発生しないが、それ以上の原子番号である  $Li$  から  $U$  までを検出・測定することができる。特に軽元素では特性  $X$  線に比べてオージェ電子の発生確率が高く、高感度で検出することが可能である。例えば特性  $X$  線を検出・分析する EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) を使って  $Be$  や  $B$  など検出しにくい場合でも、容易に検出することができる。また、分析する上で約  $3000 \text{ eV}$  までを測定すれば全元素を検出することが可能であり、このエネルギー範囲の電子が固体中でエネルギーを失わずに動ける距離 (平均自由行程) は、図 2 に示すように数  $\text{nm}$  程度と非常に短い。よって、表面付近の原子から発生したオージェ電子のみがエネルギーを失うことなく表面から飛び出すことができ検出される。それが AES は表面分析手法とされている理由である。

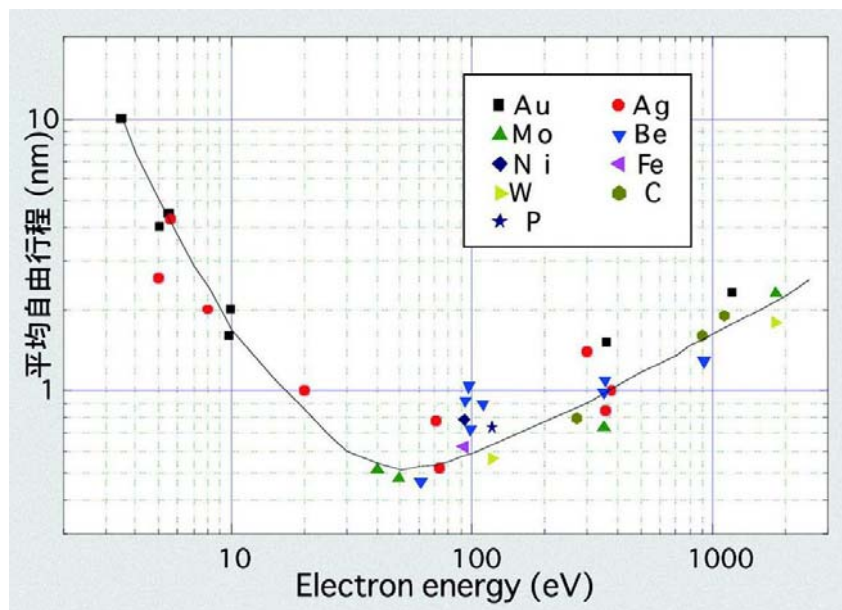


図 2 電子の運動エネルギーと平均自由行程

### 3. 装置構成・特徴

現在市販されている AES 装置は、図 3 に示すように試料表面を二次元走査して情報を得る機能を有した走査オージェ電子顕微鏡 SAM (Scanning Auger Microscope) が主流であり、走査電子顕微鏡の機能に加え、試料から発生した電子の運動エネルギーを測定する電子分光器、イオンエッチング用のイオン銃と  $10^{-8} \text{ Pa}$  の超高真空中に保持された分析室で構成されている。

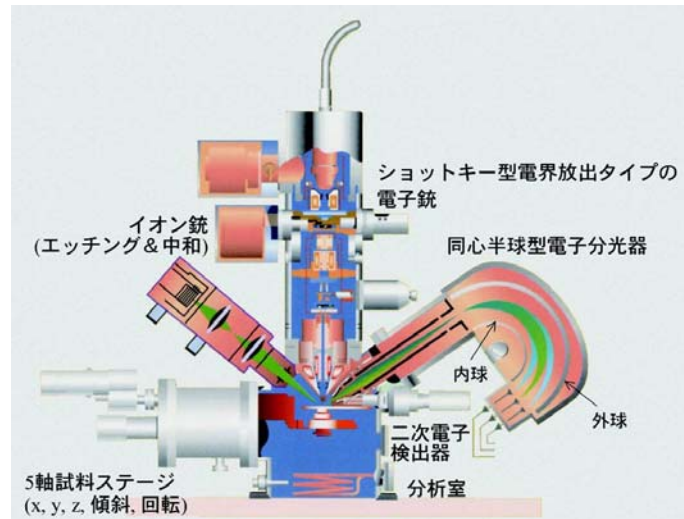


図3 オージェ電子分光装置の基本構成

現在市販されている AES 装置で使用されている電子銃、電子分光器、イオン銃の特徴・用途について、以下に紹介する。

電子銃は、W や LaB<sub>6</sub> を用いた熱電子放出タイプと ZrO/W のショットキー型電界放出タイプがある。現在は、ショットキー型電界放出タイプが主流となっており、実際のオージェ分析条件である 1 nA においても、10 nm 以下のビーム径で分析することができる。

電子分光器は、円筒鏡型分光器 CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) と同心半球型分光器 CHA (Concentric Hemispherical Analyzer) の 2 種類がある。CMA は電子銃を中心軸において半径の異なる 2 つの円筒を同軸に配置した構成で、試料分析面が分光器と正対している条件では、試料表面の凹凸により分光器の影になる影響が小さくなるように、設計されている。一方、CHA は半径の異なる 2 つの半球を重ねた構造で、スペクトル測定時のエネルギー分解能が可変であり、元素の検出を目的とした高感度条件から化学状態分析に必要な高エネルギー分解能条件まで任意に使い分けることができる特長を有している。一般に AES 装置では、エネルギー分解能が 0.05 ~ 0.6 % の範囲で使われることが多いが、図 4 に示すように、0.1 % 以下の高エネルギー分解能を用いると、鋭いピークが得られ化学結合状態に応じてピーク形状・位置の異なったスペクトルが得られる。これらの違いを利用して、AES による化学状態分析が可能となる。

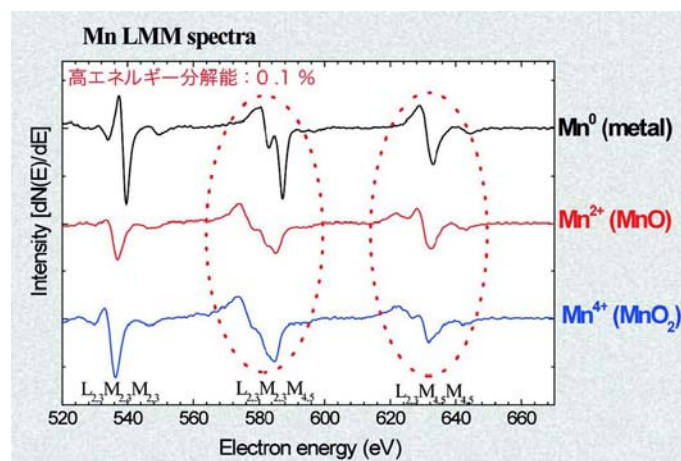


図4 金属マンガン、及びマンガン酸化物の標準スペクトル

イオン銃は、熱電子衝撃型のものが広く使われ、イオン種に Ar などの希ガスを用いる。AES は、試料表面から数 nm といった非常に浅い領域から発生した電子を検出しているため、わずかでも汚染物によって表面が覆われてしまうと、本来の試料の情報が検出されない場合がある。このような汚染物を除去するためにイオン銃が用いられる。さらには、このイオン銃を用いて、イオンエッチングとスペクトル測定を交互に繰り返すことで、試料の深さ方向の元素分布を調べる（深さ方向分析）ことができる。また、最近では絶縁物の試料に対して、数 10 eV の低速イオンを照射して、電子線照射によって試料表面に生じた負の帯電を中和する目的にも利用されている。

#### 4. リチウムイオン電池正極材の AES 分析例

Li は EDS や WDS では検出できないために、リチウムイオン電池の分析に AES が用いられ始めている。そこで、Li を含む元素の面内分布や化学結合状態を調べるために AES を用いて分析した例を示す。図 5 に、オリビン型のリチウムイオン電池正極材の断面に対して、粒子上（分析点 1）と溶媒上（分析点 2）について分析したオージェスペクトルを示す。これより、粒子上からはオリビン型リン酸鉄リチウムの構成元素である Li、O、P と Fe が検出されている。また、溶媒上からはフッ素有機物の構成元素である C、O と F が検出されている。

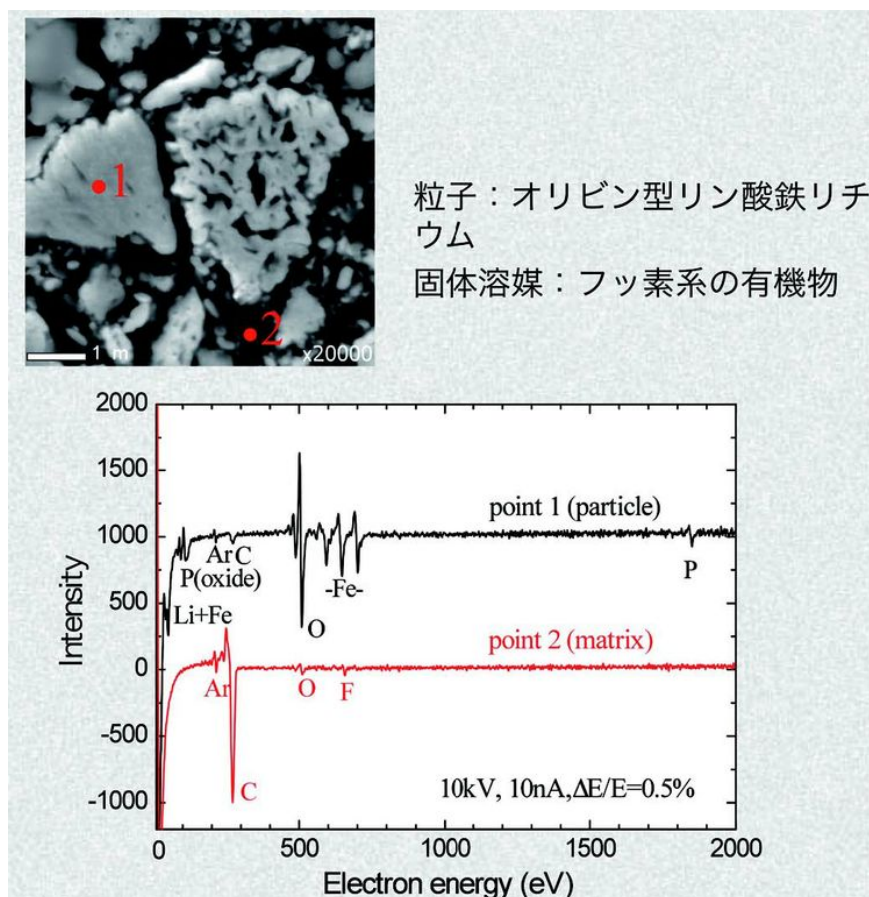


図 5 リチウムイオン電池正極材断面のオージェスペクトル

また、図 6 に図 5 と同じ断面における Li、C、F と Fe の面分析結果を示す。このように、微小領域においても高い空間分解能で Li を含む元素の面内分布情報を得ることができる。

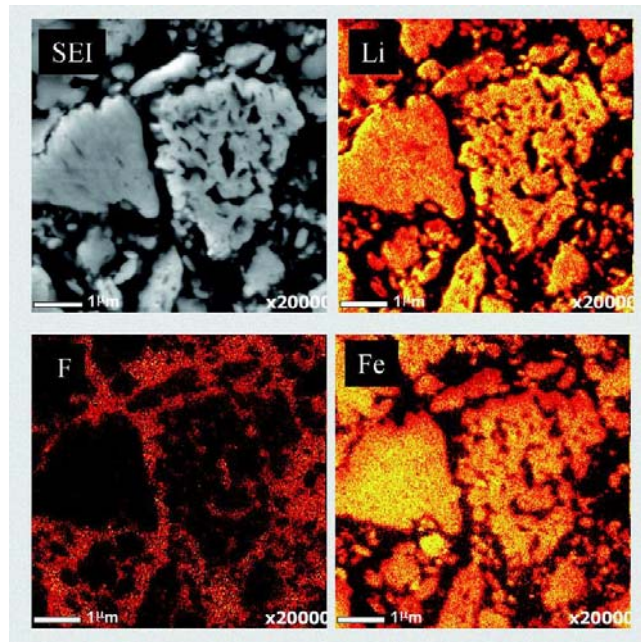


図 6 面分析結果

次に、粒径が数  $\mu\text{m}$  程度のマンガン酸化物系の活物質粉末に対して、0.1%の高エネルギー分解能を用いて化学状態別深さ方向分析を行った結果を図 7 に示す。これより、粒子内部にも Li が含有されており、Mn の化学状態は 2 価の方が多く存在していることがわかる。

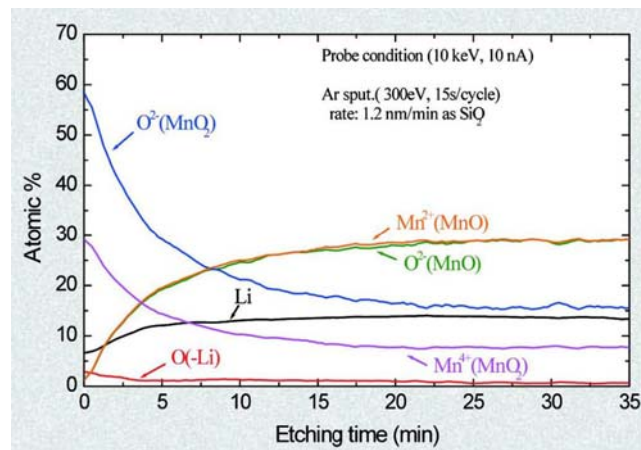


図 7 マンガン酸化物系物質の深さ方向分析結果

## 5. まとめ

本稿では、AES の基本原理から、身近なリチウムイオン電池を用いた分析事例について紹介した。AES は、微小領域における面分析、深さ方向分析、化学状態分析や絶縁物試料の分析など、幅広い分野で用いられている。

田中 章泰  
(日本電子(株))