

討46

放射光 X 線 分 析

東京大学 工学部 工業科学科

合志 陽一

1. 緒言

高速の電子に加速度が作用すると、電磁波が放出されることは良く知られている。この場合、電子の持つエネルギーが極めて高くなると、放出される電磁波の性質が特異なものとなる。この現象がシンクロトロン軌道放射 (Synchrotron Orbital Radiation, SR または SOR と略す) である。SRは加速器におけるエネルギー損失の問題として注目され、Schwinger(1949)により、高速 (光速に近い。電子の場合 10^2MeV 以上で顕著になる) の荷電粒子からの電磁波放出の機構として解明されてから、すでに30年以上になる。最近、高真空技術と磁性材料の発達及び加速器技術の進歩により、安定なSR光を発生させることが容易になり、様々の分野に応用されるようになり出した¹⁾。ここではX線分析、特に蛍光X線分析について述べる。

2. SR光の特徴

SR光は一般のX線光源と比較し、いくつかの特徴を持つ。X線分析の立場から見て有効と考えられる特性をTable 1に示す。X線強度の高いことは信号強度の増大に有効である。連続スペクトルである為、任意の波長^もえらび目的元素を選択的に励起出来る。この点は

S/Nの向上につながる。SR光がほぼ平行なビームであることは局所分析に有効である。さらに偏光している為、散乱を低下させることも可能であり、S/Nに寄与する。

Table 1 Comparison of Conventional and SR X-ray Sources

	Conventional (Tube)	SR
Intensity	Low	High ($>10^3$)
Spectral distribution	Fixed Polychromatic	Continuous Tunable with monochromator
Spatial distribution	Divergent	Parallel
Polarization	None	High

3. SR光によるX線分析

SR光によるX線分析は、多種多様である。特に、X線吸収スペクトル、X線光電子スペクトルを考慮すると、限られた時間とスペースでは紹介は難しい。ここでは微量分析の立場で紹介する。なお現在のところ、鉄鋼分析に直接応用した例はほとんどない。しかし、SR光によるX線分析は、その本質から見て、金属材料、鉄鋼材料への応用は充分に可能性があると考えられる。

3. 1 バルク分析

バルク試料への応用は、主に高いX線強度を利用する微量分析が中心である。通常のX線管による結果とSR光の単色化による励起、ワイドバンド励起及び白色 (連続光) 励起についての比較をFig.1に示す。マトリックスはキレート樹脂で、20ppm のZn, Mn, Caを対象としている。この結果から、検出下限は

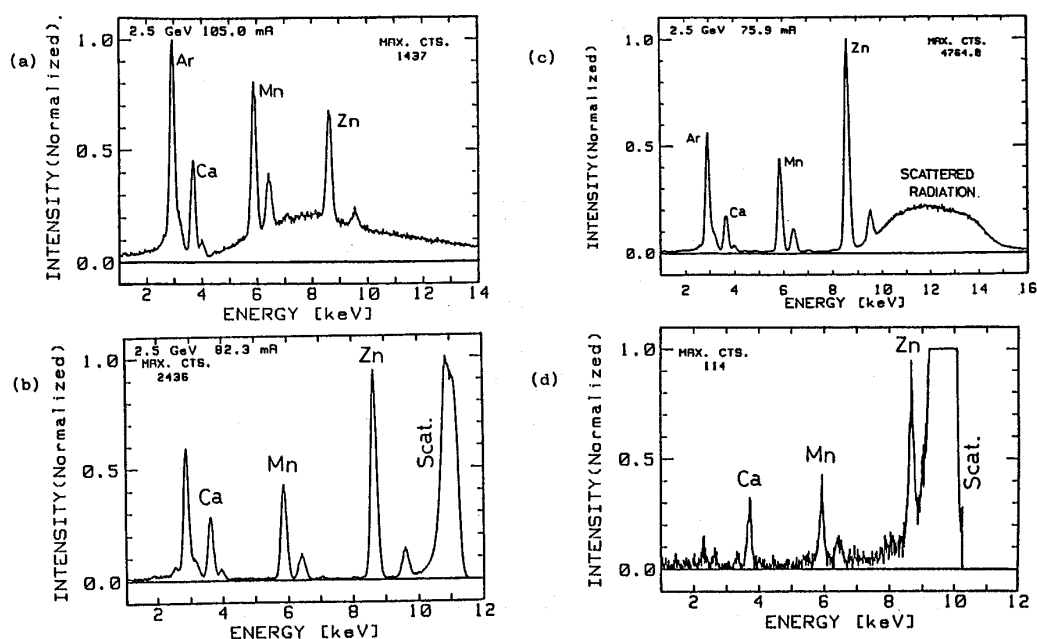


Fig.1 Fluorescence spectra from the metal absorbed chelate resin beads excited with : (a) the SR continuum
(b) the crystal monochromator
(c) the reflection/transmission mirror combination
(d) the conventional secondary target EDXRF

Table 2. Comparison of the minimum detection limits for different excitation methods

Excitation mode	MDL in relative conc.			Irradiation area	MDL in absolute amount Zn
	Zn	Mn	Ca		
Continuum	550 ppb	410 ppb	440 ppb	$3.5 \times 10^{-3} \times 2$ mm	0.13 pg
Monochromatic (crystal)	60	70	200	1.1	4.7
Reflection/ transmission(soap)	100	140	470	4.2×10^{-3}	0.03
Conventional EDXRF	1.9 ppm	2.0 ppm	8.8 ppm	3×10^{-2} cm	40 ng

Table 2のようになり、その改善は著しい。なお以上の結果は、エネルギー分散方式によっている。将来、さらに強力なSR光源（現在の 10^3 程度）が実現すると、波長分散方式も極めて有効な方式となろう。SR光源は連続な波長分布を持ち、1nm以上の領域でも十分な強度を持つ。したがって、軽元素の分析には極めて有利である。例えばシリコン上の酸素の分析では酸化層として $0.1\text{\AA}$ 程度の厚さまで、蛍光X線法で可能であり、EPMAと比較すると40倍以上良い検出下限が得られている。

3. 2 全反射分析

X線を反射させるのは困難であるが（ブラック反射を除く）平滑な面に平行に近い角度で入射させた場合は、全反射を起こす。この条件を利用すると、新しい分析が可能になる。極微量の試料を分析する場合、試料を保持する下地からの散乱やブランクが問題となる。極めて平滑な支持台（シリコンウェハーまたはオプティカルフラット等）上に試料をおき、全反射条件下で励起すると、散乱の影響なく試料のX線スペクトルを測定することができ、pgあるいはそれ以下の分析も可能である。全反射X線分析でさらに興味深いのは、深さ方向の非破壊分析である。Fig.2にその原理を示す。全反射臨界角付近では、励起X線はある程度物質内に侵入する。その深さは入射角により変化する。したがって、蛍光X線の角度依存性を解析すれば、分析対象元素の深さ方向の分布を求めることができる。この他、臨界角付近で測定するとバルクの分析としてもS/Nの改善ができる。

3. 3 選択励起による状態分析

励起X線の波長を吸収端付近で走査すると、発生する蛍光X線は吸収端の化学シフトを反映した強度変化を示す。これにより、酸化状態別の定量分析が可能になる。 10^1 ppmレベルの分析元素を非破壊で状態別に定量できる。特に高真空を要しないことと非破壊測定であることが、優れた特徴である。

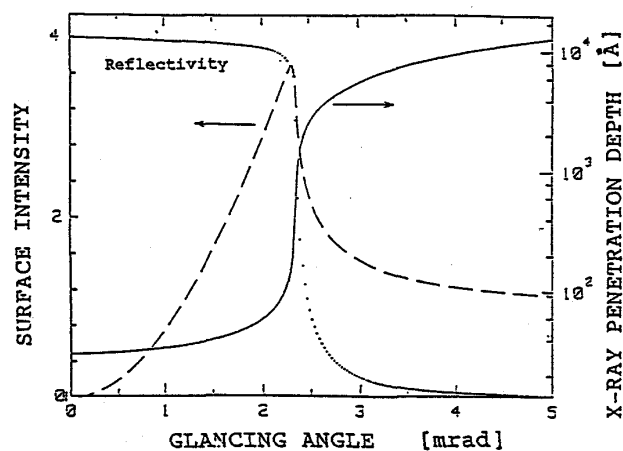
3. 4 マイクロアナリシス

シャープなX線ビームを得ることは、難しいとされて来た。特にX線管では、実用的強度のマイクロビームは無理である。しかし、SR光は強力であると同時にもともと平行性に優れている為に、マイクロビーム化も不可能ではない。X線マイクロビームを実現する光学系はいくつかあるが、全反射鏡、ゾンプレート、わん曲結晶（人工格子を含む）が実用性を持つ。Fig. 3は全反射鏡（Wolter型）による集光レンズ系の一例である。これを二段組み合わせた放射光走査型分析顕微鏡の概念図も合わせて示した。このシステムにより、サブミクロンのX線マイクロビームを実現する計画がある。このマイクロビームは蛍光X線の励起源として、また光電子スペクトル、オージェスペクトルなどの励起源として使われる予定である。やや大きいサイズのビーム（ $30\mu\text{m}$ ϕ ）について検出下限を計算した例があるが、岩石試料をマトリックスとした場合、ほとんどの元素に関してsub ppmの定量下限が得られるものと予想されている。

4. まとめ

SR光X線分析は、最近登場した方法である。現在のところ、SR光光源は大きなストレージリングと高エネルギーの加速器を必要とする為に、ごく限られた施設でしか測定出来ない。しかし、その有効性は大きく、発展が期待される。近い将来いくつかの大型SR光光源が国内外に建設される予定である。また一方では小型（室内型）のSR光光源も研究されている。数年後には、SR光X線分析の利用は予想外に広がるかもしれない。

- 文献 1) H.Winick, S.Doniach ; Synchrotron Radiation Research, Plenum Press, N.Y. (1980)
飯田 厚夫、合志 陽一；金属学会誌、24，956 (1985)



XRF Intensity

$$I(\theta) = I_0 \cdot M(\theta) \int \exp(-\mu(\theta) \cdot z) \cdot f(z) dz$$

 I_0 : Incident X-ray Intensity $M(\theta)$: Surface Intensity $\mu(\theta)$: Effective Absorption Coef. $f(z)$: Concentration Profile

Fig.2 Principle of Total Reflection XRF

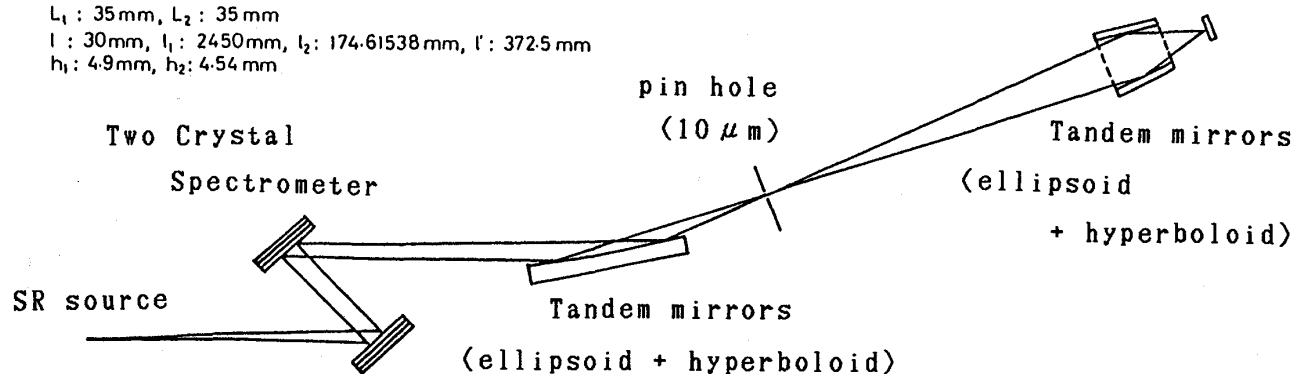
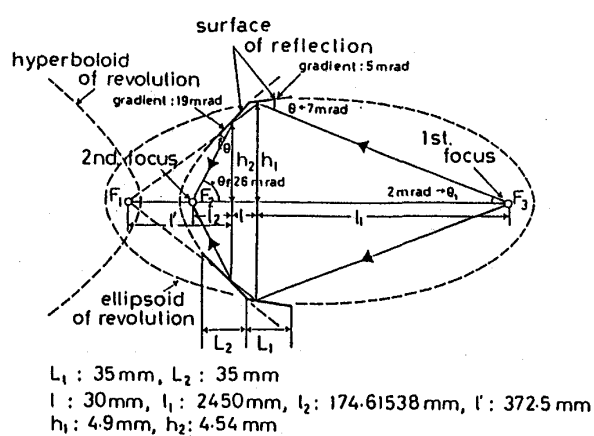


Fig.3 SR monochromatic X-ray microbeam optics