

討47

高速イオンビームによる微量分析

名古屋大学 工学部

雨宮 進

1. 緒言

近年の著しい科学技術の進歩、発展に伴い優れた特性を持った新しい材料が求められている。これらの新しい材料に於ては、その中に含まれる極微量の不純物でもその特性に大きな影響を及ぼす為、現在材料中の不純物元素の低減化、添加元素等の微量化が進められている。こうした動向に伴い極微量分析技術の確立が求められている。材料中の極微量元素の分析技術としては、在来の湿式化学分析法に加え近年では種々の機器的分析手法が開発され材料分析の分野において活躍している。しかしながらこれらの方法の多くは分析が破壊的であったり、マトリックスの影響を強く受ける為、定量性に欠ける物が多い。この為、マトリックスの影響を受けず、非破壊で分析が行え、定量性に優れた分析法に対する要求が高まっている。

我々は小型加速器を用いた分析手法の確立を目指して研究を行って来た。小型加速器でMeV領域に加速された高速イオンビームを利用することにより金属材料を始め多くの材料中の微量元素を非破壊で分析可能である。以下、MeV領域の高速イオンビームを用いた分析手法の概略とその材料中微量元素分析への応用について述べる。

2. 高速イオンビームを用いた分析手法

MeV領域の高速イオンビームにより試料表面を照射した際、入射イオンビームと試料中の原子または原子核との相互作用の結果、Fig. 1に示すような種々の現象が発生する。その主な物は1) 原子の励起、内殻電離、2) 弾性散乱、3) 原子核反応等である。その結果、特性X線、散乱粒子、反跳粒子、核反応放出荷電粒子やガンマ線等の即発放射線が発生する。これ等の放射線は、それぞれ、試料中の元素の種類、およびその量に関する情報を有しており、この放射線の精密なエネルギー分析を行うことによって試料中に存在する元素の分析を行うことが出来る。高速イオンビームを用いた分析手法には原子の内殻電離を利用した粒子励起X線(PLEXE)分析法、核反応を利用した核反応分析法(NRA)、あるいはラザフォード後方散乱分析法(RBS)等がありそれぞれ種々の分野に利用されている。試料中に入射したMeV領域のイオンビームは、試料中で次第にエネルギーを失いながら一定距離(飛程)迄到達する。イオンに対する物質の阻止能は大きくプロトン(p)やアルファ(α)粒子の試料中での飛程は高々数 μm ~数十 μm 程度であり分析可能な深さはこの範囲に限定される。またある深さにおいて粒子の持つエネルギーは阻止能から容易に求めることが出来る。pや α 粒子の種々の物質に対する阻止能や飛程は正確な値が求められており、着目する反応の起こった深さ等を求める事が出来る。

MeV領域の高速イオンビーム分析法の特徴は

- 1) 非破壊で多元素の同時分析が出来る
- 2) 表面および表面近傍($\sim\mu\text{m}$)の分析である
- 3) 深さ方向の濃度分布測定が可能である
- 4) ビームを収束させる事により微小部分の分析が出来る
- 5) マトリックスの影響を殆ど受ける事が無く、定量性に優れ、定量の絶対化が可能な事等である。

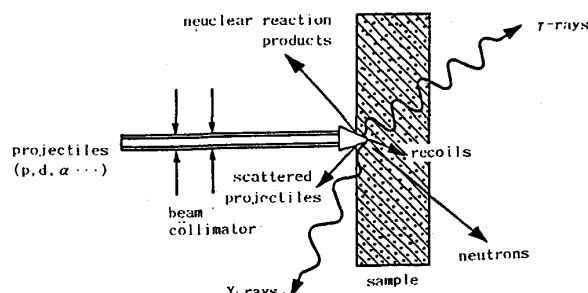


Fig.1 Schematic diagram of the various phenomena induced by ion bombardment

2.1 粒子励起X線 (PIXE) 分析法

この分析法は、 p あるいは α 粒子等の高速イオンによる内殻電離とそれに引き続く特性X線の放出現象を利用したものであり、1970年、T.B.Johansson等によって実験的にその分析感度が極めて高く検出下限が $10^{-15}g$ に迄も及ぶであろうことが示されて以来、急速に進歩、発展を遂げ、現在では広範な分野で活用されている。PIXE分析法では特性X線の分析を高分解能Si(Li)半導体X線検出器を用いてエネルギー分散型として行う為、試料中に含まれる15~20元素の同時定量が可能である。

高速のイオンによる原子の内殻電離断面積は極めて大きく高感度分析が可能となった。更に励起源がイオンである為、制動放射のバックグラウンドが大幅に減少し、優れた検出下限が得られる。PIXE分析法で分析可能な元素は、検出器として厚さ $25\mu m$ のBe窓を持ったSi(Li)検出器を使用した場合、通常、アルミニウム以上の重い元素である。

これよりも軽い元素の分析を行う為にはX線検出器のX線入射窓をはずしたり、極く薄いポリスチレン膜に取換えた検出器を使用しなければならない。この様な特殊な検出器を用いても、現在PIXEで分析可能な元素はホウ素迄であり、軽元素の分析にはあまり適さない。金属材料中の微量元素をPIXE分析する場合、鉄等のマトリックス元素からの強力な特性X線を吸収端を利用した特殊なアブソーバを用いる等して、除去してやらねばならない。また分析対象によって入射粒子の種類やエネルギーを選択し最適条件を選び分析を行う事が高感度を得る為には極めて重要な事である。

現在、我々は分析対象によりプロトンとアルファ粒子を2 MeVから500 keVの範囲で変化させて分析を行っている。Fig. 2に分析用散乱槽の一例を示す。散乱槽にはSi(Li)X線検出器とSi表面障壁型半導体検出器が配置されておりPIXE分析とNRA分析が同時に行なえる様になっている。

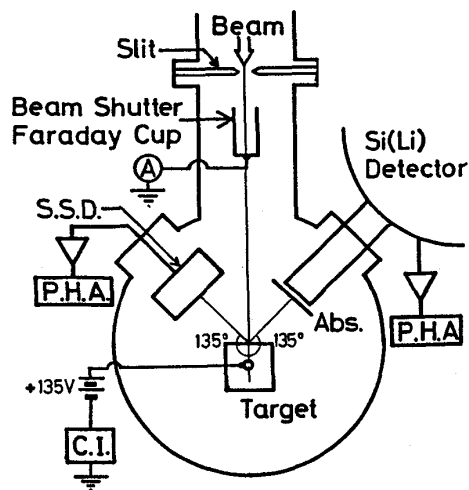


Fig.2 Schematic drawing of the experimental set-up for PIXE-NRA

2.2 核反応利用分析法 (NRA)

低エネルギーの荷電粒子によって引き起こされる核反応はクーロン障壁の、関係から比較的軽い核との反応に限定され、重元素に対しては殆ど核反応は誘起され無い。この為、金属材料中に存在する微量な軽元素の分析に適しており、マトリックスの影響を殆ど受ける事なく、非破壊分析出来る。中でも重陽子(d)による核反応は反応の Q 値が高く、炭素を始め多くの軽元素に対して高感度分析が可能である。PIXE分析法が原子番号13番前後以上の元素に対して高感度分析が可能であったのに対しNRAでは逆に原子番号13以下の軽元素の分析に適した方法である。PIXE分析法とNRA分析法は互いに相補的であり両者を併用することによって水素からウラン迄の分析が出来る。

3. 核反応法による鉄鋼材料中の微量炭素の分析

重陽子(d)と炭素との核反応 $^{12}C(d, p)^{13}C$ を利用して鉄鋼材料中の微量炭素の分析が出来る。核反応 $^{12}C(d, p)^{13}C$ は重陽子エネルギー1 MeV付近で比較的大きな断面積を有しており、MeV領域の小型加速器を用いて高感度分析が可能である。本方法では鉄鋼材料中の~ppm~%までの広範な濃度範囲の炭素を非破壊で、分析出来る。分析に伴って試料が放射化されることはない。

3.1 分析装置

名古屋大学 KN-Van de Graaff 加速器からの d ビームを、マグネットで偏向後、一連のスリット群を通過させ、Fig. 2 の分析用散乱槽中に入射させる。散乱槽中の真空度は、通常 $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr である散乱槽に入射した d ビームは散乱槽入り口に設置されたスリットによって $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ の正方形に整形された後試料を照射する。分析試料は10角形の回転試料台に取り付けられ外部から回転させ連続して10個の試料を分析出来る。試料は $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、厚さ 2mm 以下に整形し、試料台に取り付ける。ビーム整形用スリットと試料の間には可動型のファラデイカップが設置されており、これによって照射前のビーム電流値の設定を行うと共にビームの開閉を行う。試料に流入するビーム電流は電荷積分器によって積分され、一定電荷量による測定を行うようになっている。

Fig.3 に試料台周辺の配置を示す。試料の周辺は2重の円筒で覆われており、外周は、液体窒素で冷却されており、コールドトラップとして働き、試料表面の汚染防止を行っている。このコールドトラップを使用することによって分析試料表面に堆積する炭素量を極力低く抑え、分析結果に与える影響を無視出来る。内側の円筒は、 -200V にバイアスされており、d ビーム照射により、試料表面から放出される二次電子を抑制する様になっている。

$^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ 反応で放出されるプロトンはビームに対して 135° 方向、試料から 50mm の距離に配置された Si 表面障壁型半導体検出器により検出、波高分析器によりエネルギー分析される。使用した検出器の有感層の厚さは $300\mu\text{m}$ 、有効面積は 50mm^2 である。検出器前面には厚さ $12\mu\text{m}$ のアルミニウム蒸着ポリエステル膜をアプソーバとして挿入してあり、後方散乱粒子の妨害を除去している。d ビーム電流は $10\sim 50\text{nA}$ で通常総電荷量 $30\mu\text{C}$ で測定を行っている。分析に用する時間は約10分前後である。

3.2 分析試料

検量線作成のために、米国標準局 (NBS) 日本鉄鋼協会 (JSS)、日本原子力研究所 (JAERI) 等の各標準試料を用いた。試料はそれぞれ $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、厚さ $1\sim 2\text{mm}$ に切り出し、表面を鏡面研磨、酸洗処理、超音波洗浄等をした後、分析に供した。

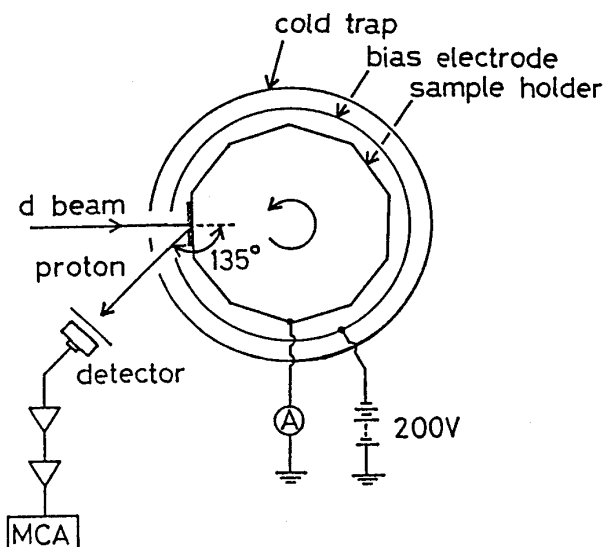


Fig.3 Schematic drawing of the sample holder assembly

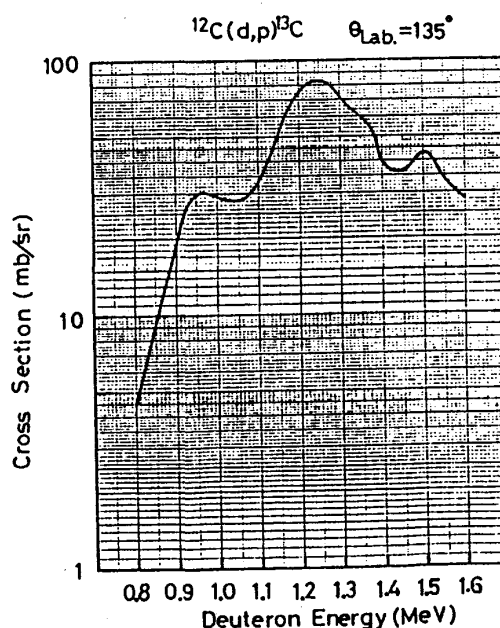


Fig.4 Excitation curve of $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ reaction

3.3 照射エネルギーの決定

$^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$ 反応の135度方向の励起曲線はFig.4 に示す様に1.4 MeV 付近でその断面積が極小となる。この点のエネルギーを炭素分析の際のdビーム照射エネルギーとした。このエネルギーで照射することにより、試料表面の汚染層の影響を最小にすることが出来、表面下 $4\mu\text{m}$ 迄の範囲に分布する炭素濃度を求めることが出来る。

3.4 結果

Fig.5 に鉄鋼試料を1.4MeVのdビームで照射して得られる放出荷電粒子スペクトルの1例を示す。図中、プロトンエネルギー $E_p=3.32\text{MeV}$ から $E_p=2.5\text{MeV}$ にかけて幅広く存在するピークが $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$ 反応によって放出されるプロトンのスペクトルである。このスペクトルの広がり、試料中の炭素濃度分布に関係しており、このスペクトルを解析することによって濃度分布を求めることが出来る。

NRAによる定量は検量線によらなくても可能である。NRAでは利用する核反応断面積が精度よく求められておればこれを用いて絶対測定が可能であるが、簡便な、より実地的な方法としてグラファイトを標準試料としてもちい、グラファイト試料のスペクトルとの比較から簡単な補正を加えるのみで試料中の炭素濃度を求める事が出来る。本法により各標準試料を分析した際、得られたプロトンの収量と試料中の炭素濃度との関係をFig.6 に示す。炭素濃度 20ppmから4.3%の範囲でよい直線性が得られた、本法での検出下限は約 1ppm である。NRAではマトリックスの影響を殆ど受けることは無いが、組成が大きく異なる様な場合には、入射粒子の試料に対する阻止能が異なってくるので、これを補正する必要があるが、分析対象を鉄鋼中の炭素に限定した場合、純鉄でも鉄・ニッケル・クロム合金或るいはニッケル基合金であっても阻止能の差は数%以下であり、全て純鉄として取り扱っても生ずる誤差は無視出来る程度である。

4. まとめ

バンデグラフ等の小型加速器から得られるMeV領域の高速イオンビームを利用して種々の材料中の微量元素の分析を非破壊で行うことが出来る。NRA-PIXE等の分析手法を併用して水素からウラン迄、殆ど全ての元素の分析が可能である。本分析法は定量の絶対化が可能であり優れた定量性を有するので、今後、益々多様化する分析対象に対してもその重要性を増すものと思われる。

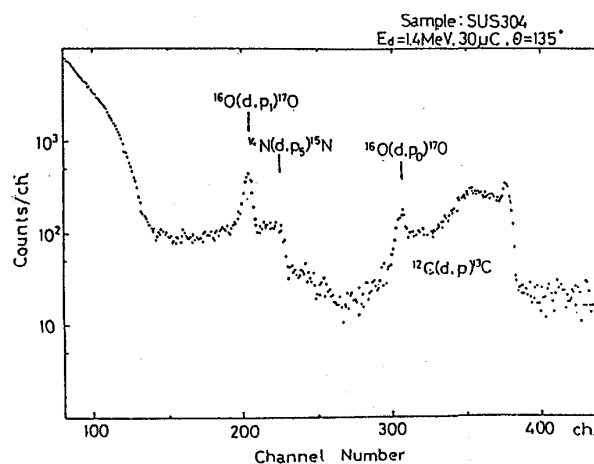


Fig.5 Typical energy spectrum of emitted particles during d-bombardment on steel sample

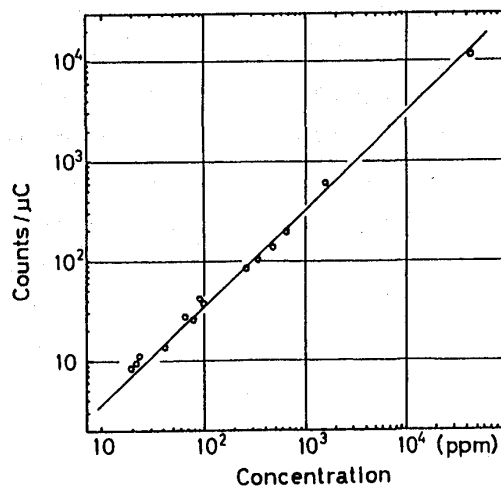


Fig.6 Calibration curve for carbon analysis ; proton yield vs. carbon concentration in steel