

The 6th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and Its Analytical Applicationsに参加して

茂木昌都・宇田応之

早稲田大学理工学部

1992年7月20日～24日に早稲田大学国際会議場において開かれた上記の国際会議に参加した。会場は、最近完成したばかりのとてもきれいな会場で、日本ならではの最新音響機器が目についた。参加者は、39か国から約200名であった。日本で行われた国際会議なので日本人が多いのは仕方がないとしても（とはいっても日本で行われたにしては少なかったと思う）、欧米のみならず東欧さらには南米そしてアフリカから多種多様な人々が集まり、まさに“国際”会議であった。また会議の運営は、登録手続きなどの業務を学生が行っていたこともあってか、格式ばったところがなく非常に親しみやすいものであった。そのような全体の雰囲気も手伝って、各人の意見交換がロビーであるいはバンケットで勝手気ままに、そして時には白熱しながら行われていたように思う。

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) 法について、知らない方も多いと思うので、簡単に特徴を紹介する。PIXEは内殻軌道の電子が電離され、外殻電子が空孔を埋める際に発生する特性X線を検出する分析法で、EPMAやXRFに近い分析法である。しかしこれらの分析法と異なり、加速イオンを励起源として用いているので、X線や電子より2～5桁大きい特性X線発生断面積を持っている。そのため以下に示す微量分析、化学状態分析に威力を発揮する。微量元素分析については

- ①検出感度 0.1～1.0ppm
- ②化学的前処理を必要としない
- ③3～30分で多元素同時分析が可能
- ④必要とする試料の量は、 10^{-9} ～ 10^{-16} g
- ⑤非破壊分析
- ⑥真空のみならず任意雰囲気中で測定可能

といった長所を持っている。一方、状態分析については、XRFなどと同様にChemical Shiftやスペクトルのプロファイル変化を測定できる。それに加えPIXE法では、多重電離サテライトスペクトルに化学結合効果が現れる。以上の特徴と材料科学を結びつけた、あるいは将来結びつきそうなトピックスを、今回発表された題目のなかから紹介してみる。

G.Demorthierらは、PIXE microprobeを用いて膜厚測定

を高精度で求める手法を開発した。彼らは、Cu基盤上のAu層及び、Fe基盤上のNi層の膜厚測定を行った。ここでは、Cu基盤上のAu層の測定について記しておく。3MeV protonを用いて行ったRBSでは、Auの厚さが最大で5～8 μ mあることがわかっていても、より高精度かつ膜厚が均一かどうか知ることはできない。そこで彼らは、Cu K α のAu L α に対する相対強度が、Auの厚さが1 μ mから18 μ mまで厚くなるにつれ、 $1/10^4$ まで減少する性質を利用してAuの膜厚測定を行った。照射ビーム径を3 μ mに絞って50 μ m×50 μ mにわたって5 μ mごとに走査し、また測定精度上げるためにAu L α 、L β 、L γ 線がCu K α 、K β 線を二次励起することを考慮してデータ処理を行っている。その結果、3%以内の誤差で、Au層の平均的厚さは4.05 μ mであるが、膜厚の薄い部分では2.83 μ mであったことを報告している。

また、彼らは2元系合金の元素分布も求めている。試料にはAuにSiを共晶温度(365 $^{\circ}$ C)よりも高い400 $^{\circ}$ Cで溶かし込んだものを用いた。入射イオンには、2.8MeVで加速され重水素を5 μ m ϕ に絞ったものを使用した。SiのK線とAuのM線の強度比をreferenceとして、BulkのAu-Si共晶合金のそれらの強度比と比べることにより、Siがどの程度とけ込んでいるか見積もったところ、結晶粒界でAuとSiが共晶組成に非常に近くなっていることを確認した。また、100 μ m×100 μ mにわたってビームを走査し、各点のSi K線の強度からSiの分布を算出している。その結果、従来から言われている通り、SiがAuの結晶粒界に沿ってとけ込んでいる様子を2次元マップを用いて示している。さらに、重水素と陽子の核反応に着目することによって3次元マップをつくることも可能であると報告している。

R.Sandrikらは、Y-Ba-Cu-O系超伝導体の元素分析をPIXE及びRBSを用いて行い、さらにICP-AES、及びXRFと結果の比較検討を行った。彼らが用いた試料はAl₂O₃、MgO SrTiO₃基盤にY-Ba-Cu-O系超伝導体を100～200nm蒸着させたものである。2.0MeV～3.1MeVに加速されたHe⁺を用いて得られたCu K α 、Y K α 、Ba L α の強度から、イオン化断面積、蛍光収率、検出効率などを考慮することによって各元素の存在比を求めている。マトリックスによるX線の吸収などを考慮していないため、15%程度の誤差

があるが、外部標準試料を用いれば数%の誤差で分析可能とのことである。通常PIXE法では、酸素などの軽元素を検出するのは非常に困難である。しかしながら、RBSをPIXEと同時にすることにより酸素の存在比を求めることも可能である。彼らは ^{16}O (^4He , ^4He) ^{16}O 共鳴散乱を用いることにより酸素の存在比を3~5%の誤差で求めている。

ICP-AESは、PIXEより測定精度が高いが、破壊分析であり、また試料作成に時間がかかり、しかも最低1 cm²の試料面積を必要とする。そこで、ICP-AESで測定した結果を外部標準として、PIXEで非破壊分析を行うことを彼らは提案している。XRFは、非破壊分析であるという意味ではPIXEと同じ特徴を持つ。但し基盤が SrTiO_3 の場合、入射X線が下地を励起してしまい、高いバックグラウンドを形成するので、Cu、Yに対する感度が十分でないとのことである。

元素分析法としてPIXE法がほぼ確立した現在、主眼はPIXE法の状態分析への応用に移りつつあるように思える。幸いにしてこの分野では、日本人による先駆的研究が多い。そこで、状態分析に関わる研究を数例ほど紹介しておく。

E.Udaらは、S原子を含む固体や分子のS K β 線から、分子軌道法を用いて化学結合状態を知る簡便法を提案している。この方法は、SのみならずPやSiなど周期表第3列の元素を含む固体に対して応用可能で、これらの元素を含むステンレスなどの研究に将来役立つものと思われる。またこの手法は、PIXEのみならず、XRFなどX線分光によって得られたスペクトルの解析に有効である。固体や分子から発光するX線スペクトルを計算で再現するためには、遷移に関係するすべての分子軌道について、始状態と終状態間の双極子行列を計算しなければならない。この計算は、大

きな分子(固体)や対称性の悪い分子には非常に負担となる。そこで分子軌道計算を基底状態についてのみ行い、隣接原子との双極子行列を無視することにした。この場合、各分子軌道に対する双極子行列は、ほぼ同じ値とみなすことができるので、計算する必要がなくなる。その結果LCAO近似における分子軌道の係数から簡単にX線スペクトルを再現でき、そのスペクトルから化学結合状態を知ることが可能となった。

分子軌道法を用いたS K β に関する発表がM. Mogiらによってもなされた。その手法は、双極子行列を計算するのみならず、双極子行列に対する各原子軌道の寄与までも見積もるものであった。これにより、X線スペクトルから結合状態か反結合状態かといった情報も引き出すことが可能となった。またJ. Kawaiらは、Imaging Plateを用いることにより、より簡単にFe K α 線の多重電離サテライトスペクトルを測定する手法を開発した。多重電離サテライトは、原子に2個以上の空孔が存在する状態で発生したX線であり、化学結合に関する情報を含んでいる。但し、従来は結晶分光器を用いるなど、測定に非常に手間がかかった。Imaging Plateを用いることにより測定時間等が大幅に少なくて済み、Feの化学結合状態に関する研究が進むことが期待される。

以上、材料科学に関係ありそうなテーマについて紹介してみた。PIXEの応用範囲は医学や考古学など非常に広く、私自身が気がついていないものも含めて興味深い研究がたくさんあるものと思われる。興味をもたれた方は、1993年6月にNuclear Instruments and Methods in Physics Research BからProceedingが出版されるので、そちらをご覧ください。