

話題

EPMA 波形変化の一例

阿部 芳巳, 阿部 由紀, 中村 友久

シーエーシーズ(株) 横浜分析センター 〒227-0033 横浜市青葉区鴨志田町 1000

e-mail: yosimi@rc.m-kagaku.co.jp

(2001年5月14日 受理)

特性 X 線を検出対象とする電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) は、バルクの分析手法であることの利点として、標準試料の取り扱いが容易で参照スペクトルが簡単に手に入るため、化学状態分析にも有用である。本稿では、EPMA で得られる特性 X 線の波形変化として、Ti と Fe の酸化物の測定例を簡単に紹介する。

Typical Changes of Characteristic X-ray Line Shapes Obtained by EPMA

Yoshimi ABE, Yuki ABE and Tomohisa NAKAMURA

Yokohama Laboratory, Center for Analytical Chemistry and Science, Inc.

1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-0033

(Received: May 14, 2001)

One of the advantages of electron probe micro analyzer (EPMA), detecting characteristic X-rays, is easy to obtain the reference spectra from bulk materials, which is very useful for chemical state analysis. In this article, typical changes of characteristic X-ray line shapes obtained from Ti and Fe oxides are briefly described.

1. 緒言

オージェ電子分光法 (AES) と電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) [1,2] はともに、一次電子線を試料表面に照射して、内殻空孔のエネルギー緩和過程で発生する信号を検出する分析手法である。信号として AES ではオージェ電子、EPMA では特性 X 線をそれぞれ検出対象とし、両者の情報深さの違いを反映して、AES からは表面情報 (~数 nm)、EPMA からはバルク情報 (~1 μm) が得られる。

波長分散型の EPMA の一般的な利点としては、エネルギー分散型分析器に比べてピーク対バックグラウンド比が高く (->マッピングに有利)、エネルギー分解能が高い (->元素定性に有利)、深さ 1 μm 程度までの平均元素組成を簡便に把握できる、定量性に優れる、超高真空を必要とせず試料の取り扱いが容易である、などなど数多いが、特にバルクの分析手法であることを強調すれば、AES に対して

- ・ 絶縁性試料の場合でも、C や Au の蒸着により導電性を付与して測定できる

- ・ バルクの標準試料を容易に利用できるなどの優位性をもつ。

絶縁材料でも測定が可能で、標準試料の取り扱いが容易であることは、化学状態分析を行う上で参照スペクトルが簡単に手に入ることを意味する。これに対して、検出対象が表面近傍に限定される AES や XPS などの場合には、参照すべき標準試料を用意しても、その表面の化学状態はバルクと異なっている (例えば酸化物表面では、水酸化物や炭酸化物の生成、高酸化状態への移行などがみられる) 場合が多く、信頼のおける参照スペクトルを得ることが容易でない。したがって、バルクの微小部化学状態分析を行う目的には、情報深さの深い EPMA が好適である。

また、AES による化学状態分析を行う上でも、相補的な手法である EPMA の波形変化は参照として有用性が期待できる。

そこで本稿では、EPMA で得られる特性 X 線の波形変化 [3] から化学状態が識別できる代表

的な例を簡単に紹介する。

2. 実験

2.1. 試料

フルウチ化学製の真空蒸着用粉末試薬を用いて、Ti, TiO, Ti₂O₃, TiO₂のTi-K, L線を、また、Astimex製のミネラル標準試料を用いて、Fe, FeCr₂O₄, Fe₃O₄, Fe₂O₃のFe-K, L線を測定した。このとき導電性付与の目的で、試料表面には予めCを蒸着した。

2.2. 測定

測定は日本電子社製モデル JXA-8600 で行い、ビームエネルギー15 keV, ビーム電流100 nA, ビーム径10 μmの条件で電子線を照射して、分光結晶 LiF (Lithium Fluoride)でK線、LDE1 (Layered Dispersion Element 1)でTi-L線、TAP (Thallium Acid Phtharate)でFe-L線、をそれぞれ収集した(表1)。

Table 1 Analyzing crystals used.

測定線	分光結晶	化学式	面間隔 (nm)
Ti-K	LiF	LiF	0.201
Ti-L	LDE1	(artificial)	3.00 ±0.05
Fe-K	LiF	LiF	0.201
Fe-L	TAP	C ₆ H ₄ (COOH) (COOTI)	1.29

波長分散型のEPMAでは、試料表面の測定点から分光結晶までの距離(検出位置)をL、ローランド円の半径をR(使用した装置では140 mm)、分光結晶の面間隔をd(表1参照)とすると、

$$L = (R/d) \times n\lambda$$

が成り立ち、Lの測定を通して測定X線の波長nλを求めることができる。本測定では分光結晶の送り(ΔL)を10 μmステップとし、各データポイント当たり1 sで波形を収集した。尚、通常のTi-K線測定ではLiFよりも検出感度に優るPET (Pentaerythritol)でデータ収集する機会が多いが、ここでは波長分解能を優先してLiFを使用した。

3. 結果

本稿では、他手法のエネルギースペクトルと比較する上での便宜を考慮して、観測され

た特性X線の波長を次式でエネルギーに換算して示した。

$$\lambda \text{ (nm)} = 1.24 / E \text{ (keV)}$$

ただし、波長の較正は特に行っていない。また、n≥2の高次線については換算エネルギーをn倍する必要がある。

3.1. Ti 酸化物

Tiとその酸化物(TiO, Ti₂O₃, TiO₂)から得られたO-Kα線の波形を図1に示す。

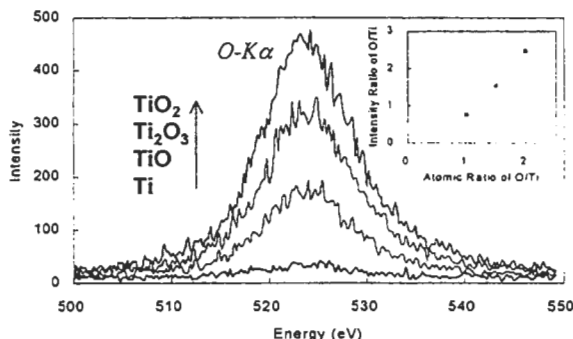


Fig. 1 O-Kα line shapes with LDE1. The inset shows relationship between atomic ratio and intensity ratio.

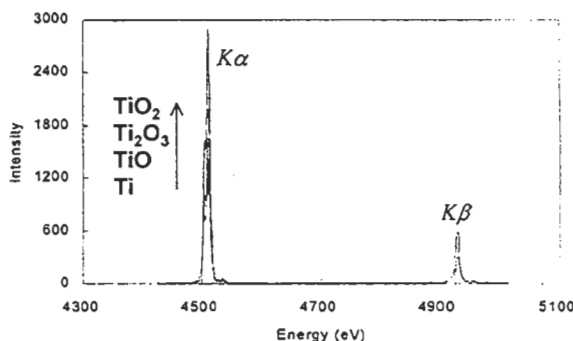


Fig. 2 Ti-K line shapes with LiF.

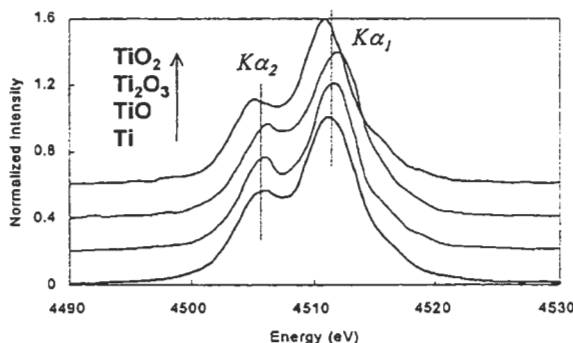


Fig. 3 Comparison of Ti-K line shapes with LiF.

図1中の挿入図に示した通り、O/Ti原子比の増加(Ti→TiO→Ti₂O₃→TiO₂)に対してO/Ti強度比はほぼ直線的に増加しており、化学量論的に標準試料の妥当性が確認でき

る。さらに、得られた O / Ti 強度比に ZAF 効果 (Z: 原子番号補正, A: 吸収補正, F: 蛍光励起補正) の補正を加えることにより精度の高い定量値を求めることもできる。

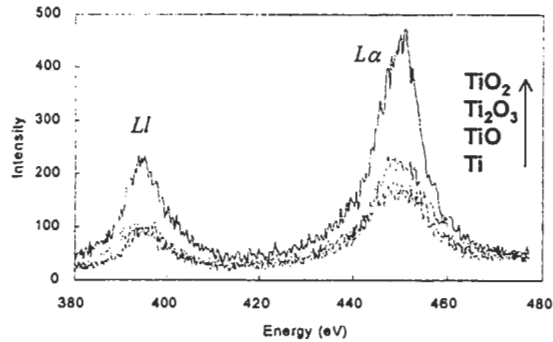


Fig. 4 Ti-L line shapes with LDE1.

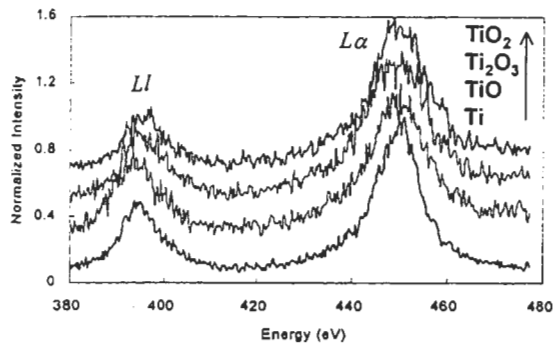


Fig. 5 Comparison of Ti-L line shapes with LDE1.

Ti-K 線の波形を図 2,3 に、Ti-L 線の波形を図 4,5 に示す。K α 線 (L_{2,3}→K) では、Ti の価数変化に伴ってピークのエネルギーシフトがみられる。特に Ti₂O₃ と TiO₂ は逆方向のシフトを示すことから、Ti(III) と Ti(IV) との識別に有効性が期待できる。L 線では、L α 線 (M_{4,5}→L₃)、L β 線 (M₁→L₃) とともに波形の差異が認められるが、変化は顕著ではない。

3.2. Fe 酸化物

Fe とその酸化物 (FeCr₂O₄, Fe₃O₄, Fe₂O₃) から得られた Fe-K 線の波形を図 6,7 に、Fe-L 線の波形を図 8,9 に示す。K α 線 (L_{2,3}→K)、K β 線 (M₃→K) の主ピーク波形はほぼ完全に一致し、波形変化は全くみられないが、L 線では、L α 線と L β 線との強度比が明瞭に変化している。副島によれば[1]、L β / L α 比が 1/3 程度以上の場合には酸化物、1/5 程度以下の場合には金属という判定ができる。これを利用して、例えば L α 線と L β 線の分布像を取得しその強度比マップを作成すれば、金属と酸化

物を区別したマップを得る (chemical mapping) こともできる。

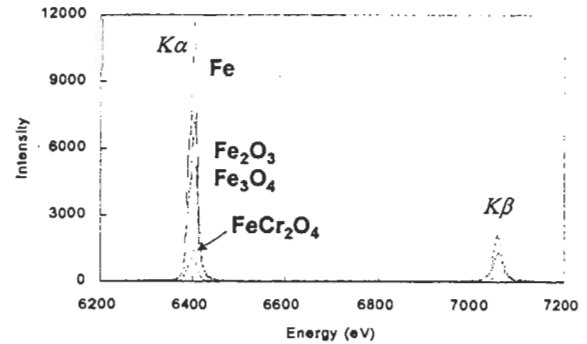


Fig. 6 Fe-K line shapes with LiF.

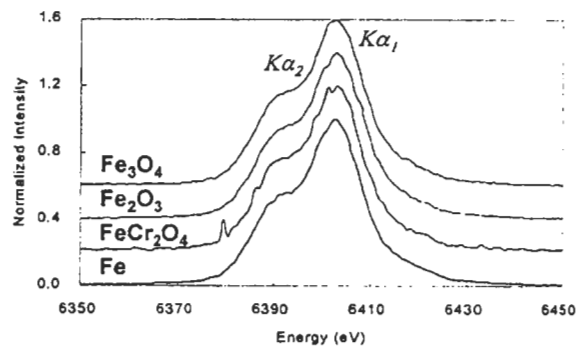
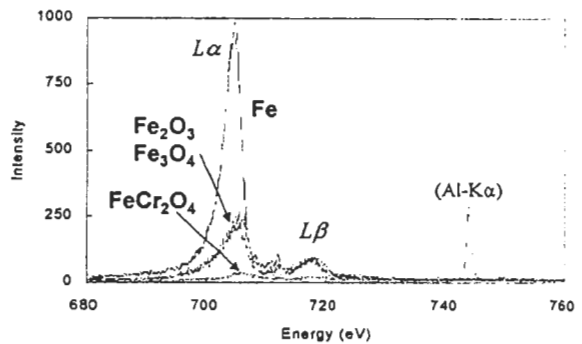
Fig. 7 Comparison of Fe-K α line shapes with LiF.

Fig. 8 Fe-L line shapes with TAP.

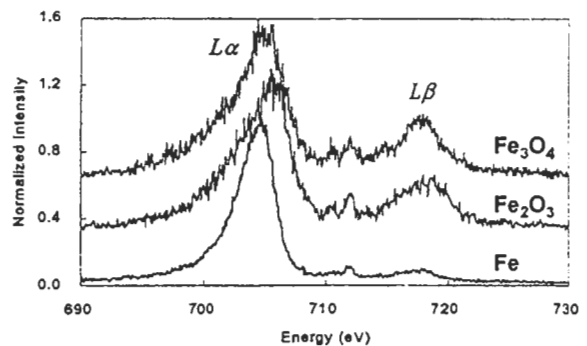


Fig. 9 Comparison of Fe-L line shapes with TAP.

さらに、 $L\beta/L\alpha$ 強度比の変化に加えて $L\alpha$ 線にはエネルギーシフトも観測され、金属と酸化物の区別のみならず Fe(II)と Fe(III)との識別まで期待できる。

4. さいごに

バルクの標準試料から容易に参照スペクトルを得ることができる EPMA は、元素分析のみならず化学状態分析にも有用性が期待できる。EPMA が得意とする *elemental mapping* に化学情報を取り込むことができれば、*chemical mapping* が実現される。

参考文献

- [1] 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社 (1987).
- [2] 日本表面科学会 編, 表面分析技術選書 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善 (1998).
- [3] 吉見聡, 杉浦衡, 加藤治彦, 表面分析・EPMA 合同研究懇談会予稿集, 4-1, 島津製作所 (1999).