

総合論文*放射光走査型 X 線顕微鏡による微量元素の
化学状態分析

早川 慎二郎**

Trace element characterization using a synchrotron
radiation X-ray microprobe

Shinjiro HAYAKAWA**

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received 8 September 1995)

A scanning X-ray microprobe using synchrotron radiation was developed employing an X-ray focusing system with total reflection mirrors. Utilizing a Wolter mirror system, a hard X-ray microbeam was first realized. With an energy tunable X-ray microprobe, sensitivity in X-ray fluorescence (XRF) analysis can be optimized for the element of interest at less than 1 ppm in relative concentration. Moreover, small area X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements with XRF detection can provide chemical state information about a trace element in a sample. To fully utilize the X-ray microprobe, an XRF quantification method for intermediate thick samples was proposed and the effects of self-absorption in the XRF yield XAFS measurements were discussed.

Keywords : synchrotron radiation; X-ray fluorescence analysis; microbeam; microprobe; Wolter mirror; trace element analysis; XAFS; intermediate thick sample; synthetic diamond.

1 序 論

X 線を用いる顕微鏡は究極の空間分解能が期待できる光学顕微鏡である。又、X 線は分析のプロープとしても優れた特色を持っている。物質との相互作用が多岐にわたる点、透過能が優れた非破壊的なプロープである点、そして硬 X 線については大気中での測定が可能である点などから、微小な X 線ビームを用いる分析顕微鏡の実現は大きな期待を持たれていた。しかし、通常の X 線源を用いる場合には強力な微小 X 線ビームを実現

することが困難であり、X 線分析はバルク分析として位置付けられてきた。

近年、放射光が物性研究に用いられるようになると X 線顕微鏡の新たな展開が始まった¹⁾。高輝度で、指向性の高い放射光を用いれば、実的な強度を持った微小 X 線ビームを実現することも可能であり、1972 年には放射光を用いる最初の走査型 X 線顕微鏡が実現している²⁾。この顕微鏡は透過光だけでなく蛍光 X 線の測定も行っており、分析顕微鏡と呼べるものであった。しかし、白色の放射光を用いているためにその応用は元素の定性、定量分析に限定されていた。電子線やイオンビーム励起による蛍光 X 線分析で空間分解能が向上していたのと比べて、放射光を用いる利点を十分には発揮し

* 関東支部創立 40 周年記念

** 東京大学工学部応用化学科: 113 東京都文京区本郷 7-3-1

ていなかった。

本研究では高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において、微量元素の化学状態分析が可能な走査型 X 線顕微鏡を実現した。この顕微鏡では入射 X 線のエネルギーが可変であることが大きな特徴であり、全反射ミラーを用いる集光光学系を設計、作製した。このことにより蛍光 X 線分析だけでなく、X 線吸収端微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) の測定も微小な領域で可能となった。又、微小部での蛍光 X 線分析、XAFS 測定が実現したことで、これまでのバルク分析とは異なる問題が明らかになった。不均一な試料の局所において微量元素の定性、定量分析を行うためには、マトリックスの組成が未知の試料に対する定量分析法が必要である。又、X 線吸収スペクトルの測定においても試料厚さを調整することが困難であり、蛍光 X 線収量法を幅広く用いる必要が生じた。

本論文ではこの顕微鏡について、1) 放射光集光光学系の開発、2) 放射光走査型 X 線顕微鏡、3) 中間厚試料についての蛍光 X 線定量分析、4) 蛍光 XAFS 法での自己吸収効果、5) 高圧合成ダイヤモンド中の不純物分析への応用の順で取り上げる。

2 放射光集光光学系の開発

2.1 放射光 X 線集光ミラーの設計

放射光硬 X 線の集光光学系として結晶³⁾、多層膜コーティングしたミラー⁴⁾、ゾンプレート⁵⁾⁶⁾などを用いたものも報告されているが、2 結晶モノクロメーターと全反射ミラーの組み合わせを採用することで、エネルギー可変な単色 X 線マイクロビームの実現を目指した。

硬 X 線に対する全反射では 1 度以下の小さな視射角が要求される。このような斜入射配置で集光ミラーを用いる場合、凹面ミラーでは収差の影響が大きく、非球面ミラーが必要とされる。光源が点とみなせる場合には回転楕円 (楕) 円面 (ellipsoidal) ミラーは十分に理想的な集光ミラーであるが、有限の大きさを持つ光源では光軸から外れた光源による収差が大きい。この問題は 2 枚の回転二次曲面を共焦点に配置することで解決できることが Wolter より示されている⁷⁾。Fig. 1 に回転楕円面ミラーと Wolter ミラーの比較を示す。光学系の倍率 $M = \alpha/\alpha'$ で与えられる。光軸からずれた点光源 S' からの光として紙面内の光と紙面外の光を考え、像面との交点をそれぞれ I_m 、 I_s とする。回転楕円面ミラーでは光線の方向により像面での位置が異なるが、Wolter ミラーでは θ について一次の近似で I_s と I_m は一致する。この結果をまとめたものが Fig. 2 である。焦点位置に

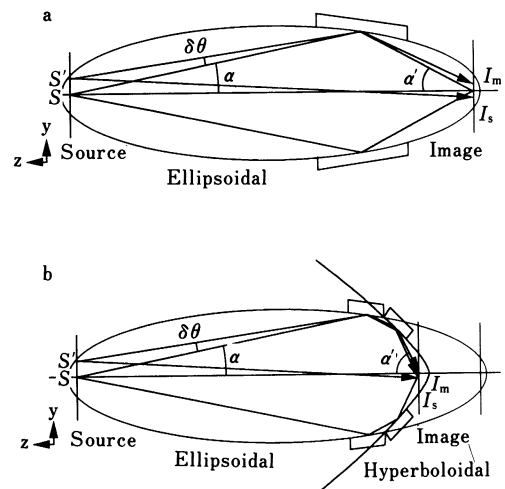


Fig. 1 A comparison between an ellipsoidal (a) and Wolter (b) mirrors

Intersections of rays from a displaced point source with the image plane are indicated as I_m and I_s .

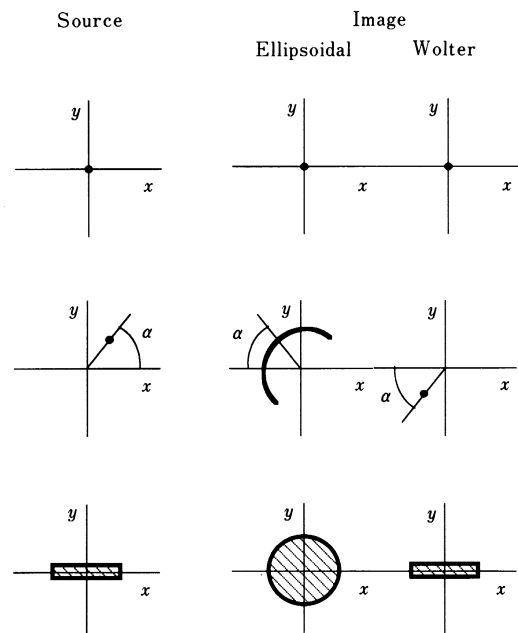


Fig. 2 Comparisons of images between ellipsoidal and Wolter mirrors: from top to bottom, a point source on the axis, a point source off the axis and a real source of finite dimensions

ある点光源については両方のミラーで点像が得られるが、焦点から d 変位した点光源については回転楕円面ミラーを用いる場合、半径 Md の圆弧上の像が得られる。その中心角はミラーの輪帯開口を使用する割合によってきまる。従って有限サイズの光源に対して回転楕円面ミラーで得られる像は円に近く、その半径は焦点から一番遠い部分の光源により支配される。このことは点光源を用いても光軸調整の狂いによりビームサイズが広がってしまうことを示している。一方、Wolter ミラーでは光源の形状を反映した像が得られ、光軸調整によるビームサイズの広がりも少ないことが分かる。

$M=1/10$ の回転楕円面ミラーを例にとれば、 $1\ \mu\text{m}$ 径のビームサイズを実現するためには、光源位置を光軸から $10\ \mu\text{m}$ 以内に調整する必要がある。しかし、数 μm 程度に集光された X 線ビームの二次元的な形状をその場で評価しながら光軸調整を行う手法は存在していないため、光軸調整に対して許容される狂いが大きい Wolter ミラーを用いてマイクロビームの実現に取り組んだ。Wolter ミラーはこれまで軟 X 線望遠鏡としての利用例⁹⁾はあるが、ミラーに対する要求がより厳しい硬 X 線域ではミラーの実現そのものが困難な課題であった。又、ミラーの倍率に関しては放射光光源を直接集光する場合、1 段の光学系では倍率を非常に小さくする必要が生じるために光学系は 2 段用いた。初段の光学系はできるだけ多くのフォトンを集光点に集めることが重要であり、集光点の位置に適当な大きさのピンホールを設置して 2 段目の光学系の光源とした。

2・2 X 線のマイクロビーム化^{9)~11)}

非球面形状精度の高い Wolter ミラーを作製するためにレプリカ法を用いた¹²⁾。タングステンカーバイトでオス型を作り、その表面に金を蒸着し、更にパイレックスチューブを加熱圧着することでメス型の内面鏡を作製した。内面に白金を蒸着することで硬 X 線用のミラーとした。この Wolter ミラーについて $16\ \mu\text{m}$ 径のピンホールを光源として X 線のマイクロビーム化に取り組んだ。実験配置を Fig. 3 に示す。ミラーの輪帯開口すべてを使用する場合、軸対称なビームスポットは得られるが、ビームサイズは半値幅にして $20\ \mu\text{m}$ 程度であった。一方、使用する輪帯開口を制限した場合、ビームサイズが非対称になり、一方向については縮小されたビームが得られた。様々な条件で測定を行っても小さなビームサイズが得られるのは常に入射面に垂直な方向である。Fig. 4 には得られたマイクロビームのプロフィール例を示す。集光点においてエッジの走査を行い、得られた

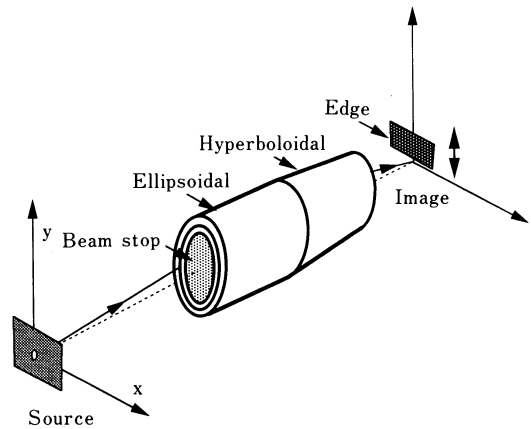


Fig. 3 A schematic illustration of an experimental setup with the Wolter mirror

A small pinhole illuminated with 8 keV X-rays was used as a source for the focusing mirror. To evaluate the beam profile at the focus, an edge scan was carried out.

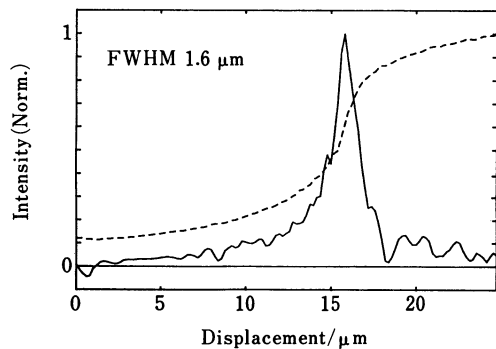


Fig. 4 Beam profile (solid line) obtained from the numerical derivative of the edge scan image (broken line) when the corner of the annular aperture was used

透過光強度のプロフィールを数値微分¹³⁾することでビームプロフィールを求めた。この場合、半値幅で $1.6\ \mu\text{m}$ のビームが得られているが、これは光学系の倍率 ($1/13$) から予想される値とほぼ一致している。一方、同じ条件での入射面方向のビームサイズは $34\ \mu\text{m}$ であり、光源サイズよりも大きい。

入射面方向でのビームの広がりにはミラーの表面が理想的な形状ではないことによるが、反射面が回折格子として働くと考え¹⁴⁾ことで定性的な説明が可能である。反射面形状が入射面方向 (x 方向) に d_x 、入射面と垂直

な方向 (y 方向) に d_y の周期を持つ場合を考える. これらのうねりが斜入射回折格子として働く場合, 0 次光 (正反射光) と 1 次光のなす角度 $\Delta\theta$ は入射面と入射面に垂直な方向でそれぞれ $\lambda/(\theta d_x)$, λ/d_y になる. 実際の反射面の形状は様々な周期のうねりからなっており, 散乱 X 線による広がりは様々な回折光による包絡線になっていると考えられる. 等しい周期のうねりで比較すれば, これは $1/\theta$ 倍の角度広がりの差に相当しており, 入射面方向では表面粗さの影響が大きい. 入射面方向で $1\ \mu\text{m}$ のビームサイズを実現するには, 表面粗さの極めて小さいミラーが必要であるが, うねりの周期, 振幅と散乱 X 線強度の角度依存性との関係を議論することが今後の課題となる.

Wolter ミラーを用いることで集光によるマイクロビームが実現できたが, 表面粗さに起因する反射率の低下などにより, ビーム強度の面では集光光学系を用いた利点が乏しかった. 又, 微小部における微量元素分析では, 集光されたビームのすそ野による励起を防ぐ必要があるが, Wolter ミラーで得られたビームはこの影響が無視できなかった¹⁵⁾. 従って, 顕微鏡としての実際の応用を進める上では, 初段光学系の回転楕円面ミラー 1 枚を用い, 最終的なビームサイズはピンホールで制限した.

3 放射光走査型 X 線顕微鏡¹⁶⁾

3.1 放射光走査型 X 線顕微鏡システム

Fig. 5 に回転楕円面ミラーを用いて構成した放射光走査型 X 線顕微鏡を示す. 回転楕円面ミラーの倍率は $1/6$ であり, 視射角 $4\ \text{mrad}$ の条件で $20\ \text{keV}$ までの X 線を利用することができる¹⁷⁾. 集光点でのビームサイズは $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 程度であるが, ビームサイズを制限する目的で $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 径のピンホールを使用した. 又, ピンホールを単独で用いた場合と比べて, 回転楕円面ミラーを用いることで 2 けたのビーム強度が増している. 試料からの蛍光 X 線の検出には Si(Li) 検出器を用い, 散乱 X 線によるバックグラウンドを低減する意味で, 軌道面内で入射ビームと 90 度の方向から測定を行った. 試料は xy 並進ステージと回転ステージ上に取り付け, 試料表面が回転中心になるように調整を行った. この試料走査系により任意の試料位置で, 任意の蛍光 X 線取り出し角で測定が可能である. 又, 蛍光 X 線などの強度を測定しながら試料を xy に走査することで, 様々な信号による X 線顕微鏡像が同時に得られる. 放射光を用いての実験では入射ビーム強度 (I_0) の測定が重要であるが, 励起 X 線のエネルギーを固定して蛍光

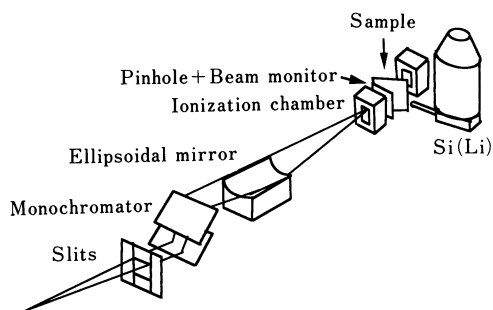


Fig. 5 A scanning X-ray microprobe with synchrotron radiation

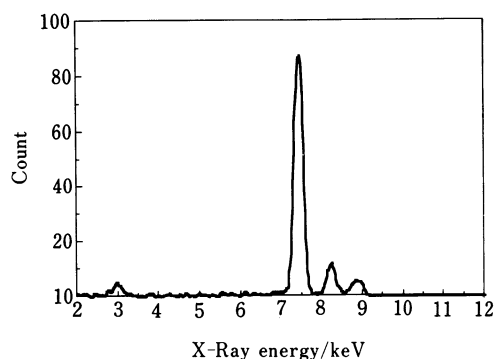


Fig. 6 A SRXRF spectrum from a Ni evaporated thin film of $6\ \text{nm}$ on mylar
9 keV X-rays were used for excitation.

X 線スペクトルの測定を行う場合, I_0 の測定はピンホール上流のイオンチャンバーを用いることで十分な精度が実現できる. 一方, XAFS 等の測定ではピンホールでの透過率のわずかな変動が問題となる場合も多い. 従ってこのような場合はピンホールと試料とのわずかな空間に散乱 X 線を測定する I_0 モニターを設置した.

3.2 検出限界

検出下限を評価するために薄膜試料 (蒸着膜), 軽元素マトリックスの薄い試料などを測定した. Fig. 6 は $10\ \mu\text{m}$ のピンホールを用いてビームサイズを制限し, $9\ \text{keV}$ X 線を用いて Ni 薄膜を測定した結果である. この場合の光子数は 2×10^7 個/s であり, 100 秒間での測定時間での検出下限は膜厚にして $67\ \text{pm}$, 絶対量にして $0.1\ \text{pg}$ に相当する. その他の薄い試料についても $10\ \mu\text{m}$ 程度のビームサイズでは検出限界は数

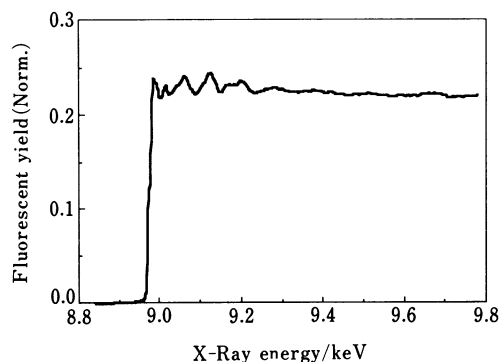


Fig. 7 7 Cu K edge-XAFS spectrum of Cu evaporated thin film of 15 nm

Fluorescence yield method was employed and the data acquisition time was approximately 2 h for the complete spectrum.

ppm であったが、絶対量では 0.1 pg 程度の微量元素を検出することができる。

Fig. 7 には 15 nm の Cu 薄膜について、100 μm 径のビームで測定した Cu K 吸収端での XAFS を示す。測定には Si(Li) 1 台を用い、全データの取得に約 2 時間を要した。ビームサイズから計算される試料量は 1 ng であるが、半日程度の積算と S/N の多少の劣化まで許容すれば、100 pg 程度の微量試料で XAFS 測定が可能である。

3・3 試料への熱的なダメージの比較

緒言にも触れたように、発光 X 線を測定する点では蛍光 X 線分析は粒子励起 X 線分析 (PIXE)、電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA) と同じ手法である。特に、PIXE は感度の面でも試料雰囲気に対する制約の少なさからも類似点が多いが、単色化した放射光 X 線を用いる場合は、熱的なダメージの点で非常に優れている¹⁸⁾。イオンビームによる局所的な温度上昇については既に試算が行われている¹⁹⁾が、同様なモデルを用いて放射光 X 線による試料の温度上昇を評価した。Fig. 8 に計算に使用したモデルを示す。厚さ d (m) の円盤状の試料に一樣な強度分布を持つ半径 R_1 のビームを照射している場合を考える。ビームは試料中で一樣にエネルギーを失い、そのエネルギーはすべて熱に変換する。試料の外周には温度 T_2 で一定のヒートドレインがあり、発生した熱の移動は伝導だけを考え、半径 r の円盤からの熱の流出についての定常状態を考え、境

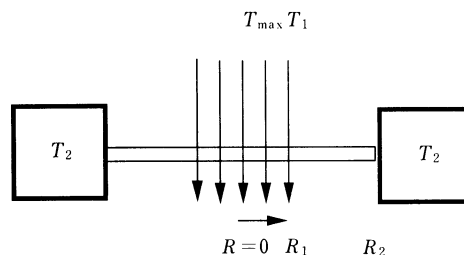


Fig. 8 The geometry used for the calculation of local temperature distribution with the continuum X-ray irradiation

界条件 $T(R_1) = T_1$, $T(R_2) = T_2$ を用いると以下の式が与えられる²⁰⁾。

$$T(r) = T_1 + Q/(4kd) [1 - (r/R_1)^2] \quad (1)$$

$$= T_1 - Q/(4kd) [2 \ln(r/R_1)] \quad (2)$$

但し、 q は単位面積当たり発生する熱量 (W/m^2)、 $Q = qR_1^2$ は試料に与えられた全熱量 (W)、 k は熱伝導率 ($W/m/K$) であり、ヒートドレインと試料中心部との温度差は以下の式で与えられる。

$$(T_{max} - T_2) = \Delta T [1 + 2 \ln(R_2/R_1)] \quad (3)$$

ここで ΔT はビーム照射領域内での温度差であり

$$\Delta T = T_{max} - T_1 = Q/4kd \quad (4)$$

で与えられる。ビームにより与えられる全熱量 Q が同じ条件ではヒートドレインとの温度差は R_1 と R_2 の比により決まり、 R_2 が大きいほど温度差も大きくなる。しかし、放射などの寄与により実際には $r < R_2$ の条件で試料温度は T_2 に収束すると考えられる。従って正確な温度上昇を求めることは困難であり、 ΔT を熱的ダメージの指標として用いた。

Fig. 9 には環境試料として杉の年輪を測定した結果を示す。動植物中の微量元素を測定することは環境汚染モニターの一手法であり、年輪、貝殻などの試料は現在までの数年から数十年の情報を得ることができる意味で重要である。この試料について実際に 200 μm 径の X 線 (10 keV, 6×10^8 photons/s) と $100 \times 500 \mu m^2$ のプロトンビーム (2.5 MeV, 20 nA) の照射を行った。試料は 50 μm 厚に切断されているため、X 線、プロトンビームのそれぞれ 99%、87% は透過するが、吸収された

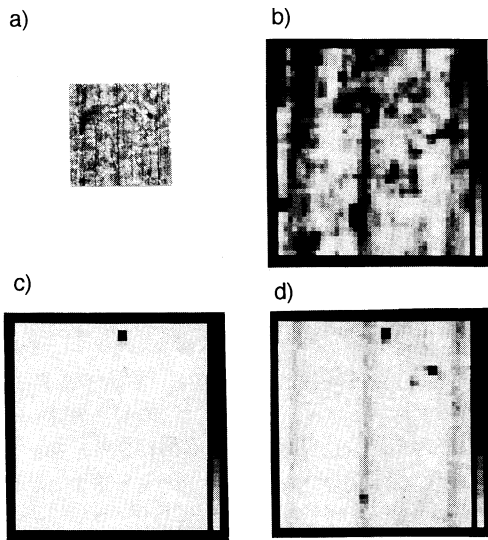


Fig. 9 a) Photograph of a tree ring after irradiation with 10 keV X-rays and b) Ca, c) Cu and d) Zn XRF images of the tree ring

A region of 3 mm×3 mm was measured with a data acquisition time of 10 s for each pixel.

ビームがすべて熱に変わると考え式(4)の ΔT を求めた。木材の熱電導率は 0.12 とした。X 線に対しては ΔT は 1 K 以下であったが、プロトンビームに対しては 270 K という値が得られた。実際、プロトンビームを照射後の試料ではビーム照射位置が炭化しており、深刻なダメージが現れていた。一方、放射光を照射した領域には、目視的にはダメージは全く現れなかった。得られた元素分布像中で Ca は主成分元素であり、年輪の構造に対応した像が得られている。又、Cu や Zn については試料中で局在していることが分かる。Cu の濃度は最も強度の強い画素では数十 ppm と考えられるが、測定領域で平均すれば 0.1 ppm 以下の微量成分であり、非破壊的に微小領域の微量元素測定が可能であることを示している。

4 微小領域での蛍光 X 線定量分析²¹⁾

空間分解能を持った測定が必要となる不均一試料では試料の厚さ、組成等は一般に未知であるため、定量分析用にマトリックスの等しい参照試料を用意することは困難である。従って放射光のエネルギー可変性を利用することで、実験的にマトリックス効果を評価する定量分析法を考案した。

4・1 定量法の原理

エネルギー E の単色 X 線を励起光に用いた場合の、試料からの 1 次の蛍光 X 線強度²²⁾を考える。厚さ t の試料からの蛍光 X 線強度は次式で与えられる。

$$I_f(E) = \mu_{iH}(E) Q I_0(E) W_i(\rho/\rho_i) t / \sin\phi \times F \quad (5)$$

$$F = \{1 - \exp(-At)\} / At \quad (6)$$

但し、 $A = \mu(E) / \sin\phi + \mu(E_f) / \sin\phi$ であり、 ϕ は入射 X 線と試料のなす角度、 ϕ は検出器と試料のなす角度(取り出し角)を示す。又、 μ_{iH} 、 W_i 、 ρ_i はそれぞれ試料中元素 i の光電吸収係数 (1/cm)、重量分率、密度を表す。ここであるマトリックスの試料について蛍光 X 線強度の試料厚さ依存性を考えると、試料厚さと信号強度が比例する薄い試料、試料厚さの増加に対して信号が飽和している無限厚試料、そして二つの領域の間に位置する中間厚試料に分類することができる。誤差 1% の定義で考えれば、 At の値にして 0.02 から 4.61 が中間厚試料に相当する。薄い試料は作製が困難なこともあり、通常は無限厚試料を用いて定量分析が行われるが、X 線顕微鏡での測定では空間分解能を劣化させないために、通常は薄片化を行う。従って従来は定量分析が困難であった中間厚試料について、定量分析法が必要となった。

ここで式(6)で表される補正係数 F を求めることができれば、補正された蛍光強度の I_f/F は試料厚さに比例するはずであり、薄膜の参照試料又は F が既知の中間厚の参照試料を用いてマトリックスによらずに定量分析が可能である。実験的にこの F を測定するために、radiator (対象元素の塊) を試料の背面に設置して光源とする手法が考案された²³⁾²⁴⁾。しかし、 At を求めるためには radiator 単独での測定、試料+radiator での測定、試料単独での測定といった 3 回の蛍光 X 線の測定が必要であるため、現在ではほとんど用いられていない。放射光走査型 X 線顕微鏡では、試料上のビーム位置を一定に保ったまま入射ビームのエネルギーを変化させることが可能である。従って、中間厚試料について、試料上の微小領域で $\mu(E)t$ 、 $\mu(E_f)t$ を透過光強度測定から求め、 F を決定することが可能である。これにより中間厚試料について定量分析が可能となった。

4・2 中間厚試料についての応用

考案した定量分析法の応用として、国立環境研標準試料 No. 6 “ムラサキガイ”²⁵⁾ について試料中の鉄濃度を定量した。開封した直後の瓶から試料をひょう量し、KBr 錠剤成型器で 13 mm 径のペレットに加圧成型し

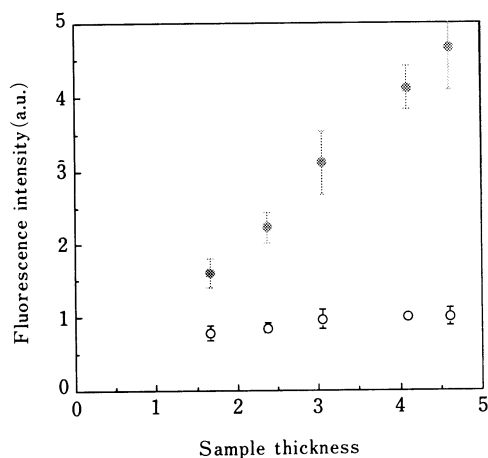


Fig. 10 Fe XRF intensities (white circles) and corrected XRF intensities (black circles) from pellets made from NIES certified reference material No. 6 Mussel as a function of sample thickness. Vertical bars represent standard deviations.

た。厚さの異なる五つの試料を作製し、それぞれについて 9 keV X 線を 200 μm 径に制限したビームを用いて蛍光 X 線スペクトルを測定した。同時に透過 X 線の測定も行い、空試験の測定値から透過率を求めた。又、Fe K_{α} 線に対する試料での自己吸収を評価するために、蛍光 X 線測定を行ったのと同じ場所で 6.4 keV の X 線に対する透過率測定を行った。ペレット内での不均一性が大きいため、試料内の 5 か所で蛍光 X 線測定と二つの入射 X 線エネルギーでの透過率測定を行った。Fig. 10 には五つの試料について得られた蛍光 X 線強度と、透過率測定から実測した At を用いて補正した蛍光 X 線強度を示す。補正後の蛍光 X 線強度は、試料厚さに対して良好な直線関係が得られている。又、薄い試料として 14.3, 19.1, 106 nm の鉄蒸着薄膜を用意し、面密度既知の参照試料として同じ条件で蛍光 X 線の測定を行った。参照試料からの直線の検量線と補正を行った蛍光 X 線強度を比較することで、試料中の鉄の面密度、 $W_i\rho t$ を求め、ひょう量値から求めた面密度で割ることにより鉄の濃度を求めた。この試料に関する保証値は 158 ppm であるが、本定量法により得られた鉄濃度は五つの試料すべてにおいて試料厚さによらず誤差の範囲で一致した。同一試料中 5 か所での測定では 7% から 14% の相対誤差が生じたが、この原因は試料が不均一であるためであり、測定値の精度はカウント数により支配されていると考えられる。

5 微小部での蛍光 XAFS 法²⁶⁾

エネルギー可変な強力 X 線ビームの実現により、初めて微小部での XAFS 測定が実現した。従来のバルク分析では試料厚さの調整が容易な試料が多く、透過法が用いられることが多い。蛍光 X 線法が用いられるのは対象元素が希薄な場合や基板表面の薄膜などに限られていた。しかし、空間分解能を要する測定では試料厚さの調整は制約があり、又対象元素の濃度も未知であることを考えれば、蛍光 X 線法による測定が中心になると考えられる。高濃度の元素や厚い試料について蛍光 X 線法による XAFS 測定例は少ないが、このような場合に X 線吸収端近傍微細構造 (X-ray absorption near edge structure, XANES) の領域でエッジのプロファイルが強調される例²⁷⁾や、EXAFS 振動の振幅が減少すること²⁸⁾などが報告されている。本研究では、これら XAFS スペクトルの変形を定量的に取り扱うとともに、変形を抑える実験条件の検討を行った。

5・1 自己吸収による蛍光 XAFS スペクトルの変形

無限厚の試料について考えれば、蛍光 X 線収量のエネルギー依存性は式 (5) から以下のように変形される。但し、光電吸収係数 μ_{iH} が最大値をとるエネルギー、 E_H での蛍光 X 線収量で規格化を行っている。又、実際の測定と同様に $\phi + \psi = 90^\circ$ とした。

$$I_m(E, \phi) = \mu_{iH}(E) / \mu_{iH}(E_H) D(E, \phi) \quad (7)$$

但し

$$D(E, \phi) = \frac{(\mu(E_H) / \mu(E_f)) \tan \phi + 1}{(\mu(E) / \mu(E_f)) \tan \phi + 1} \quad (8)$$

蛍光 X 線収量のエネルギー依存性が光電吸収係数 $\mu_{iH}(E)$ に比例する場合は正しい XAFS が得られるが、 $D(E, \phi)$ が定数とみなせない場合は自己吸収による XAFS スペクトルの変形が生じる。対象元素の濃度が高い場合は試料全体としての吸収係数のジャンプ比も大きく、 E_H 付近での $D(E, \phi)$ の値も大きくなることが理解できる。一方、自己吸収による変形が現れる試料でも、取り出し角 ϕ を小さくすることで $D(E, \phi)$ は 1 に近付き変形を抑えることができると考えられる。

5・2 取り出し角依存性を用いた自己吸収の評価

表面を研磨した無限厚の鉄の塊を試料として、蛍光 X 線収量の取り出し角依存測定と蛍光 XANES 測定を行った。Fig. 11 に E_H に対応する約 7.13 keV の X 線

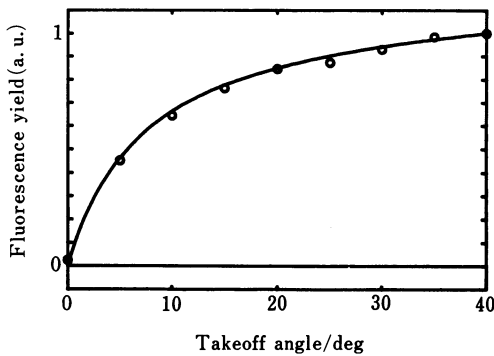


Fig. 11 The experimental (circles) and calculated (solid line) takeoff angle dependence of Fe K_{α} fluorescence yield from a thick iron section

The excitation energy was about 7.13 keV, which corresponded to the crest in the fluorescence Fe K-XANES spectra from a Fe 400 nm evaporated thin film.

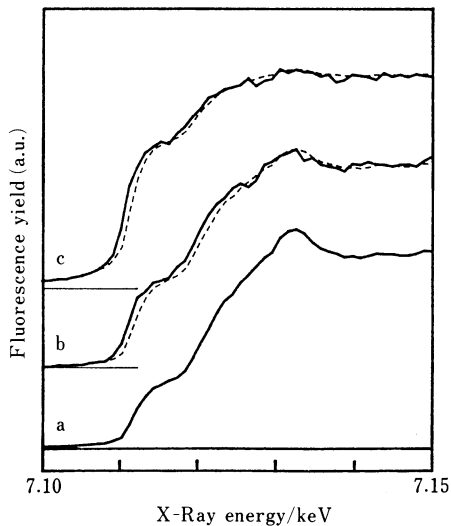


Fig. 12 Micro-XANES spectra of Fe obtained with the fluorescence yield method: (a) from an Fe 400 nm evaporated thin film on Mylar and from a thick iron section with takeoff angles of (b) 5° and (c) 40°

Solid lines show the observed data and the broken lines show the calculated XANES spectra $\mu H(E) \times D$.

を励起光として求めた Fe K_{α} 蛍光 X 線収量の取り出し角依存性を示す。得られたデータを式(7)に対してフィッティングを行った結果、 $\mu(E_H)/\mu(E_f) = 7.7$ という値

が得られた。

又、Fig. 12 に取り出し角 $\phi = 5$ 度 (b)、40 度 (c) で測定した Fe 蛍光 XANES スペクトルを示す。比較のための薄膜からの XANES スペクトル (a) を示す。(b)、(c) では (a) と比べてエッジ部分が相対的に強調され、又 (b) と (c) では取り出し角が小さいほうが変形が少なくなっている。更に薄膜のプロファイルを基に、無限厚試料についてのプロファイル $\mu H(E) \times D(E, \phi)$ を計算した結果を破線で示す。この計算は実験結果とよく一致しており、 $D(E, \phi)$ によりプロファイルの変形が正確に表現されることを示している。

$D(E_H)$ は $\phi = 5$ 度、40 度の場合それぞれ 1.6、4.6 であり、変形が 1 割以下に抑えられる ϕ は 0.8 度に相当する。組成未知の無限厚試料についても同様の手法で、 $D(E_H)$ を ϕ の関数として取り扱うことが可能であり、蛍光 X 線収量の取り出し角依存測定から、蛍光 X 線収量法で得られた XAFS がゆがみを受けない条件を決定することができる。

6 高圧合成ダイヤモンド単結晶中の不純物分析²⁹⁾³⁰⁾

励起 X 線エネルギー可変な走査型蛍光 X 線顕微鏡により、微量元素の定量的な分布測定と局所での微量元素の XAFS 測定が可能となったが、合成ダイヤモンド中の不純物分析においてその有効性が確認された。大型のダイヤモンド単結晶を合成する場合、高圧高温の条件が必要とされ、その際に Fe、Co、Ni などの合金が触媒として使用されることが多い³¹⁾。合成されたダイヤモンド単結晶に合金中の Ni が選択的に固溶することは一部の系について報告があるが、Ni は本当に固溶しているのかどうか、又固溶している場合の濃度はどの程度であるかはこれまで明らかになっていなかった。

Fig. 13 は Fe、Ni 合金を触媒として合成したダイヤモンド単結晶をイメージングした結果である。試料は (110) 面に平行に 277 μm 厚に切断、研磨されており、透過 X 線像から試料の外形を見ることができる。Ni の蛍光 X 線像は結晶内で Ni 濃度が大きく異なることを示している。Ni の強い領域は (111) 成長セクターに対応しており、(100) 成長セクターではほとんど信号が観測されていない。一方、Fe については局所的に信号が強い点が現れているが、これらは光学顕微鏡による観察からも合金のまま結晶に取り込まれた包有物によると考えられる。

Fig. 14 に Fig. 13 上に示した 2 点で測定した蛍光 X 線スペクトルを示す。(111) 成長セクターでは Ni の

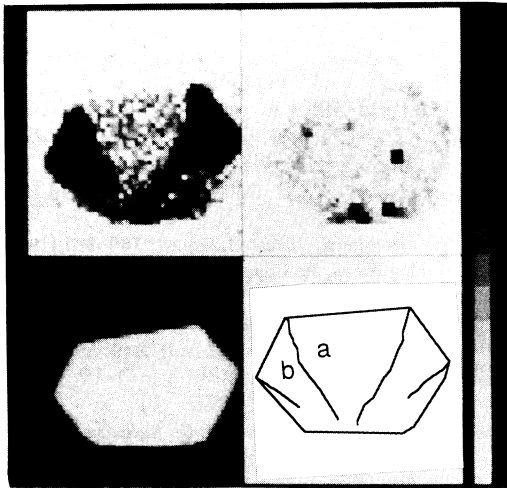


Fig. 13 X-ray images of a synthetic diamond crystal: (upper left) Ni K α , (upper right) Fe K α , (lower left) scattered X-ray images

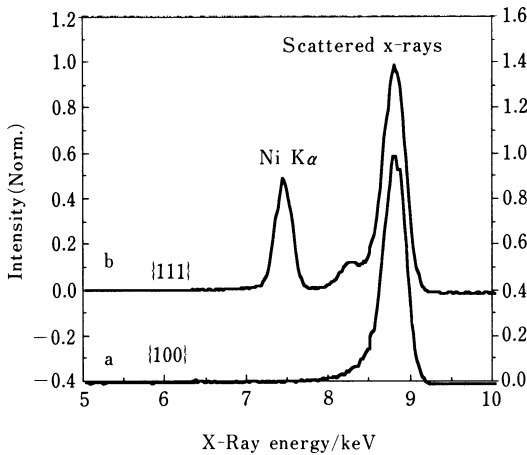


Fig. 14 SRXRF spectra from a synthetic diamond crystal measured at a) (100) and b) (111) growth sectors

明りょうなピークが観察されているが (100) 成長セクターでは Ni が存在するとしても測定の出検下限 (0.3 ppm) 以下である。前述の定量分析法を用いて (111) セクターの Ni 濃度を決定したところ、この試料では 30 ppm であることが明らかになった。Ni だけが選択的に固溶する理由、又成長セクターによって固溶量が大きく異なる理由は明らかではないが、この結果は (100)

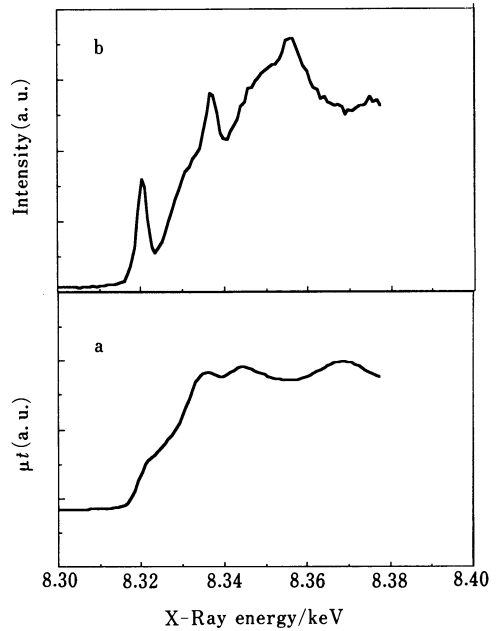


Fig. 15 Ni K-edge XANES spectrum obtained from a) a Ni foil of 8 μm in thickness (transmission method) and b) Ni dissolved into (111) growth sector of a synthetic diamond crystal (XRF yield method)

成長セクターの成長速度が大きい条件で合成を行うことで、不純物の少ない単結晶を育成できることを意味している。蛍光 X 線スペクトルからは元素の種類と濃度に関する情報が得られるが、XANES を測定することで Ni の存在状態に関する情報が得られる。Fig. 15 には (111) 成長セクターで測定した NiK 吸収端での XANES と、参照試料である Ni はくについての XANES を示す。(111) 成長セクター中の Ni は金属 Ni の XANES とは大きく異なっており、合金中の Ni が微小な包有物として取り込まれているのではなく、固溶した状態で存在していると考えられる。実際に包有物と思われる位置で同様な測定を行うと、金属 Ni に対応する XANES が得られている。XANES は X 線を吸収した原子の電子状態を反映しており、Fig. 15 (b) についても経験則からある程度の推定が可能である。この XANES では吸収端のエネルギーよりも低いプレッジに鋭いピークが現れている。このピークは Ni が位置するサイトの対称性と大きく関係することが知られている。ダイヤモンドへの固溶サイトとしては代表的なものとして 4 配位の侵入型、置換型のサイトと 6 個の原子

によるすこしゆがんだ六角形の中心にあたる侵入型のサイトが考えられるが、強いプレッジピークは Ni が正四面体 4 配位をしたサイトに位置していることを示している。

本論文で紹介した研究を進めるに当たっては、合志陽一博士 (東大工)、飯田厚夫博士 (高エネ研・放射光)、青木貞雄博士 (筑波大物工)、若槻雅男博士 (筑波大物質工) から多くのご指導、ご助言をいただいた。高エネ研での実験では多くの課題を採択していただき、貴重なマシナタイムを使わせていただいたことに感謝しています。又、東大工・大学院生だった中村文彦、鈴木説男、小林一雄、閻梁各氏から実験に関して協力をうけた。記して感謝の意を表します。

文 献

- G. Schmahl, D. Rudolph (Ed.): "X-ray Microscopy" (1984), (Springer, Berlin); P. C. Chen, G. J. Jan (Ed.): "X-ray Microscopy II", (1987), (Springer, Berlin); A. G. Michette, G. R. Morrison, C. J. Buckley (Ed.): "X-ray Microscopy III", (1992), (Springer, Berlin).
- P. Horowitz, J. A. Howell: *Science* (Washington, D.C.), **178**, 608 (1972); P. Horowitz: *Annals New York Academy of Sciences*, **306**, 203 (1978).
- F. v. Langevelde, G. H. J. Tros, D. K. Bowen, R. D. Vis: *Nucl. Instrum. Methods*, **B49**, 544 (1990).
- A. C. Thompson, Y. Wu, J. H. Underwood, T. W. Barbee: *Nucl. Instrum. Methods*, **A255**, 603 (1987).
- K. Saito, K. Inagawa, K. Kohra, C. Hayashi, A. Iida, N. Kato: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1519 (1989).
- B. Lai, W. B. Yun, D. Legnini, Y. Xiao, J. Chrzas, P. J. Viccaro, V. White, S. Bajikar, D. Denton, F. Cerrina, E. DiFabrizio, M. Gentili, L. Grella, M. Baciocchi: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1877 (1992).
- V. H. Wolter: *Ann. der Phys.*, **6**, 286 (1952); V. H. Wolter: *ibid.*, **6**, 94 (1952).
- J. H. Underwood, J. E. Milligan, A. C. deLoach, R. B. Hoover: *Appl. Opt.*, **16**, 858 (1977).
- Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, K. Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1260 (1987).
- Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, K. Sakurai: *Adv. in X-ray Anal.*, **31**, 495 (1988).
- S. Hayakawa, A. Iida, S. Aoki, Y. Gohshi: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2452 (1989).
- 橋本 洋, 神垣恵治, 青木貞雄, 節垣裕一, 畦地宏, 山中正宜, 山中龍彦, 井沢靖和, 山中千代衛: *精密工学会誌*, **54**, 55 (1988).
- A. Savitzky, M. E. Golay: *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- W. Ehrenberg: *Nature* (London), **160**, 330 (1947).
- S. Hayakawa, A. Iida, S. Aoki, Y. Gohshi: *Adv. in X-ray Anal.*, **32**, 141 (1989).
- S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki, M. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods*, **B49**, 555 (1990).
- 初期の実験で使用した楕円ミラーのパラメーターについては文献 10) を参照。
- C. J. Sparks, Jr.: "Synchrotron Radiation Research", Edited by H. Winick, S. Doniach, Chap. 14, (1980), (Plenum, New York).
- J. A. Cookson: *Nucl. Instrum. Methods*, **B30**, 324 (1988).
- H. S. Carslaw, J. C. Jaeger: "Conduction of heat in solids, 2nd ed.", p. 189, (1986), (Clarendon Press, Oxford).
- S. Hayakawa, A. Iida, Y. Gohshi: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 509 (1991).
- R. Tertian, F. Claisse: "Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis", Chap. 9, (1982), (Heyden, London).
- ref. 22) p. 282.
- J. Leroux, M. Mahmud: *Anal. Chem.*, **38**, 76 (1966).
- K. Okamoto, K. Fuwa: *Anal. Sci.*, **1**, 206 (1985).
- S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki, K. Sato: *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2545 (1991).
- K. Sakurai, A. Iida, Y. Gohshi: *Anal. Sci.*, **4**, 3 (1988).
- D. M. Pease, D. L. Brewster, Z. Tan, J. I. Budnick, C. C. Law: *Phys. Lett.*, **A138**, 230 (1989).
- M. Wakatsuki, S. Hayakawa, S. Aoki, Y. Gohshi, A. Iida: *Proc. of ICNDST-2*, p. 143 (1992).
- S. Hayakawa, F. Nakamura, Y. Gohshi, M. Wakatsuki, H. Kagi: *Proc. of IUMRS-ICAM93*, p. 1559 (1994) (Elsevier, Amsterdam).
- 若槻雅男: *応用物理*, **58**, 366 (1989).

要 旨

放射光 X 線の集光光学系を作製し、微小部での蛍光 X 線測定が可能な走査型 X 線顕微鏡を開発した。この顕微鏡により極微量の元素について蛍光 X 線法による定性、定量分析が可能であるだけでなく、X 線吸収端微細構造 (XAFS) スペクトルから局所での化学状態に関する情報を得ることができる。本論文では作製した顕微鏡について X 線集光光学系、検出限界、微量不純物の状態分析への応用を取り上げるとともに、放射光のエネルギー可変性を利用した蛍光 X 線定量分析法、蛍光 X 線収量法での XAFS 測定における自己吸収効果についても取り上げる。