

EPMAによる微小領域のMgのX線吸収微細構造測定

河合 潤*・高橋 秀之*²・林 好一*・岡崎 真也*・栗倉 泰弘*

Magnesium K X-Ray Emission Spectra of Mg, MgO and Olivine
[(Mg, Fe)₂(SiO₄)] by EPMA and XRF

Jun KAWAI, Hideyuki TAKAHASHI, Kouichi HAYASHI, Shin'ya OKAZAKI and Yasuhiro AWAKURA

Synopsis : Magnesium K X-ray emission spectra of Mg, MgO, and olivine [(Mg,Fe)₂(SiO₄)] are measured using an electron probe X-ray microanalyzer (EPMA) and an X-ray fluorescence spectrometer (XRF). It is demonstrated that the fine structures in the low energy side of the K α X-ray emission spectra resemble the genuine X-ray absorption spectra which are measured using a soft X-ray synchrotron radiation beam line. Radial distribution of atoms in metallic magnesium is obtained by the Fourier transform of the measured XRF spectrum. Based on the above experimental results, we propose a convenient X-ray absorption spectroscopic method using an EPMA. Using this method, X-ray absorption spectra of a local area as small as a diameter of a few tens of μm is observable within a few hours of measuring time.

Key words: EXAFS; EXEFS; EPMA; X-ray spectroscopy; microbeam analysis.

1. 新しい局所X線吸収スペクトル分析法とシンクロトロンを用いた従来法

材料のX線吸収スペクトルは、伝導帯の電子構造を反映し、化学状態分析や物性研究の強力な研究手段となるが、軟X線領域に於いては、シンクロトロン放射施設を利用しても困難は大きく、SiやAlが測定可能なシンクロトロンビームラインは日本国内に数本しかない。このように測定が困難な軟X線吸収スペクトルを、国内に数千台ある蛍光X線分析装置(XRF)や、電子プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて簡易に測定する方法を開発した。本報告では、MgのK殻(1s電子)吸収スペクトル測定例について報告する。

XRFやEPMAは元素の定性・定量分析の簡便な方法として工業プロセス管理や故障原因解明等に広く使われているが、こうした蛍光X線スペクトルの中に、X線吸収スペクトルと酷似したスペクトル成分が存在することを、河合らは1993年に予言し¹⁾、1997年初めになって、実際にそのスペクトル成分を金属アルミニウムや酸化アルミニウムのK α 蛍光X線スペクトル近傍に発見した^{2,3)}。本方法を用いたX線吸収スペクトル測定例として、Na⁴⁾、Al^{1-3,5)}、Si⁶⁻⁹⁾の報告がある。このうちEPMAを用いた微小領域の測定例は田沼ら⁵⁾のAlと我々の文献⁹⁾のSiのみである。

X線吸収スペクトルは吸収端からのエネルギーにより、便宜的に2つに分類されている。吸収端からエネルギーが50eV程度高エネルギー側までに鋭い複雑な構造のスペクトルが出現するが、これをX線吸収端近傍微細構造

(NEXAFS, Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, またはXANES, X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼び、非占有電子軌道(伝導帯)の電子構造を反映すると考えられている。また吸収端から約50eV高エネルギー側から始まり1000eVまで続く緩やかな振動構造を拡張X線吸収端微細構造(EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure)と呼び、結晶、アモルファス、液体中の目的原子の周りの配位構造を反映すると考えられている。EXAFSの微細振動構造をフーリエ変換すると、X線を吸収した原子からその近傍原子までの原子間距離や配位数を決めることができる。XANESとEXAFSをあわせてX線吸収スペクトルと呼んだり、X線吸収微細構造(XAFS, X-ray Absorption Fine Structure)と呼んだりする。

X線吸収スペクトル測定のためには、Fig. 1aに示すごとく通常の可視光の吸収スペクトル測定と同様に、入射光の波長を変化させながら入射光強度 I_0 と物体を透過した透過光強度 I を測定し、

$$I = I_0 e^{-abc} \dots \dots \dots (1)$$

の関係を利用して、未知のパラメータ a (吸光係数)、 b (物体の厚さ)、 c (濃度)を決める(透過法)。X線吸収スペクトルは波長(またはX線のエネルギー)に対して式(1)の a をプロットしたものであり、そのスペクトル形状は、電子構造や配位構造を反映する。透過法は試料がX線を透過させ得るほどに薄い必要がある。最近Fig. 1bに示すように電流計を試料につなぎ、光電効果による試料電流計測を利用した測定法が多く使われる。X線吸収係数が

平成10年6月26日受付 平成10年8月6日受理 (Received on June 26, 1998; Accepted on Aug. 6, 1998)

* 京都大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

*² 日本電子(株) (EOL Ltd.)

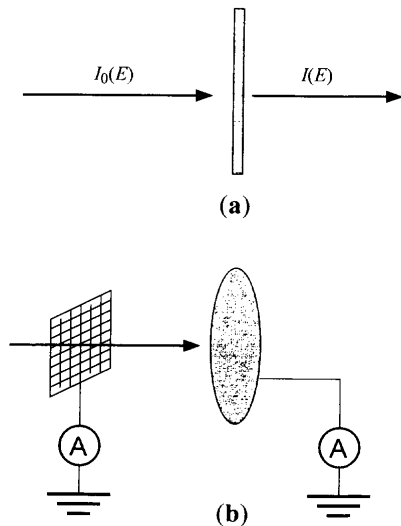


Fig. 1. Methods of measuring the X-ray absorption spectra. (a) Transmission method. (b) Total electron yield method. Method (b) was used in the present spectroscopic measurement using a synchrotron radiation facility.

大きい場合には、光電効果も顕著で試料に流れる電流も大きくなるからである。この方法は、サンプルから放出されるすべての電子を計測するので「全電子収量法」と呼ばれる。全電子収量法では、X線を透過させる必要がないので、どのような形状の試料でも測定可能である。

X線吸収スペクトル測定のためには、光源として波長可変X線源が必要である。回転対陰極を用いた実験室用のX線吸収分光装置が市販されているが、高価であり用途も限られる。シンクロトロン放射光の波長可変X線光源を、グレーティングモノクロメータや結晶モノクロメータで単色化して用いる方法が一般的である。遷移金属などの硬X線領域の吸収スペクトルは、つくば市の高エネルギー加速器研究機構や兵庫県西播磨のSPring-8などのシンクロトロン放射光施設を用いればルーチン化した作業で測定可能である。NaやAlなど軽元素は軟X線領域であるため、大気や窓材を透過する際のX線の減衰が著しく、 10^{-8} Torr程度の超高真空チャンバーが、窓なしで高エネルギー電子蓄積リングに直結されている必要があり、測定チャンバーの真空悪化が加速器本体の真空度に直接影響するため、軽元素・軟X線が原理的に測定可能なシンクロトロン放射光ビームラインは存在するが、ルーチン分析に使えるシンクロトロンビームラインは日本国内にない。従って、軽元素・軟X線測定のためには、真空チャンバーの設置から光軸合わせまで自前で行う必要がある。これは技術的な熟練を要する作業である。このように軽元素・軟X線スペクトル測定は、原理的に可能でも実用上は困難であるため、表面化学等の基礎物性研究以外の目的でシンクロトロンを用いた例は少ない。

しかしながら本報告に述べるEPMAやXRFを用いるX線吸収スペクトルの簡易測定法を用いれば、従来測定が困

難であった軽元素のX線吸収スペクトルが容易に測定できる。本報告ではマグネシウムについて、EPMA、XRFおよびシンクロトロン放射光を用いた測定スペクトルの比較を行い、EPMAを用いれば短時間(2~3時間)で、直径数十 μm の円形領域のX線吸収スペクトルが容易に測定でき、鋼中の介在物やスラグの局所分析に応用できる可能性があることについて指摘したい。

2. 測定方法

本方法の測定には、電子プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)および蛍光X線(XRF)を用いた。つくば市の高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設(フォトンファクトリー)で真のX線吸収スペクトルを測定し、EPMAやXRFと比較した。

試料として金属マグネシウム、酸化マグネシウム、およびカンラン石を測定した。

EPMAは日本電子Super Probe JXA-8800Rを用いた。加速電圧15kV、照射電流 $0.21\ \mu\text{A}$ 、電子ビーム径 $40\ \mu\text{m}\phi$ 、分光素子はローランド円半径140mmのヨハン型TAP(thallium acid phthalate)湾曲結晶を用いた。測定範囲は $10.029\sim 12.884\ \text{\AA}$ の間を $0.004604\ \text{\AA}$ 間隔で測定した(全チャンネル数621)。測定時間は1チャンネル当たり1秒(カンラン石、MgO)または0.5秒(金属Mg)で、カンラン石とMgOは20回、金属Mgは10回の積算を行った。真空度は 10^{-5} Torrであった。試料調製は通常のEPMA測定と全く同じで、固体試料を樹脂で固定し、導電処理を施して測定した。EPMAは湾曲分光結晶を用いているので、平板分光結晶を用いているXRFよりもエネルギー分解能は高い。

XRFは島津XRF-1700蛍光X線元素分析装置を用いた。1次励起にはRhX線管を管電圧40kV、管電流30mAで用いた。分光結晶は平板TAP(001)($2d=25.75\ \text{\AA}$)、ソーラースリットは高分解能のものを用いた。1チャンネル10秒で 40° から 80° までステップ角 0.05° (2θ)で、金属MgとMgOについて18回測定を繰返し積算した。真空度は0.2 Torr、試料は、金属は平板、MgOは粉末をブリケット状にプレスするという通常の蛍光X線の試料調製と同様の方法を用いた。

真のX線吸収スペクトルは、最近改良が行われたフォトンファクトリーのビームラインBL-11Aで北島により測された。ビームサイズは、2mm(水平) \times 0.5mm(垂直)で、2.5GeV電子蓄積リングのリング電流は、300~250mA程度の範囲で測定した。リング電流は、リニアックからの入射時は400mAあるが、測定中指数関数的に減衰し、蓄積リングの状態にもよるが、今回の測定時には、12時間で200mA台になった。モノクロメータ等ビームラインの詳細については文献¹⁰⁻¹³⁾を参照していただきたい。試料へ入射するX線の強度はX線波長に依存して変化するので、ビームラインの試料上流に設置した金をコーティングしたタ

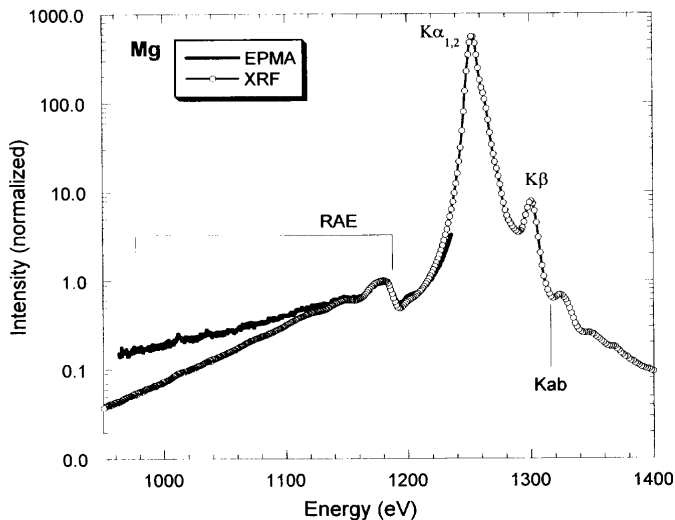


Fig. 2. Measured EPMA and XRF spectra of Mg metal. RAE: Radiative Auger effect, Kab: K absorption edge energy.

ングステンメッシュ（このメッシュを入射X線が透過後試料に照射される，Fig. 1b参照）に光电効果によって流れる電流を測定して I_0 とした。またX線が試料に照射して誘起される電流を I とし，X線吸収係数は I/I_0 により計算した（全電子収量法の場合対数をとらずに I/I_0 が吸収係数に比例する）。MgOは粉末試薬を，カンラン石は岩石を粉碎して，それぞれ導電性カーボン両面テープに貼り付けて測定した。測定時間は，スペクトルの前半では1チャンネル5秒，後半では10秒で1回測定した。1チャンネルの測定時間が異なっても I_0 として測定した電流の積算電荷で割り算をしたので，得られたスペクトルは連続になる。真空度は 10^{-8} Torr台であった。

3. 測定結果および他の測定方法との比較

EPMAとXRFで測定した金属マグネシウムのスペクトルをFig. 2に示す。Mg $K\alpha_{1,2}$ 線（K-L_{3,2}線）は1253 eV， $K\beta$ 線（K-M_{2,3}線）は1302 eV，K吸収端（Fig. 2でKabと表示）は1303 eVにある¹⁴⁾。自己吸収により， $K\beta$ 線がK吸収端に重なった場所でスペクトルがへこんでいるが，これは電子状態を反映したものではなく，X線が固体から表面まで出てくる間に固体中の他のMg原子のK吸収端で吸収されるためにへこんだものである。

Fig. 2でRAEと表示した低エネルギー側の微細構造は，放射的オージェ効果(radiative Auger effect)を意味し，Fig. 3のような遷移によって発生する特性X線である。このRAEがX線吸収スペクトルになることを利用するのが，本報告の簡易法である。

RAEでは始状態はK殻（1s軌道）に1個の空孔がある。この空孔は電子線(EPMA)またはX線(XRF)による励起によって生じたものである。2p軌道電子がその1s空孔へ遷移

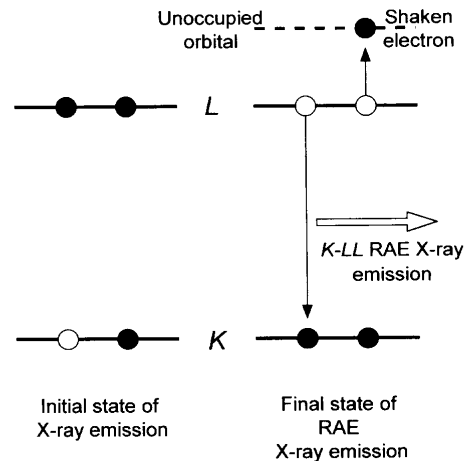


Fig. 3. Schematic energy level diagram of K-LL RAE X-ray emission.

することにより $K\alpha$ 特性X線が放射されるが，その時原子のポテンシャルが変化し，そのポテンシャル変化の摂動によって，関係ない別の2p電子が空準位へ遷移する（K-LLラジエーティブ・オージェ効果）。エネルギー保存則が成立するので，このような余分の電子の励起を伴うX線放射では， $K\alpha$ 特性X線のエネルギーから余分の2p電子のイオン化に要するエネルギーを差し引いたエネルギーのX線が放射される。このようなRAEは古くは1935年にBloch^{15,16)}によって研究されたが，理論的にポテンシャル変化の摂動が原因であり，X線光電子分光でいわれるところのshake-upやshake-offピークと理論的には同じ扱いができることがわかったのは，1970年代のÅbergら^{17,18)}の研究による。

EPMAの測定では，低エネルギー側のRAEの部分のみを測定した。Fig. 2のスペクトルではRAEの極大が1になるようにEPMAもXRFも規格化した。RAEの極大点ではEPMAが2400カウント（5秒），XRFが12万カウント（180秒）であった。EPMAの方がXRFに比べて950 eV～1150 eVのバックグラウンドが高いのは，プローブ電子の減速による制動放射白色X線がスペクトルに重なっているためである。

Fig. 4にはFig. 2のRAEを拡大したスペクトルを示した。この図では，RAEがX線吸収スペクトルと形状が一致することを強調するためにエネルギー軸の左右を逆転させて描いてある。残念ながら，シンクロトロン放射光を使用して金属MgのX線吸収スペクトルを測定することはそれほど容易ではない。それは，全電子収量法という測定法が，固体表面数十Åに敏感な測定法であり，金属Mgのスペクトルを測定するためには，表面の酸化膜を除去するための様々な前処理を必要とするからである。従って今回はシンクロトロンで金属Mgのスペクトルは測定できなかったので，真のX線吸収スペクトルとRAEがどの程度一致しているか，金属のスペクトルからは結論できない。しかし，このスペクトルは，3s金属に特徴的な形状をしており，金

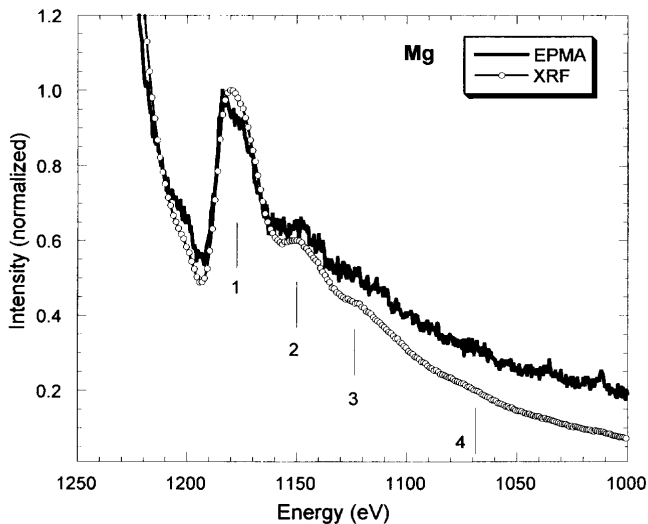


Fig. 4. Enlarged spectra of Fig. 2 in the vicinity of RAE spectra. Numbers 1–4 indicate EXAFS like fine structures in the X-ray emission spectra. The energy axis is inverted to mimic an EXAFS spectrum.

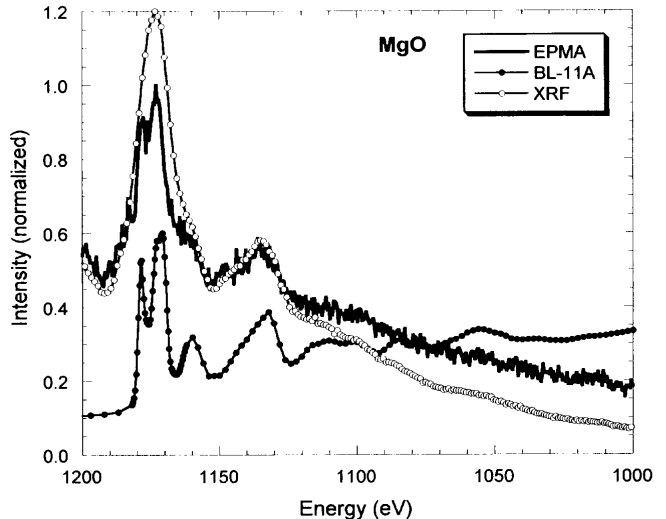


Fig. 6. Measured MgO spectra for EPMA, synchrotron radiation EXAFS, and XRF.

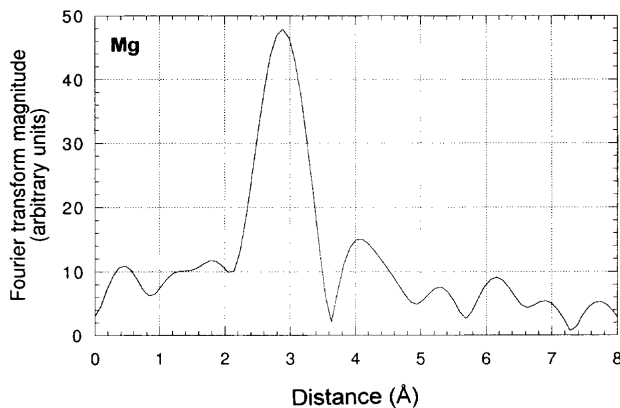


Fig. 5. Fourier transform of XRF spectrum in Fig. 4. Peaks at 2.90 Å and 4.15 Å correspond the first and the second nearest neighbor distances.

属Alとよく似ている。Fig. 4のMgのスペクトルには、1, 2, 3, 4というEXAFSと類似の微細構造があり、 S/N の良いXRFスペクトルをフーリエ変換すると、Fig. 5に示す動径分布関数が得られた。Mg-Mg原子間距離は、RAE電子が固体中で散乱される際の位相シフトを考慮してフーリエ変換する必要があるが、今回はこの位相シフト値がわからないので無視してフーリエ変換した。実際の金属のMg-Mg最近接原子間距離は3.21 Å、第2近接原子間距離は4.53 Åであるが、位相シフトを無視した動径分布関数(Fig. 5)から得られる第1、第2原子間距離はそれぞれ2.90 Å、4.15 Åとなった。Alの場合、位相シフトはよくわかっていて、それを考慮して原子間距離を求めると0.01 Å以内の誤差で第1、第2近接原子間距離を求めることができた³⁾。Mgについても位相シフトさえわかれば同様の小さな誤差で原子間距離を決定できると思われる。

Fig. 6にはMgOのEPMA、シンクロトロン放射光による真のK吸収スペクトル(BL-11A)、XRFの3つを重ねて示し

た。この図は、EPMAのスペクトルをRAEの極大で1に規格化し、XRFはRAE極大を1.2に規格化してある。またシンクロトロンスペクトルは、横軸のエネルギー E を

$$E = 2487 \text{ eV} - E_{\text{synch}} \dots\dots\dots (2)$$

として、エネルギーを反転させ、縦軸はEPMAスペクトルと大体高さが同じになるようにプロットした。ここで2487 eVはEPMAのRAE極大のエネルギーと、シンクロトロンXANESスペクトル極大のエネルギーの和である。 E_{synch} はシンクロトロンで測定した吸収スペクトルのエネルギーである。RAE極大のX線強度はEPMAが1300カウント(20秒)、XRFが4万5千カウント(180秒)であった。XRFの分解能はあまり良くないが、EPMAとシンクロトロンの測定を比較すると、微細構造が非常によく似ていることがわかる。EPMAを用いてX線吸収スペクトルが簡易に測定できることを示すものである。

Fig. 6に示した1200~1000 eVの範囲は、EPMAでは449チャンネル(その測定時間は150分)、シンクロトロンでは134チャンネル(20分)、XRFでは204チャンネル(10時間)であった。EPMAの測定時間150分は、シンクロトロンの20分と比較して遜色ないものである。シンクロトロンで測定する場合には、光軸合わせを含め準備に数時間を要するからである。EPMAスペクトルの S/N はシンクロトロンに比べて劣っているが、EPMAのステップ刻みが3倍細いことを考慮すれば、十分実用になることがわかる。

同様にFig. 7にカンラン石(olivine)の測定結果についてEPMAとシンクロトロンを比較した。シンクロトロンによる吸収スペクトルのエネルギーは式(2)を用いて換算した。カンラン石($\text{Mg,Fe}_2(\text{SiO}_4)$)はクドカンラン石(forsterite) $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ とテツカンラン石(fayalite) $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ の固溶体で MgO_6 八面体構造を持ち、 $(\text{Mg,Fe})\text{O}_6$ 八面体鎖を Si^{4+} がつないでいる¹⁹⁾。オリーブ緑色をしているところからolivineと

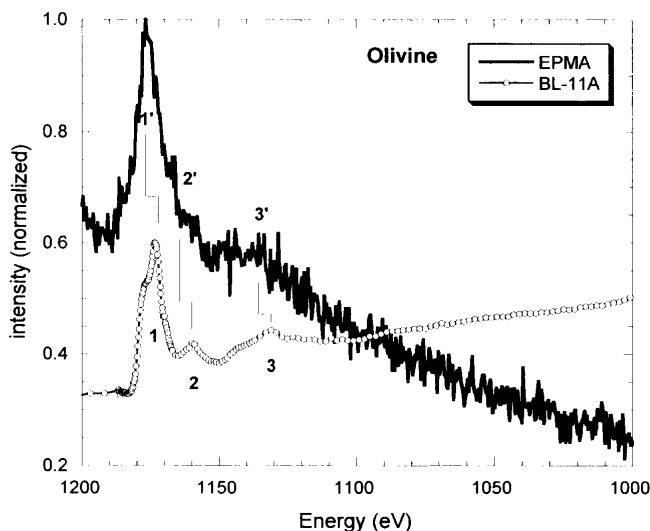


Fig. 7. Measured olivine spectra for EPMA and synchrotron radiation EXAFS.

呼ばれているようである。NaCl構造を持つMgOとは、第一近接配位構造が酸素6配位である点は似ているがそれ以外は異なる構造である。岩石見本を少量入手できたため、ある程度の量を必要とするXRF測定はあきらめ、EPMAとシンクロトロンスペクトルのみを測定した。EPMAとシンクロトロンを比較すると、Fig. 7に示すように、いずれも1, 2, 3という構造が出現し、その形状はよく似ている。またピーク1はMgOのように2本には分裂しない。この点も、EPMA, シンクロトロンともに、よく一致している。Fig. 6 (MgO)とFig. 7 (カンラン石)のスペクトルは有意な差異が認められるが、一方EPMAとシンクロトロンという原理的に異なる測定法のスペクトルでは、同一の物質は似通ったスペクトル形状をしている。しかしながら共通の式(2)では、カンラン石のスペクトルは2eV程度ずれている。これは軌道緩和が、カンラン石とMgOとで異なっているためであると考えられる。

4. 総括

電子プローブX線マイクロアナライザーや蛍光X線分光分析装置で、シンクロトロン放射光を用いるのと同様なX線吸収スペクトルの測定可能なことを、Mgの金属および酸化物について示した。今回の実験に用いたものと同じ使い方ができる電子プローブX線マイクロアナライザーや蛍光X線分光分析装置は、波長分散型といわれるものである

が、日本国内で数千台が現に使用されている。シンクロトロン放射光は、迅速で質の良いスペクトルが測定可能であるが、ビームタイムが限られており、また分析が必要な現場からは遠方にある。今回40 $\mu\text{m}\phi$ の局所のMgOのX線吸収スペクトルを150分で測定することができた。このような測定は、金属材料中の軽元素介在物の化学状態分析に応用可能と考えられる。介在物内ではMg, Al, Si等軽元素濃度が高いので、電子ビームを絞ることにより、S/Nの良いスペクトルが測定可能となるであろう。シンクロトロン放射光は、コスト的にも利便性の点でも、現時点では実用分析用にはほど遠いが、本報告のEPMAを用いたEXAFS法を用いればX線吸収分光実験がより一般化すると期待できる。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 北島義典氏にはシンクロトロン放射光によりMg化合物のXANESスペクトルを測定していただきました。本研究の一部は池谷科学技術振興財団の助成により行われました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) J.Kawai, T.Nakajima, T.Inoue, H.Adachi, M.Yamaguchi, K.Maeda and S.Yabuki: *Analyst*, **119** (1994), 601.
- 2) J.Kawai, K.Hayashi and Y.Awakura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997), 3337.
- 3) K.Hayashi, J.Kawai and Y.Awakura: *Spectrochim. Acta*, **B52** (1997), 2169.
- 4) J.Kawai, K.Hayashi and S.Tanuma: *Analyst*, **123** (1998), 617.
- 5) S.Tanuma and M.Nishio: *Spectrochim. Acta*, **B53** (1998), 505.
- 6) J.Kawai, K.Hayashi, K.Okuda and A.Nisawa: *Chem. Lett.*, (1998) 245.
- 7) J.Kawai, K.Hayashi, K.Okuda and A.Nisawa: *Rigaku-Denki Journal*, **29** (1998) 1, 23.
- 8) J.Kawai and K.Hayashi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **92** (1998), 243.
- 9) J.Kawai and H.Takahashi: *Spectrochim. Acta*, **B54** (1999) 1 (in press).
- 10) Y.Kitajima: *Photon Factory News*, **14** (1996) 2, 8.
- 11) Y.Kitajima: *Photon Factory News*, **15** (1997) 1, 13.
- 12) Y.Kitajima: *Photon Factory News*, **16** (1998) 4, 10.
- 13) Y.Kitajima, K.Amemiya, Y.Yonamoto, T.Ohta, T.Kikuchi, T.Kosuge, A.Toyoshima and K.Ito: *J. Synchrotron Rad.*, **5** (1998), 729.
- 14) E.W.White and G.G.Johnson, Jr.: *X-Ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables*. ASTM Data series DS 37A, ASTM, Philadelphia, (1970).
- 15) F.Bloch and P.A.Ross: *Phys. Rev.*, **47** (1935), 884.
- 16) F.Bloch: *Phys. Rev.*, **48** (1935), 187.
- 17) T.Åberg: *Phys. Rev.*, **A4** (1971), 1735.
- 18) T.Åberg and J. Utriainen: *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **32** (1971) C4, 295.
- 19) 桐山良一: 構造無機化学III, 第2版, 共立出版, 東京, (1978), 172.