ファインセラミック原料粉体の PIXE 分析

宮川佳子・斉藤和雄・丹羽博昭・阿藤康郎・宮川草児

(名古屋工業技術試験所)

粒子励起 X 線 (PIXE) 分析法は、最近、広い分野で使われ出している分析法であるが、その主な利点は、分析感度が高く、かつ、非破壊で多元素同時分析が可能なことである。一方、ファインセラミック原料中の不純物元素の種類と含有量は、焼成後の製品の品質を左右する重要な要素であるが、その分析手段はいまだ確立しておらず、数百 ppm 以下のレベルでは分析方法によって測定結果が大きく変動することがある。著者らは、PIXE 法によって、このセラミック原料中の微量元素分析を試み、若干の知見を得たので報告する。まず、MgO 試料に 2 MeV の陽子を照射した場合について、陽子エネルギー及び、Ca, Fe, Zn の K X 強度の深さ依存性を計算で求めた。その結果、MgO, SiC, Si_3N_4 , Al_2O_3 など、平均の原子番号が 10 程度の物質の PIXE 分析には $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの試料でも十分に薄いとはみなせないことが分かった。 $1\text{ }\mu\text{m}$ より薄い試料を調製するのはかなり難かしいが、それらの物質中における 2 MeV の陽子の飛程、 10.33 mg/cm^2 より厚い試料の作製は容易である。この厚い試料を用いて、2 MeV の陽子と He イオンによる分析感度の違い、及びそれに対する X 線アブソーバーの効果も調べた。

(1985 年 5 月 2 日受付)

PIXE Analysis of Raw Materials for Fine Ceramics

Yoshiko MIYAGAWA, Kazuo SAITO, Hiroaki NIWA,
Yasuro ATO and Soji MIYAGAWA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

Particle induced X-ray emission (PIXE) analysis has been widely used in recent years. A major advantage of PIXE method is its ability to analyze many elements non-destructively at one measurement with high sensitivity. On the one hand, it is very important to develop the method of analysis of fine ceramic raw materials with high sensitivity since the species and the contents of trace elements in raw materials influence the quality of sintered products strongly. So, we tried to analyze trace elements in raw materials by PIXE method using 1-2 MeV proton or helium ion beam from the Van de Graaff ion accelerator at GIRIN. In connection with the sample preparation, depth dependences of the proton energy and of the transmitted K X-ray yields of Ca, Fe and Zn were calculated for 2 MeV proton bombardment on a MgO target. As a result, it was found that the specimen of $1\text{ }\mu\text{m}$ thick was not thin enough for PIXE analysis of materials with an average atomic number of ~ 10 such as MgO, SiC, Si_3N_4 , Al_2O_3 , etc. Since the average grain size of ceramic raw powders is about $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$, it is difficult to prepare specimens thinner than $1\text{ }\mu\text{m}$ without chemical treatment. In contrast, it is easy to prepare specimens thicker than 10.33 mg/cm^2 , the mean projected range of 2 MeV proton in those compounds. Using thick samples, the differences of sensitivities between 2 MeV proton and 2 MeV helium ion induced X-ray spectroscopy and the effects of X-ray absorber on the sensitivities were investigated.

[Received May 2, 1985]

Key-words: PIXE analysis, Thick target PIXE, Analysis of raw materials for fine ceramics, 2 MeV proton and He ion induced X-ray spectroscopy, Analysis of trace element, Analysis of MgO, SiC and C, Depth dependence of differential transmitted X-ray yield

1. 緒 言

陽子、重陽子、アルファ粒子等の荷電粒子を加速器によって加速し、試料に当てると、試料中の原子が励起あるいはイオン化され、その原子からは、元素特有の特性 X 線が発生する。この X 線をスペクトル分析することによって試料中の微量元素の分析ができる。これが PIXE 法 (Particle Induced X-ray Emission) である¹⁾。電子線や管球 X 線によっても特性 X 線は発生するが、PIXE 法はそれらを用いた方法に比べて、制動 X 線によるバックグラウンドがけた違いに小さく、したがって、分析感度が高く、測定条件によるが、0.1 ppm の不純物に対して SN 比=1 が得られる^{2),3)}。また、他の分析法では、微量元素を濃縮するなどの化学操作が必要で、その際、各試薬等から不純物が混入するなどの心配があるが、PIXE 法ではこの操作が必要なく、ありのままに近い試料で分析でき、また、1 回の測定で同時に数多くの元素が分析できる利点がある。

一方、ファインセラミック原料中の不純物元素の種類と含有量は、焼結後の製品の品質を左右する重要な要素であるが、その分析手段はいまだ確立しておらず、数百 ppm 以下のレベルでは分析方法によって、測定結果が大きく変動することがある。著者らは、PIXE 法によって、このファインセラミック原料粉体中の微量元素分析を行うための装置を試作し、幾つかの試料の分析を試み、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験装置及び実験方法

装置の概要を図 1 に示した。名古屋工業技術試験所のバンデグラフ型加速器からの 1~2 MeV の陽子及びヘリウムイオンを試料表面に垂直に照射する。発生した X 線は、厚さが 6 μm のマイラー膜を通して真空そう外に取り出し、入射粒子の方向に対して 135° の位置に置いた半導体検出器 (プレナー型 Si (Li), Ortec 社製、5 mm 厚 $\times$ 28 mm², 0.0125 mm Be 窓、半値幅は Mn K α 線に対して 186 eV) で検出した。検出したパルス信号は、

Fig.1. A schematic diagram of the experimental arrangement of the PIXE analysis system.

増幅後、多重波高分析装置 (SEIKO EG&G MCA IT-5400) で計測した。なお、必要に応じて、検出器の前に 25~100 μm 厚さのマイラー膜の X 線アブソーバーを置いた。入射陽子の数あるいはヘリウムイオンの数は、試料が薄い場合は、試料後方に置いたファラディカップの電流を測定し、試料が厚い場合は、直接、試料の電流を測定し、それを電子の電荷で除して求めた。また、試料に照射するビームの直径は 1 mm 程度で、通常、10 nA 程度の電流強度で、約 10 μC の照射を行った。真空そう内の真空度は照射時で $\sim 10^{-7}$ Torr であった。また、試料は一度に 8 個とりつけられる。

3. 試料の調製方法

PIXE 分析においては一般に次の二つのいずれかの試料が用いられる。一つは、試料内における入射粒子のエネルギー損失及び吸収が無視できるほど十分に薄い試料、一つは、入射粒子がその中で完全にエネルギーを失って停止するに十分な厚さの試料である。後者を用いた場合は、SN 比も悪くなるし、スペクトル中のピーク強度からその元素の含有率への換算も複雑になるので、できれば薄い試料の方が望ましい。著者らは、最初、次の二通りの方法で試料を調製し、得られたスペクトルを比較してみた。一つは、試料粉体をコロジオンに混ぜ、超音波でよく混合分散した後、6 μm のマイラー膜上に薄くたらし、自然乾燥させた薄い試料、他の一つは、テフロン板の間に粉体をはさんで、油圧プレスで約 200 kg/cm² の圧力をかけ、厚さが 1 mm 程度のペレット状に成形した厚い試料である。

SiC の粉末を上記二通りの方法で試料調製し、2 MeV の陽子を照射して得られた結果を図 2 に示した。図 2 (b) が薄い試料から、図 2 (c) が厚い試料から得られたスペクトルである。比較のため、コロジオンに何も混ぜないで作った薄い試料のスペクトルも図 2 (a) に示してある。図 2 に示したスペクトルの測定には、すべて、マトリックスからの強い X 線 (Si K X 線) をカットするために X 線アブソーバーとして 100 μm のマイラー膜を使用しているが、厚い試料から得られたスペクトルには、Si K X 線のピークがはっきりと見られるほか、Ti, V, Cr, Co, Ni の K X 線及び W の L X 線のピークが見られる。これに対して、図 2 (b) に示した薄い試料からのスペクトルには、試料から発生したものとしては Si K X 線のほか、わずかに Ti, V のピークが見られるが、そのほかのピークは支持膜として使用したマイラー及びコロジオン中の不純物元素からの X 線であることが、図 2 (a) との比較で明らかである。

図 3 は荷電粒子によって試料から発生する特性 X 線強度の概念図である。試料表面から垂直に入射したエネルギー E_0 の陽子あるいはヘリウムイオンは、試料内で

Fig. 2. Comparison of PIXE spectra obtained by 2 MeV proton bombardment on thin and thick target. (a) Standard thin sample : collodion on 6 μm Mylar, (b) Thin target : SiC powder+collodion on 6 μm Mylar, (c) Thick target : SiC pellet of 1 mm thick

Fig. 3. Schematic representation of PIXE from thick target.

徐々にエネルギーを失い深さ t では E_t のエネルギーになる。また、このエネルギー E_t の粒子によって、深さ t で発生した特性 X 線は、試料表面に出てくるまでに、試料内で一部吸収されるので、深さが t のところの厚さ dt の層で発生し、表面に θ の角度で出てくる特性 X 線の強度 dI は次のようになる⁴⁾。

$$dI = N_p \cdot \sigma_x(E_t) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \cdot \frac{t}{\cos \theta} \right] \cdot \frac{N_{av}}{M} \cdot dt \quad (1)$$

ここで N_p は入射粒子の数、 $\sigma_x(E_t)$ はエネルギー E_t の粒子による X 線発生断面積、 (μ/ρ) は、試料のその X 線に対する質量吸収係数、 (N_{av}/M) は深さの単位を長さから単位面積当たりの重さに変えることによって入

Fig. 4. Calculated depth dependences of the proton energy and relative transmitted K X-ray yields of Ca, Fe and Zn for 2 MeV proton impact on MgO target.

てきた係数で N_{av} はアボガドロ数、 M はその特性 X 線を出す元素の質量数である。試料が十分に薄く、 $E_t \approx E_0$ 、 $\exp[-(\mu/\rho) \cdot t/\cos \theta] \approx 1$ の場合には、得られる X 線強度 I_{thin} は、その試料の厚さを T として、次式で与えられる。

$$I_{thin} \approx N_p \cdot \sigma_x(E_0) \cdot \frac{N_{av}}{M} \cdot T \quad (2)$$

逆に、試料が十分に厚い場合の X 線強度 I_{thick} は (1) 式を深さ t に関して積分することにより求められる。

$$I_{thick} = N_p \cdot \frac{N_{av}}{M} \cdot \int_{t=0}^R \sigma_x(E_t) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \cdot \frac{t}{\cos \theta} \right] \cdot dt \quad (3)$$

ここで R は、入射粒子の最大投影飛程である。

図 4 は MgO の表面に垂直に入射した 2 MeV の陽子のエネルギーが深さとともに低下していく様子を示した

Fig. 5. Energy dependences of the detection efficiency or transmission of X-rays through.

1 : 0.0125 mm thick Be window of the detector,
2 : Be window+6 μm Mylar window of the vacuum chamber,
3 : Be window+6 μm Mylar window+100 μm Mylar absorber

ものである。図には、Ca, Fe 及び Zn の K X 線について、深さ t で発生した X 線強度 dI_t の表面からの X 線強度 dI_0 に対する比も一緒に示してある。この X 線強度の深さに伴う低下の割合は、入射陽子のエネルギーが 2 MeV 程度の場合には、対象とする元素の原子番号が小さいほど大きい。なお、図 4 に示した値の計算に際して次の値をそれぞれ用いた。X 線発生断面積 σ_x は次式で与えられるものであるが

$$\sigma_x = \sigma_{\text{ion}} \cdot w \cdot B$$

σ_{ion} : イオン化断面積

w : 蛍光効率

B : 各特性 X 線への分枝確率

σ_{ion} としては、Johansson らの実験式¹⁾を、 w としては Bambynek ら⁵⁾の値をまた、 B には Salem ら⁶⁾の値を用いた。特性 X 線のエネルギーとしては Bearden ら⁷⁾の値を用い、質量吸収係数 (μ/ρ) としては Veigele⁸⁾の値を用いた。また陽子のエネルギー損失の計算には、Anderson-Ziegler⁹⁾の値を用いた。

図 4 から、数 μm の厚さの試料でも、PIXE 用の試料としては十分に薄い試料とはみなせないことが明らかである。一方、セラミック原料粉体の粒径は一般に 0.1~1 μm 程度であり、十分に薄い試料を化学的な処理を行わずに調製するのは困難である。これに対して、厚さが 1 mm 程度のペレット状試料の作製は、容易で手順も簡単である。図 4 から分かるが、MgO 中の 2 MeV 陽子の投影飛程は 10.3 mg/cm² であり、MgO ばかりではなく、SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ など、平均の原子番号が 10 程度の化合物中における 2 MeV 陽子の投影飛程はみなその程度である¹⁰⁾ので、それ以上の厚さの試料は、PIXE 分析用としては、十分に厚い試料とみなすことができる。それゆえ、著者らは、それらのセラミック原料の PIXE 分析には、ペレット状の厚い試料を用いることにした。

4. 結果及び考察

4.1 X 線アブソーバーの効果

図 5 に示したのは、X 線がアブソーバーを透過する割合すなわち、

検出効率を、X 線エネルギー（波高分析器のチャンネル数）の関数として示したものである。図に 1 と示したのが検出器の窓である 0.0125 mm 厚さの Be を X 線が透過する割合で、真空そうの中に直接、検出器をそう入して測定した場合の検出効率である。2 は、真空そうの窓に用いている 6 μm 厚さのマイラー膜による吸収の効果を入れたもの、3 は、100 μm のマイラー膜をアブソーバーとして用いた場合の検出効率である。この X 線アブソーバーの効果を実際に調べたのが、図 6 である。図は原子炉材料用カーボンに 2 MeV の陽子を照射して得られたスペクトルで、実線がアブソーバーを用いない場

Fig. 6. Comparison of the PIXE spectrum with 100 μm Mylar absorber and one without absorber for 2 MeV proton impact on thick carbon target.

Fig. 7. Comparison of the PIXE spectra obtained by 2 MeV proton (.....) and 1.9 MeV He ion (—) bombardment upon thick carbon target without X-ray absorber.

Fig. 8. Comparison of the PIXE spectra obtained by 2 MeV proton and He ion bombardment on thick MgO target.
A : 2 MeV H^+ , with 100 μm Mylar,
B : 2 MeV He ion, with 50 μm Mylar

合、点線が100 μm 厚のマイラー膜をアブソーバーとして用いた場合である。アブソーバーを用いた方のスペクトルでは、SiやSのピークは消えてしまうがKやCaより重い元素のピークは非常にはっきりしてくることが分かる。

4.2 入射粒子として陽子を用いた場合とヘリウムイオンを用いた場合の比較

図7に示したのは、図6に用いた試料とは異なるが同じく原子炉材料用カーボンに2 MeVの陽子を照射して得られたスペクトル(点線)と1.9 MeVのヘリウムイオンを照射したスペクトル(実線)との比較である。両者共、アブソーバーは用いていない。また、図8に示したのは、MgOに2 MeVの陽子を照射した場合とヘリウムイオンを用いた場合のスペクトルの比較である。陽子の場合100 μm の、ヘリウムの場合50 μm のマイラー膜をアブソーバーとして用いている。なお、見やすいように、両図共、陽子照射のスペクトルは一目盛り上にずらしてある。なお、MgO試料に含まれている主な元素は、化学分析の結果によれば、 SO_3 (80)、Cl(140)、Ca(6000)、Mn(19)、Fe(240)、Ni(2)、Cu(1)、Y(30)(括弧数値は含有率(ppm))である。二つの図から2 MeV程度のエネルギーでは $z=25$ のMn程度より軽元素の分析にはヘリウムイオンの方が感度が高く、それより重

い元素では陽子の方が感度の高いことが分かる。なお2 MeVのヘリウムイオンは核子当たりのエネルギーでは、500 keVの陽子に相当するが、SN比では2 MeVのヘリウムイオンの方が優れている。しかしながら、ヘリウムイオンの試料内におけるエネルギー損失は陽子のそれよりはるかに大きく、2 MeVのヘリウムイオンのMgO中の投影飛程は1.75 mg/cm²で、十分に薄い試料を作るのは非常に難しい。また、厚い試料を用いた場合、X線発生断面積の測定データも陽子の場合に比べて少なく定量分析は内部標準物質を添加するなどの方法を用いないと困難である。これに対して、陽子の場合、測定データも数多く、したがって、それに基づいてJohanssonらが導いたイオン化断面積に対する実験式¹⁾の信頼度も高い。なお、厚い試料から得られるPIXEスペクトルを(3)式を用いて解析した結果に対する信頼度

は10%程度と見積もられている⁴⁾。

著者らは、2 MeVの陽子を用いての厚い試料の定量分析法に関して、大型計算機による計算結果をデータとして用いたオンライン処理用プログラムでスペクトル解析を行う方法を検討中であり、その結果については、別の機会に報告する予定である。

文 献

- 1) S.A.E. Johansson and T.B. Johansson, *Nucl. Instr. and Methods*, 137, 473 (1976).
- 2) 森田 右, 石井慶造, 放射線, 10, 3 (1983).
- 3) F. Folkmann, J. Borggren and A. Kjeldgaard, *Nucl. Instr. and Methods*, 119, 117 (1974).
- 4) J.L. Campbell, J.A. Cookson and H. Paul, *Nucl. Instr. and Methods*, 212, 427 (1983).
- 5) W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price and P.V. Rao, *Rev. Mod. Phys.*, 44, 716 (1972).
- 6) S.I. Salem, S.L. Panossian and R.A. Krause, *Atomic and Nucl. Data Tables*, 14, 91 (1974).
- 7) J.A. Bearden and A.F. Burr, *Rev. Mod. Phys.*, 39, 125 (1967).
- 8) W.J. Veigele, *Atomic and Nucl. Data Tables*, 5, 51 (1973).
- 9) H.H. Anderson and J.F. Ziegler, "Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements", Vol. 3 of Ref. 11).
- 10) U. Littmark and J.F. Ziegler, "Range Distributions for Energetic Ions in All Elements", Vol. 6 of Ref. 11).
- 11) "The Stopping and Ranges of Ions in Matter", Ed. by J.F. Ziegler, Pergamon Press.