

なぜ重量濃度？(2)

実際の試料で測定される特性 X 線強度比は、 A/Z の補正をおこなったとしてもほとんどの場合重量濃度とは一致しません。一致しない原因として、

- (1) 共存元素による影響で発生する特性 X 線量が増える(原子番号効果)
- (2) 発生した X 線が試料自身により吸収される(吸収効果)
- (3) 他の特性 X 線による二次励起が加算される(蛍光励起効果)

などが挙げられます。

これらの影響は計算で補正することができ、X 線強度から重量濃度に変換することが可能です。

(1) 特性 X 線発生量への影響(原子番号効果)

これまでは軌道電子の最小励起エネルギーを考えない高エネルギー領域の *Bethe* のエネルギー損失の考えを用いてきましたが、30keV 以下の電子線と軌道電子の衝突を考えると、各軌道電子の最小励起エネルギーを考慮しなければなりません。

【原子番号補正】

原子番号効果とは、共存元素による影響で、発生する X 線量が増える現象です。

原子番号補正は、この効果を補正するもので、エネルギー損失項と背面散乱項に分けて考えることができます。

エネルギー損失項

電子線と軌道電子の衝突は、クーロン反発によるもので、両電子のエネルギー交換の現象です。

エネルギー交換の範囲は、

電子線がすべてのエネルギーを軌道電子に渡す ～ 軌道電子の最小励起エネルギー分のエネルギーを渡す

となります。このことから、最小励起エネルギーが大きい内殻軌道電子との衝突に比べて、最小励起エネルギーが小さい外殻軌道電子との衝突の方が、交換されるエネルギー範囲が広く、衝突確率が高くなります。

そして、多数回衝突する現象において共存元素による影響を考えると、衝突確率ではなく、衝突によるエネルギー損失を考えることが有効です。

エネルギー損失の式は、高速電子と 1 個の原子との衝突現象として、個々の軌道電子の衝突によるエネルギー損失を計算し、 Z 個すべてを足し合わせて求めることができます。各軌道電子は、それぞれ原子内で存在確率分布を持っており、古典力学では解けません。シュレディンガー方程式によって、高速電子と軌道電子を記述し、高速電子から見て、進行方向が大きく変化する衝突は確率が低いことから“摂動”の範囲内に衝突現象を限定して、ボルン近似を適用することができます。しかし、軌道電子の存在確率分布をそのままにしては式を解くことができないので、各軌道電子は原子内で一様な確率で存在するとして存在確率分布の項(原子形状因子)は省略し、*Bethe* のエネルギー損失の式を得ることができます。

軌道電子は最小励起エネルギーがそれぞれ異なるので、衝突確率とそれに伴う平均的な電子線のエネルギー損失量も異なります。原子内の Z 個のそれぞれの軌道電子によるエネルギー損失量を合計したものが原子 1 個に対するエネルギー損失です。これを、平均イオン化エネルギー J (最小励起エネルギー) をもつ Z 個の軌道電子による式に書き換えた *Bethe* の式から *Archard* が修正したエネルギー損失の式が、

$$\frac{dE}{d\rho z} = 2\pi e^4 N_0 \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right)$$

E : 電子線エネルギー

ρ : 密度

N_0 : アボガドロ数

これを变形して、

$$dE = \left(\rho N_0 \frac{Z}{A} dz\right) \cdot 2\pi e^4 \frac{1}{E} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right)$$

とすると、 $\rho N_0 \frac{Z}{A} dz$ は、単位面積、厚さ dz の薄層中に存在する軌道電子の総数です。

$2\pi e^4 \frac{1}{E} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right)$ は、軌道電子 1 個あたりのエネルギー損失となります。

J は、 Z 個の軌道電子によるエネルギー損失を表わすためのパラメータで、 Z 個の軌道電子の最小励起エネルギーの算術平均ではありません。

J が大きいほど、エネルギー損失は小さくなります。

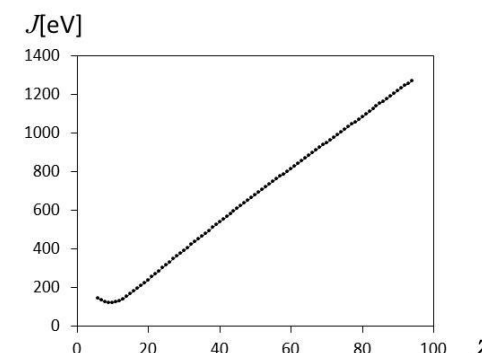


図 4

図 4 は、*Duncumb and Reed* が実験値から各元素の値を内挿して求めた J 値です。 J は Z とほぼ比例関係になり、原子番号が大きいくほど大きくなります。このため、原子番号が大きいくほど軌道電子 1 個あたりのエネルギー損失が小さくなります。

また、エネルギー損失式は、電子線のエネルギーの関数になっており、電子線が徐々にエネルギーを失っていくにしたがって、エネルギー損失量も変化していきます。

共存元素のエネルギー損失がちがう場合、エネルギー損失が大きい元素によって効率よくエネルギーを失うため、エネルギー損失が

小さい元素のエネルギー損失が相対的に少なくなり、特性X線の発生量が少なめになります。逆にエネルギー損失が大きい元素の特性X線の発生量が多めになります。この相対的な変化を補正します。

図2のMgC₂で、エネルギー損失を比較すると、Mgの軌道電子12個によるエネルギー損失が、Cの軌道電子12個によるエネルギー損失よりも大きくなります。繰り返し衝突した場合、Cによるエネルギー損失が相対的に小さいため、Mgの特性X線の励起は純物質よりも効率よく起こります。

一般的に、原子番号が小さい方の元素の発生効率が上がり、原子番号が大きい方の元素の発生効率が下がります。

原子番号補正のエネルギー損失項は、共存元素の存在による特性X線の発生効率のちがいを補正するものです。

Duncumb and Reed や *Philibert and Tixier* などの方法が有名で、*Bethe* のエネルギー損失式を用いています。

エネルギー損失式は電子線エネルギーの関数となっているため、電子線エネルギーが減少していく過程全体に対して影響を考えないといけないため、厳密に補正量を決めるのは簡単ではありません。

背面散乱項

電子線は物質中で散乱を繰り返し、あるものは背面散乱電子として物質表面から脱出します。特性X線発生に寄与するという面からみると、最小励起エネルギー以上のエネルギーをもった背面散乱電子の割合が影響し、また、どれくらいのエネルギーをもって脱出したか、ということが関係します。

電子線の試料中での拡散は、球体近似モデルが実際の拡散現象にも近く、*Kanaya and Okayama* などから提案されています。

球体が部分的に物質中に埋まった領域を考えます。そして、非常に単純化した電子線の拡散経路を矢印のように考えてみます。

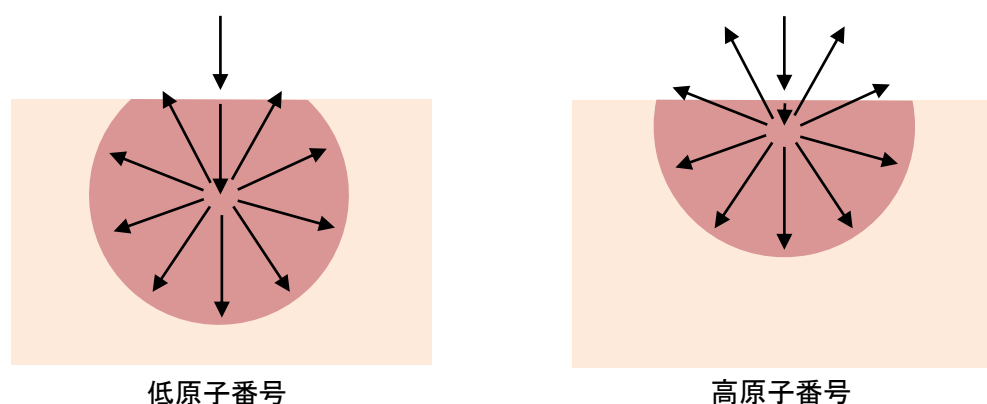


図5

球体の中心は、元素によって異なり、原子番号が大きくなるほど物質表面側に近くなります。これは、電子線が入射して早い段階で、方向が曲げられて、ランダムな散乱方向となるためです。主な要因は、原子核による散乱です。原子番号が大きいほど原子核のクーロン場が強いので、方向を曲げられる確率が高くなり、エネルギー損失の進み具合に比べて進行方向が早く曲げられます。

単純化された電子線の拡散の様子から、原子番号が大きくなるほど背面散乱電子が多くなり、さらに高エネルギーをもったまま背面散乱電子となるものの割合も多くなることがイメージできます。

一般的に、共存元素の原子番号が大きい場合、背面散乱が多くなり、原子番号が小さい方の元素のX線発生量が少なめになります。逆に原子番号が大きい方の元素のX線発生量が多めになります。

原子番号補正の背面散乱項は、共存元素の存在による特性X線の発生に寄与する電子線の割合やエネルギー損失の寄与のちがいを補正するものです。

Duncumb and Reed の方法が有名で、原子番号と過電圧比(加速電圧と最小励起エネルギーの比)をパラメータとした表から、さまざまな組成物の背面散乱項を求めます。この表は、いわゆる背面散乱係数(背面散乱電子数/入射電子数)そのものから計算したものではありません。

一般に、エネルギー損失項と背面散乱項は、原子番号に対して逆方向に働くので、ある程度補正量が相殺されます。通常は、エネルギー損失項の影響が大きく、原子番号が大きい方の元素のX線発生量が少なめになる傾向にあり、補正係数としては、1より大きい値になります。逆に、原子番号が小さい方の元素は補正係数が1以下になります。

歴史的にさまざまな原子番号補正法が開発されてきましたが、現在は $\phi(\rho z)$ 法が主流となっています。各元素の発生関数(特性X線発生量の深さ分布)を加速電圧、原子番号などをパラメータとして計算により求め、その積分値(全発生量)を試料間で比較する方法です。

計算された発生関数には原子番号効果のエネルギー損失項と背面散乱項の影響が考慮されていることになり、計算されたX線の発生量には原子番号補正がすでに施されています。

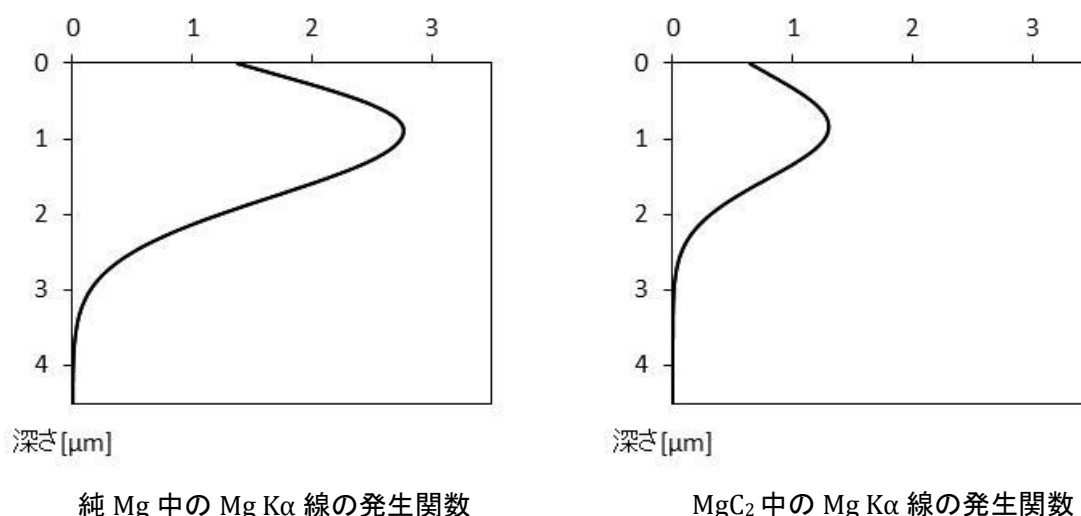


図6

発生関数のグラフの面積の比が特性X線の発生量の比になります。

(2) 自己吸収による影響(吸収効果)

物質中で発生した特性 X 線は等方的に拡散します。X 線分光器の取出し角度方向から特性 X 線を検出しますが、特性 X 線の発生した深さに応じて、表面に脱出するまでに物質中で吸収されます。吸収される割合は X 線吸収係数で表わすことができますが、深い位置で発生したもののほど吸収される割合が多くなります。物質通過後の X 線強度は、

$$X = X_0 e^{-\mu z / \sin\theta} \quad X: \text{通過後の強度} \quad X_0: \text{通過前の強度} \quad \mu: \text{質量吸収係数} \quad z: \text{試料深さ} \quad \theta: \text{X 線取出し角度}$$

と表せます。X 線取出し角度が低いほど通過距離が長くなり、吸収される割合が多くなります。

【吸収補正】

特性 X 線の検出量から発生量を知るためには、吸収された割合を評価する必要があります。しかし、共存元素による影響で特性 X 線の発生深さ分布が変化するため、吸収の度合いも変化します。吸収補正は、吸収による影響を計算して発生量を求めるものですが、共存元素による影響を考慮しなければなりません。吸収補正も歴史的にさまざまな補正法が開発されてきましたが、 $\phi(\rho z)$ 法を用いた場合、発生関数から吸収による影響を直接計算することができます。X 線取出し角度によって補正量は異なります。

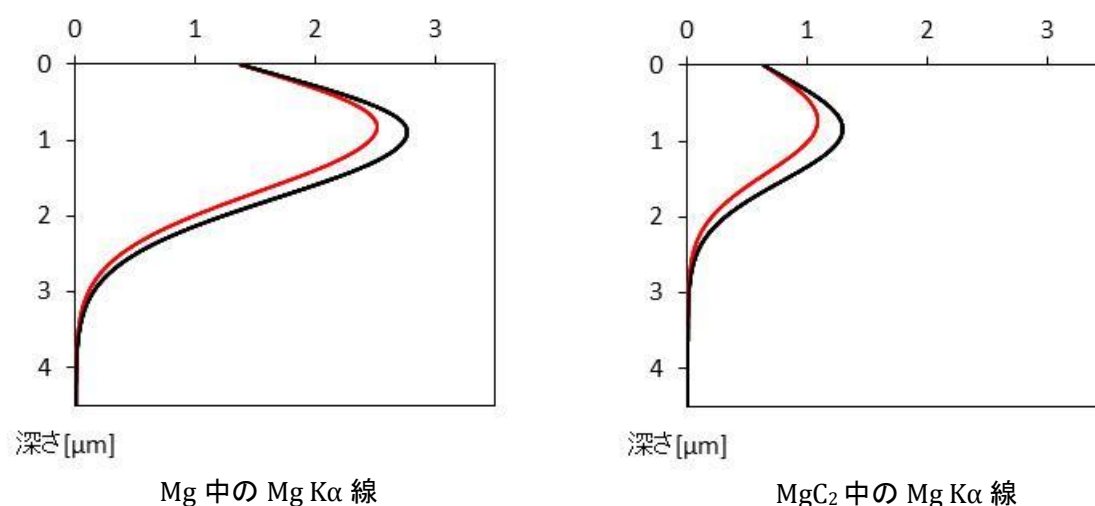


図 7

赤線が吸収後に検出される X 線強度です。
検出量のグラフの面積の比が
特性 X 線の検出量の比になります。

X 線吸収係数が大きい特性 X 線ほど吸収されて失われる割合が多くなるため、補正量が大きくなります。一般的に X 線吸収係数は、特性 X 線の短波長領域(高エネルギー領域)で小さく、長波長領域(低エネルギー領域)になるにしたがって大きくなります。しかし、X 線吸収係数には吸収端が存在するため、吸収端より少し長波長の特性 X 線は急激に吸収係数が大きくなります。

超軽元素は、加速電圧や共存元素によっては吸収補正量が 2~10 倍を超えるケースがあります。これは、標準試料と測定試料ともに自己吸収はあり、吸収の度合いが 10 倍以上ちがうということです。このような場合、特性 X 線発生量に対して検出される割合が数 10 分の 1 以下になることもあります。

(3) 他の X 線による二次励起の影響(蛍光励起効果)

物質中で発生した特性 X 線や連続 X 線が物質中に拡散していく過程で、他の元素の特性 X 線を励起する現象があります。

電子線により励起されたものに蛍光励起された特性 X 線が付加されて検出されます。

X 線は電子線に比べて、物質中の透過率が大きいので、蛍光励起現象はかなり広い範囲で起こります。

【蛍光励起補正】

蛍光励起補正は、特性 X 線については、Reed の方法がよく用いられます。連続 X 線については、あまり影響が大きい、ということで補正を省略するケースもあるようです。Reed の方法は、特性 X 線の発生領域を電子線入射の垂直方向に棒状とし、深さ分布は電子線の存在量に比例すると考え、レナード定数をパラメータとして指数関数の深さ分布とします。この発生領域から等方的に物質中に拡散していく過程で蛍光励起現象が起こると考えます。この計算は、蛍光 X 線分析法のファンダメンタルパラメータ法(FP法)と同様に解析的に解くことができます。特性 X 線による蛍光励起は、元素の組み合わせや特性 X 線の種類により、補正が必要な場合と不要な場合があります。

蛍光励起現象は電子線の拡散領域よりもかなり広い範囲で起こるため、X 線吸収係数が大きい場合、試料の深い位置で発生したものが検出されず、補正量が小さくなる場合があります。一般的に短波長で主成分元素の X 線エネルギーが微量元素の最小励起エネルギーよりも少し大きい場合に補正量が大きくなります。鉄中の微量クロムの場合で最大 20%程度上乘せされますが、多くのケースで数%以下の上乗せになります。この分を差し引くのが蛍光励起補正です。

収斂法による補正係数の計算

検出される X 線強度比から重量濃度を得るために、これら 3 つの補正計算をおこないます。しかし、共存元素がお互いに影響し合うため、X 線強度比と重量濃度を関係式で表わすことは困難です。そして、各補正係数は重量濃度で平均値を計算したりするので、重量濃度がわからないと正確な補正係数を計算することができません。このため、検出された X 線強度比を仮の重量濃度として各補正係数を計算し、補正係数を掛けて得られた仮の重量濃度でもう一度補正係数を計算する、ということを繰り返して、補正係数が収斂した時点で最終の補正係数として、重量濃度を計算します。