

## 加速電圧の選択

SEM-EDX、EPMAにおいて、加速電圧は、特性X線の発生深さを左右する重要な条件です。

電子線励起により特性X線を発生させるためには、該当する軌道電子の最小励起エネルギーよりも高い加速電圧が必要です。最小励起エネルギーは、元素によって、電子軌道によって異なります。たとえば、Feは、7.11kV以上の加速電圧でK<sub>α</sub>線(6.40keV)やK<sub>β1</sub>線(7.06keV)が励起されますが、L<sub>α</sub>線(0.70keV)は0.71kV以上あれば励起されます。Cは0.28kV以上あればK線が励起されます。加速電圧を高くしていくと電子線の試料内での拡散領域が大きくなり、特性X線の発生領域の広がります。空間分解能を高くするためには、加速電圧はできるだけ低い方がよいということになります。

また、特に軽元素などの長波長領域は発生した特性X線の試料中での自己吸収が大きく、試料中の深い領域で発生した特性X線が検出されない場合があります。このため、加速電圧を上げていくと検出できる特性X線量が逆に少なくなる場合があります。

これらのことから、空間分解能を高くしつつ、感度よく特性X線強度を測定するために、試料中の測定対象元素すべてについて、最小励起エネルギーが低い特性X線を使い、それらが十分な強度で励起される範囲で、できるだけ低い加速電圧を選択するのがよい、ということになります。SEM-EDXでは、遷移金属のL線も十分実用的な精度で測定できるため、K線が励起されない低加速電圧での測定も可能です。

十分な強度で励起される加速電圧の目安として、過電圧比(加速電圧/最小励起エネルギー)をおおむね2以上になるようにします。Feの場合、15kVぐらいにすると効率のよい測定ができます。試料で加速電圧を変更して強度を確認して検討するのがよいと思われます。微量元素は過電圧比が十分高い方が感度よく測定できます。

一定の加速電圧で試料中の各元素の発生深さをみたとき、特性X線の最小励起エネルギーによって発生深さが異なるため、元素ごとに発生深さは異なります。ある試料の含有元素で、最小励起エネルギーが小さい元素は発生領域が深く、最小励起エネルギーが大きい元素は発生深さが浅くなります。最小励起エネルギーが加速電圧に近くなると、発生深さがかなり浅くなることもあり、元素間で発生深さが大きく異なる場合があります。

このように、ある試料をある加速電圧で測定する場合、各含有元素の特性X線の発生深さはみな異なります。深さ方向に組成変化がある場合は、得られた濃度に対して誤差を生じることがあります。

共存元素による影響に対する補正計算は、ある元素の補正量を計算する場合、他の元素の情報として必要なのは濃度だけです。元素ごとに加速電圧を変更してX線強度を測定し、各元素の特性X線の発生深さを同一にそろえた上で補正計算をおこなうことが可能です。ただし、特性X線の発生深さ分布までは同一にすることは困難で、共存元素にも依存する自己吸収による影響まで考慮することは難しいです。

最小励起(吸収端)エネルギー・特性X線エネルギー・波長表

	K Edge	K <sub>α</sub> K <sub>α1,2</sub>		K <sub>β</sub> K <sub>β1,3</sub>		L <sub>III</sub> Edge	L <sub>α1,2</sub> L <sub>α1</sub>		L <sub>II</sub> Edge	L <sub>β1</sub>		M <sub>V</sub> Edge	M <sub>α</sub> M <sub>α1</sub>		M <sub>IV</sub> Edge	M <sub>β</sub>	
		[keV]	[Å]	[keV]	[Å]		[keV]	[Å]		[keV]	[Å]		[keV]	[Å]		[keV]	[Å]
4	Be	0.12	0.11	114													
5	B	0.19	0.18	67.6													
6	C	0.28	0.28	44.7													
7	N	0.40	0.39	31.6													
8	O	0.53	0.52	23.62													
9	F	0.69	0.68	18.32													
10	Ne	0.87	0.85	14.61	0.86	14.45											
11	Na	1.08	1.04	11.91	1.07	11.58											
12	Mg	1.30	1.25	9.890	1.30	9.575											
13	Al	1.56	1.49	8.337	1.56	7.980											
14	Si	1.84	1.74	7.126	1.83	6.770											
15	P	2.14	2.01	6.155	2.14	5.796											
16	S	2.47	2.31	5.373	2.46	5.032											
17	Cl	2.82	2.62	4.729	2.82	4.403											
18	Ar	3.20	2.96	4.192	3.19	3.886											
19	K	3.61	3.31	3.744	3.59	3.454											
20	Ca	4.04	3.69	3.360	4.01	3.090	0.35	0.34	36.33	0.35	0.34	35.94					
21	Sc	4.50	4.09	3.032	4.46	2.780	0.40	0.40	31.35	0.41	0.40	31.02					
22	Ti	4.96	4.51	2.750	4.93	2.514	0.45	0.45	27.42	0.46	0.46	27.05					
23	V	5.46	4.95	2.505	5.43	2.284	0.51	0.51	24.25	0.52	0.52	23.88					
24	Cr	5.99	5.41	2.291	5.95	2.085	0.57	0.57	21.64	0.58	0.58	21.27					
25	Mn	6.54	5.90	2.103	6.49	1.910	0.64	0.64	19.45	0.65	0.65	19.11					
26	Fe	7.11	6.40	1.937	7.06	1.757	0.71	0.70	17.59	0.72	0.72	17.26					
27	Co	7.71	6.93	1.790	7.65	1.621	0.78	0.78	15.97	0.79	0.79	15.67					
28	Ni	8.33	7.47	1.659	8.27	1.500	0.85	0.85	14.56	0.87	0.87	14.27					
29	Cu	8.98	8.04	1.542	8.91	1.392	0.93	0.93	13.34	0.95	0.95	13.05					
30	Zn	9.66	8.63	1.436	9.57	1.295	1.02	1.01	12.25	1.05	1.03	11.98					

	K	K <sub>α</sub> K <sub>α1,2</sub>		K <sub>β</sub> K <sub>β1,3</sub>		L <sub>III</sub>	L <sub>α1,2</sub> L <sub>α1</sub>		L <sub>II</sub>	L <sub>β1</sub>		M <sub>V</sub>	M <sub>α</sub> M <sub>α1</sub>		M <sub>IV</sub>	M <sub>β</sub>		
		Edge	[keV]	[Å]	[keV]		[Å]	Edge		[keV]	[Å]		Edge	[keV]		[Å]	Edge	[keV]
31	Ga	10.37	9.24	1.341	10.27	1.208	1.12	1.10	11.29	1.13	1.12	11.02						
32	Ge	11.10	9.88	1.255	10.98	1.129	1.22	1.19	10.44	1.25	1.22	10.18						
33	As	11.86	10.53	1.177	11.73	1.057	1.32	1.28	9.671	1.36	1.32	9.414						
34	Se	12.65	11.21	1.106	12.50	0.992	1.43	1.38	8.990	1.47	1.42	8.736						
35	Br	13.47	11.91	1.041	13.29	0.933	1.55	1.48	8.375	1.59	1.53	8.125						
36	Kr	14.32	12.63	0.982	14.11	0.879	1.67	1.59	7.817	1.72	1.64	7.575						
37	Rb	15.20	13.38	0.927	14.96	0.829	1.80	1.69	7.318	1.87	1.75	7.076						
38	Sr	16.10	14.14	0.877	15.83	0.783	1.94	1.81	6.863	2.01	1.87	6.624						
39	Y	17.03	14.93	0.830	16.75	0.741	2.08	1.92	6.449	2.15	2.00	6.212						
40	Zr	17.99	15.75	0.787	17.69	0.702	2.22	2.04	6.071	2.30	2.12	5.836						
41	Nb	18.98	16.58	0.748	18.64	0.666	2.37	2.17	5.724	2.47	2.26	5.492						
42	Mo	20.00	17.44	0.711	19.62	0.632	2.52	2.29	5.407	2.63	2.40	5.177						
43	Tc	21.05	18.33	0.676	20.63	0.601	2.68	2.42	5.115	2.80	2.54	4.887						
44	Ru	22.11	19.24	0.644	21.68	0.573	2.84	2.56	4.846	2.97	2.68	4.621						
45	Rh	23.22	20.22	0.615	22.71	0.546	3.00	2.70	4.597	3.14	2.83	4.374						
46	Pd	24.34	21.18	0.587	23.80	0.521	3.17	2.84	4.368	3.33	2.99	4.146						
47	Ag	25.51	22.16	0.561	24.95	0.497	3.35	2.98	4.154	3.53	3.15	3.935						
48	Cd	26.70	23.17	0.536	26.10	0.475	3.54	3.13	3.956	3.73	3.32	3.738						
49	In	27.92	24.21	0.514	27.25	0.455	3.73	3.29	3.772	3.94	3.49	3.555						
50	Sn	29.18	25.27	0.492	28.50	0.435	3.93	3.44	3.600	4.16	3.66	3.385						
51	Sb	30.48	26.36	0.470	29.73	0.417	4.13	3.60	3.439	4.38	3.84	3.226						
52	Te						4.34	3.77	3.289	4.61	4.03	3.077						
53	I						4.56	3.94	3.149	4.86	4.22	2.937						
54	Xe						4.78	4.11	3.017	5.10	4.42	2.807						
55	Cs						5.01	4.29	2.892	5.36	4.62	2.684						
56	Ba						5.25	4.47	2.776	5.62	4.83	2.568						
57	La						5.49	4.65	2.666	5.89	5.04	2.459						
58	Ce						5.73	4.84	2.562	6.16	5.26	2.356						
59	Pr						5.97	5.03	2.463	6.44	5.49	2.259						
60	Nd						6.21	5.23	2.370	6.73	5.72	2.167						
61	Pm						6.47	5.43	2.282	7.02	5.96	2.080						
62	Sm						6.72	5.64	2.200	7.28	6.21	1.998						
63	Eu						6.98	5.85	2.121	7.62	6.46	1.920						
64	Gd						7.25	6.06	2.047	7.94	6.71	1.847						
65	Tb						7.52	6.27	1.977	8.26	6.98	1.777						
66	Dy						7.85	6.50	1.909	8.62	7.25	1.711						
67	Ho						8.07	6.72	1.845	8.92	7.53	1.648						
68	Er						8.36	6.95	1.784	9.26	7.81	1.587						
69	Tm						8.65	7.18	1.727	9.63	8.10	1.530						
70	Yb						8.94	7.42	1.672	9.97	8.40	1.476						
71	Lu						9.24	7.66	1.620	10.34	8.71	1.424						
72	Hf						9.55	7.90	1.570	10.73	9.02	1.374	1.67	1.64	7.539	1.73	1.70	7.303
73	Ta						9.87	8.15	1.522	11.13	9.34	1.327	1.74	1.71	7.252	1.80	1.77	7.023
74	W						10.20	8.40	1.476	11.53	9.67	1.282	1.81	1.78	6.983	1.88	1.83	6.757
75	Re						10.53	8.65	1.433	11.95	10.01	1.239	1.89	1.84	6.729	1.96	1.91	6.504
76	Os						10.87	8.91	1.391	12.38	10.36	1.197	1.97	1.91	6.490	2.04	1.98	6.267
77	Ir						11.21	9.18	1.351	12.82	10.71	1.158	2.05	1.98	6.262	2.13	2.05	6.038
78	Pt						11.56	9.44	1.313	13.27	11.07	1.120	2.13	2.05	6.047	2.22	2.13	5.828
79	Au						11.92	9.71	1.276	13.73	11.45	1.084	2.22	2.12	5.840	2.31	2.20	5.624
80	Hg						12.30	9.99	1.241	14.21	11.82	1.049	2.31	2.20	5.648	2.40	2.28	5.432
81	Tl						12.66	10.27	1.207	14.70	12.22	1.015	2.41	2.27	5.460	2.50	2.36	5.249
82	Pb						13.04	10.55	1.175	15.21	12.63	0.983	2.50	2.34	5.286	2.61	2.44	5.076
83	Bi						13.42	10.84	1.144	15.71	13.02	0.952	2.60	2.42	5.118	2.71	2.53	4.909
90	Th						16.29	12.97	0.956	19.68	16.19	0.765	3.33	2.99	4.138	3.49	3.15	3.941
92	U						17.16	13.61	0.911	20.94	17.22	0.720	3.55	3.17	3.910	3.72	3.34	3.716

※30keV 以下のものを掲載しています

※特性X線でケミカルシフトがみられるものは純物質の値です

K 殻の励起 : K<sub>α1</sub> は L<sub>III</sub>→K の遷移、K<sub>β1</sub> は M<sub>II,III</sub>→K の遷移

L 殻の励起 : L<sub>α1</sub> は M<sub>V</sub>→L<sub>III</sub> の遷移、L<sub>β1</sub> は M<sub>IV</sub>→L<sub>II</sub> の遷移

M 殻の励起 : M<sub>α1</sub> は O<sub>III</sub>→M<sub>V</sub> の遷移、M<sub>β1</sub> は N<sub>IV</sub>→M<sub>IV</sub> の遷移

特性X線のエネルギーは、エネルギー準位間のエネルギー差です。

最小励起エネルギーは各殻の軌道電子を原子外に弾き飛ばすためのエネルギーなので、真空準位とその殻のエネルギー準位の差です。