

分析電顕での吸収補正による定量分析の特徴と問題点

藤野清志*, 富岡尚敬(海洋研究開発機構), 大藤弘明(東北大)

Characteristics and problems of absorption correction in quantitative chemical analysis by ATEM

Kiyoshi Fujino*, Naotaka Tomioka (JAMSTEC), Hiroaki Ohfuchi (Tohoku Univ.)

1. はじめに

分析電顕による化学組成の定量分析では、以下の Cliff-Lorimer の式が広く用いられる。

$$\frac{C_i}{C_j} = k_{ij} \frac{I_i}{I_j} \quad (1)$$

ここに、 C_i , C_j は i , j 元素の重量%, I_i , I_j は i , j 元素の X 線強度, k_{ij} は k ファクターと呼ばれる。 k_{ij} が既知なら、 I_i , I_j を測ることで C_i , C_j が得られる。逆に C_i , C_j が既知の試料で I_i , I_j を測れば、 k ファクターが実験的に得られる。多くの場合は、同じ鉱物種の同じような組成で k ファクターの厚さに対する検量線を求めておき、未知試料の k ファクターをその検量線上に求めて定量計算を行っている。この方法は簡便ではあるが、平均原子番号が大きく異なる試料には使えない。しかし、同じ鉱物種の検量線を外挿して厚さ 0 での k ファクターを実験的に求めておけば、理論的な吸収補正計算によって幅広い組成範囲で試料の定量分析を行う事ができる。

吸収補正計算による定量分析はこのような利点を持つが、適正な使用法が確立されていないため、あまり広く使われていない。我々はこの吸収補正計算による定量分析で、簡便で有効な使用法を見出したので、紹介する。

2. 吸収補正計算による定量分析

吸収補正計算による定量分析では、式(1)の k_{ij} として、 $k_{ij} = k_{ij}^0 A(\Delta t)$ を用いる。 k_{ij}^0 は厚さ 0 での k ファクター、 $A(\Delta t)$ は厚さ Δt での吸収補正項で、以下の式になる。

$$A(\Delta t) = \frac{\mu_i^m}{\mu_j^m} \cdot \frac{\{1 - \exp(-\mu_j^m \rho \Delta t \alpha)\}}{\{1 - \exp(-\mu_i^m \rho \Delta t \alpha)\}} \quad (2)$$

$$\alpha = \text{cosec } \theta$$

ここで、 μ_i^m , μ_j^m は i , j X 線に対する質量吸収係数、 ρ は試料の密度、 θ は検出器の X 線取り込み角である。最近の分析ソフトでは、どれもこの計算式を用いている。

吸収補正計算では、酸素を独立の元素として計算する場合と、すべて酸化物として計算する場合の 2 通りがある。前者の場合は、未知な薄膜の厚さを選ぶのに、酸素の値が理想化学式通りになるようにする、あるいは電荷中和となるようにする (E. Van Cappellen の方法) 等の選択が行われている。一方、後者の場合は、すでに電荷中和は成り立っているため、酸素の値が理想化学式通りになるようにする等の選択が行われている。しかし、どのように厚さを選択すれば正確な組成が得られるかの方法が確立されておらず、選んだ薄膜の厚さが実際の厚さと同じかどうかについても、ほとんど議論されてこなかった。

3. 結果

今回、我々はあらかじめ厚さを実測した組成既知の試料を用いて、それぞれの計算法で得られた組成が正確なのはどの方法か、またその時に選んだ厚さは実測の値と合うかどうかを調べた。結論として、酸素を独立元素として計算するよりも、酸化物として計算した方が正確な組成が得られることが分かった。その際の厚さを選ぶのに用いた有効な方法と、そうして選んだ厚さが実測に比べてどうであるか等について、講演で報告したい。

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, absorption correction.

*Corresponding author: kfujino7241@gmail.com