

## EPMA 表面分析装置の紹介とボロンの分析

齋藤静夫<sup>A</sup>、西田憲正<sup>B</sup>、清水雅浩<sup>C</sup>

<sup>A</sup>筑波大学数理物質科学等支援室、<sup>B</sup>筑波大学研究基盤総合センター、<sup>C</sup>筑波大学生命環境科学等支援室  
〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

### 概要

電子プローブ・マイクロアナライザー EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) は固体試料表面に細く絞られた電子線を照射して、試料と電子線との相互作用により発生する特性 X 線を効率よく検出することにより、試料を構成している元素とその量を知ることができる分析機器である。

### 1. はじめに

学際ナノ物質創成・分析室には、平成 13 年度教育研究拠点形成支援経費で走査型電子顕微鏡 SEM (Scanning Electron Microscope) とともに EPMA が導入された。本装置は日本電子株式会社製 (JXA-8100) でボロンからウランまでの元素分析が可能である。筑波大学で EPMA 分析装置が有るのは本分析室と研究基盤総合センター分析部門の 2カ所で、ボロン元素を分析できるのは本装置だけである。今回は EPMA 装置で可能な微小領域の定性分析や定量分析を紹介する。また、今回使用した試料はボロンの配位数がそれぞれ 3 と 4 だけの鉱物である。配位数の違いによりボロンの測定データに違いが出現するかどうかを検討した。

### 2. EPMA 分析

#### 2.1 定性分析

定性分析は主に含有元素が不明な試料等の元素を特定するためのものである。当分析室では全く未知な試料の分析はほとんどない。いろいろな方法で作成した試料に含まれる元素が確実にその試料に存在するかどうかを確認するために利用されることが多い。均一に分布しているものとして作成した試料の微量元素が実は局在し、定性分析ではその元素が現れないときもある。このようなときは別な方法 (組成像の観察や面分析) で確認していく。

#### 2.2 定量分析

定量分析は測定試料に含まれる元素を重量%で定量する。定性分析で試料の元素が特定できれば、次は特定した元素を重量%で定量する。

定量分析で大事なことのひとつに標準試料がある。定量は標準試料の X 線強度と測定試料の X 線強度とを比較して決められる。標準試料は販売されているが、無い場合は自前で用意しなければならない。標準試料の善し悪しは定量分析精度に大きく影響する。標準試料は測定試料と似たものを用意する。測定試料が金属なら金属を、酸化物なら酸化物を選ぶよう



図 1. EPMA 分析装置

にする。また試料の形状が薄膜なら標準試料も薄膜が好ましい。

次に大事なことは測定試料である。EPMA 分析は表面が平らな試料面に垂直に電子線を照射した状態を条件として X 線取出角度 (本装置は 40 度) を決めてある。測定試料は可能な限り測定面を平滑に仕上げる必要がある。

#### 2.3 点、線、面分析

定性・定量の分析手法として測定試料のある点での分析を点分析という。試料上のある線上での構成元素の強度分布を調べるのが線分析である。また試料上の特定領域の強度分布を調べるのが面分析である。

この他に状態分析がある。電子線の照射により発生する特性 X 線のスペクトルの微妙な変化を利用して元素の化学結合状態を知る方法である。

### 3. 学際ナノ物質創成・分析室

当分析室の EPMA 装置の操作は、基本的にはユーザーが行う。装置を利用する各研究室を単位として責任者が決まっている。責任者は一人で装置を操作できることが前提である。この条件を満たしていない研究室の利用は依頼分析を受け付けている。また、

条件を満たすように延べ 5 日間程度の研修を随時行っている。

## 4. ボロン化合物の分析

### 4.1 電子光学条件

はじめに述べたように、本装置はボロン元素の分析が可能である。しかも比較的高感度の分光結晶 (LDE2) が装備されている。配位数の違いによる特性 X 線の微妙な変化を調べる状態分析を試みた。過去に鉄や銅などの重い元素での分析例はあるが、ボロン元素では初めてである。

測定条件は電子の加速電圧: 10kV、プローブ電流:  $1 \times 10^{-7}$  A、プローブ径: 10  $\mu$  m、ドゥエルタイム (X 線分光器走査時の 1 ステップ当たりの測定時間) 2 秒、PHAゲイン: 128、計測範囲は L 値で 180mm から 210mm までで 0.1mm ステップである。またボロン元素の X 線ピーク強度は非常に弱いので、測定点近傍の 10 個所の測定データを加算し、そのデータをそれぞれの鉱物のデータとした。

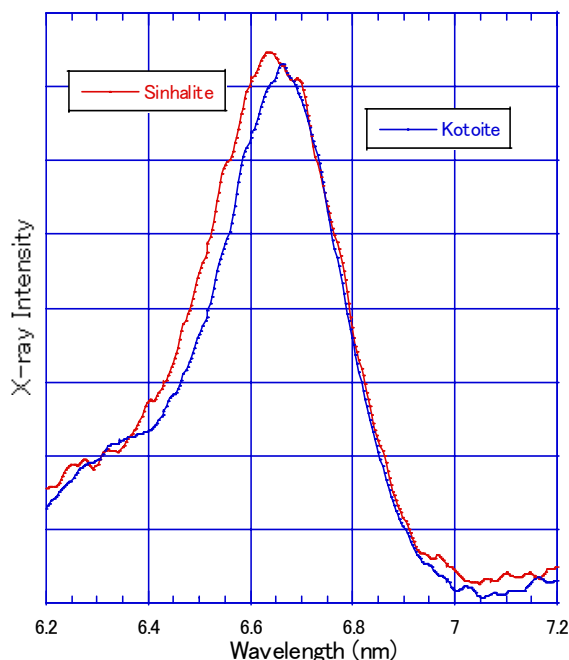


図 2. 硼酸塩鉱物の X 線スペクトル

### 4.2 測定結果

今回使用したサンプルの鉱物名と構造式を表 1. に示す。3 および 4 配位の硼素珪酸塩鉱物がそれぞれ

表 1. X 線ピークの波長と半価幅および B-O 結合距離

	鉱物名	構造式	配位数	波長 (nm)	半価幅 (nm)	B-O 結合距離 (Å)
硼素珪酸塩	苦土電気石 (Mg-dravite)	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	3	6.664	0.262	1.372
	鉄電気石 (Fe-schorl)	$\text{NaFe}^{++}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	3	6.679	0.284	1.374
	デュモルティエ石 (Dumortierite)	$\text{Al}_7(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3$	3	6.683	0.263	1.358 0.004, -0.005
	Average			6.675	0.270	
	リードマグネライト (Reedmergerite)	$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$	4	6.684	0.261	1.472 0.011, -0.02
	ダンブリ石 (Dunburite)	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	4	6.658	0.307	1.474 0.024, -0.018
	チンゼン斧石 (Tinzenite)	$\text{CaMn}^{++}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$	4	6.657	0.290	1.488 0.046, -0.048
Average			6.666	0.286		
硼酸塩	小藤石 (Kotoite)	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	3	6.662	0.251	1.384 0.008, -0.008
	シンハリ石 (Sinhalite)	$\text{MgAl}(\text{BO}_4)$	4	6.645	0.300	1.504 0.082, -0.062

3 サンプル、硼酸塩鉱物がそれぞれ 1 サンプルの合計 8 サンプルの分析を行った。

図 2.~図 4.に各サンプルのボロン  $\text{K}\alpha$  特性 X 線スペクトルを示す。図 2.は硼酸塩鉱物の 3 配位と 4

配位の比較である。図からわかるようにピーク値の波長の違いが明らかである。

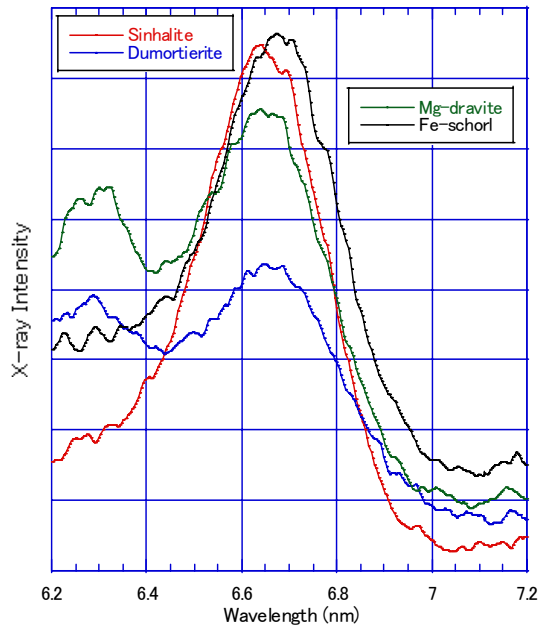


図 3. 4 配位のシンハリ石と 3 配位の  
硼素珪酸塩鉱物

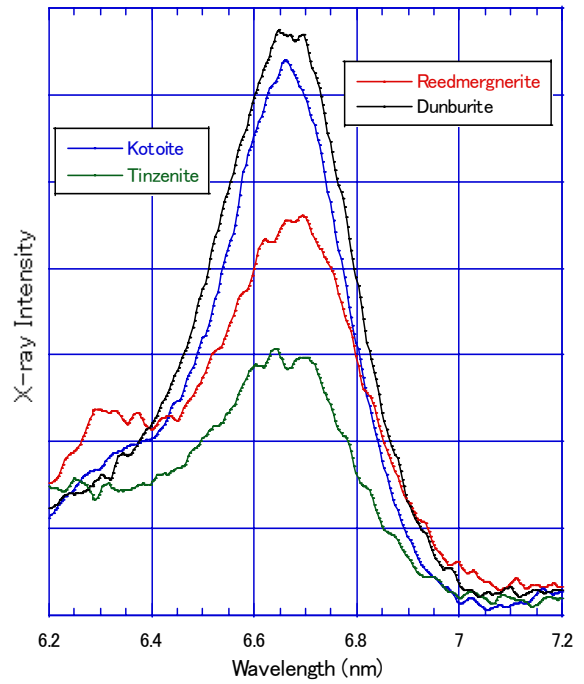


図 4. 3 配位の小藤石と 4 配位の硼素  
珪酸塩鉱物

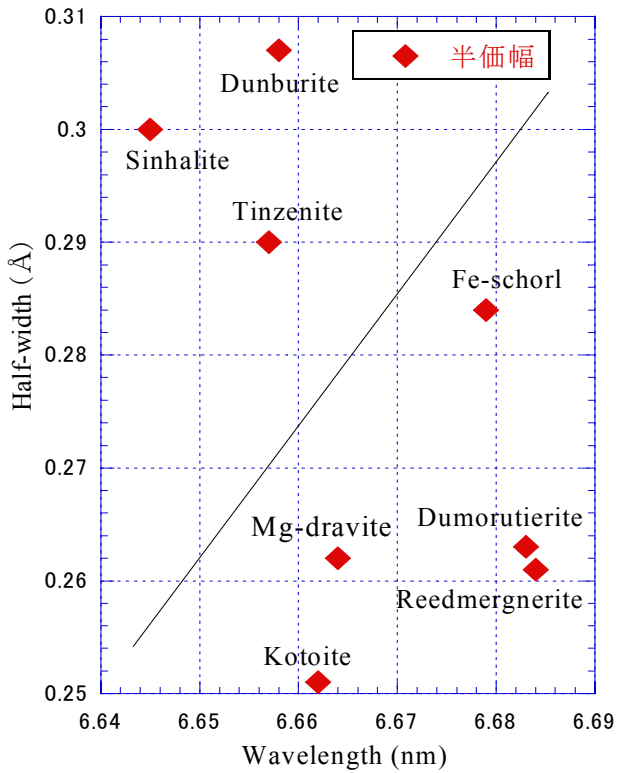


図 5. X 線ピーク波長と半価幅

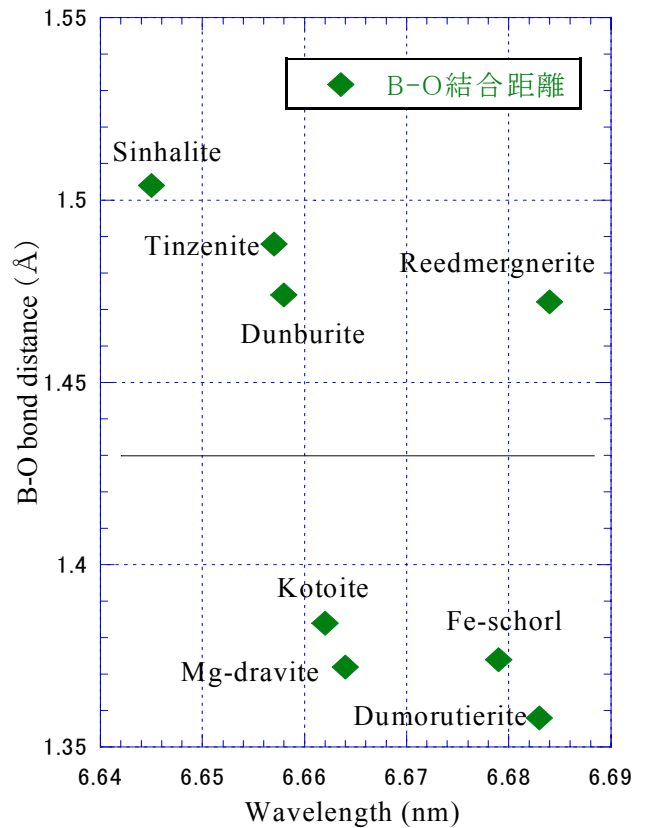


図 6. X 線ピーク波長と B-O 結合距離

図 3 はシンハリ石と 3 配位の硼素珪酸塩鉱物の比較である。図 3 は図 2 より波長の違いが顕著ではないが、同じ傾向を示した。

図 4 は小藤石と 4 配位の硼素珪酸塩鉱物の比較である。図 4 もリードマグネライトのデータを除けば図 2 と同じ傾向を示している。

## 5. 考察

すべてのサンプルの特性 X 線スペクトルデータからピーク値の波長と半価幅を求めた。X 線スペクトルデータは生データを 2 回スムージングしたデータである。その結果を表 1.に示す。また表 1.には構造解析データの文献から B-O 間の結合距離データを記入した。波長と半価幅、波長と B-O 結合距離の関係を図 5.と図 6.に示す。

図 5.は右肩上がりの直線を境にして左上が 4 配位鉱物、右下が 3 配位鉱物にグループ分けが可能である。ただ 4 配位鉱物のリードマグネライトが 3 配位グループの位置にある点は今後の検討課題である。図 6.については水平に引いた直線の上下で上が 4 配位鉱物、下が 3 配位鉱物に分けられる。

今回、硼酸塩鉱物において X 線スペクトルデータからボロン元素の波長ピーク値に違いが現れた。EPMA 分析データから配位数の違いによると考えられるピーク値の違いを確認したのは初めてである。

硼素珪酸塩鉱物についてはボロンの周りにより重い元素が多数あり、その作用が影響していると考えられる。いずれにしてもまだサンプル数が少ないので今後追試が必要である。

## 謝辞

今回のボロン分析においてはサンプルのボロン含有鉱物の提供と適切な助言を頂いた生命環境科学研究科地球進化科学専攻教授 木股三善氏に深く感謝致します。

## 参考文献

- [1] 日本表面科学会編. 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善 (1998)
- [2] Chris, L., Ross, J.A. and Nancy L.R. (1994): The structural redetermination and crystal chemistry of sinhalite,  $MgAlBO_4$  Eur.J.Mineral. 6,313-321
- [3] H. Effenberger, F.Pertlik,(1992): Verfeinerung der Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen  $M_3(BO_3)_2$  mit  $M=Mg, Co$  und  $Ni$ (Strukturtyp:Kotoit) Zeitschrift für Kristallographie 166, 129-140.
- [4] Moore,P. B., T. Araki, (1978): Dumortierite,  $Si_3[Al_{6.75}X_{0.25}O_{17.25}(OH)_{0.75}]$ : a detailed structure analysis, N. Jb. Miner. Abh. 132, 231-241.
- [5] Fleet, M.E. (1992): Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite( $NaBSi_3O_8$ )
- [6] Phillips, M.W., Gibbs,G.V. and Ribbe,P.H.(1974): The Crystal Structure of Dunburite: A Comparison with Anorthite, Albite, and Reedmergnerite, Am. Mineral., 59, 79-85.
- [7] Y. Takeuchi, T. Ozawa, T. ito, T. Araki, T. Zoltai and Finney, J.J. (1974): The  $B_2Si_8O_{30}$  groups of tetrahedra in axinite and comments on the deformation of Si tetrahedra in silicates, Z. Kristallogr. Bd., 140, 289-312.