

鉱物内部の微視的な化学組成分布可視化のためのイオンマイクロビーム誘起 発光分析法の開発

加田 渉¹・川端駿介^{1,2}・Parajuli Raj Kumar¹・江夏昌志²・山田尚人²・横山彰人^{1,2}・佐藤隆博²・三浦健太¹・
神谷富裕²・花泉 修¹

1: 群馬大学 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

2: 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

Development of Ion Microbeam Induced Luminescence Analysis Technique for the visualization of microscopic chemical composition in mineral targets

Wataru KADA¹, Shunsuke KAWABATA^{1,2}, Raj Kumar PARAJULI¹, Masashi KOKA², Naoto YAMADA²,
Akihito YOKOYAMA^{1,2}, Takahiro SATOH², Kenta MIURA¹, Tomihiro KAMIYA² and Osamu HANAIZUMI¹

1: Gunma University, Tenjin cho 1-5-1, Kiryu City, Gunma, 376-8515 Japan

2: Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Watanuki machi 1233, Takasaki City, Gunma,
370-1292 Japan

Abstract

To reveal microscopic distribution of chemical composition in mineral targets, ion beam induced luminescence (IBIL) spectroscopy and imaging system was developed and combined with conventionally available analysis technique of particle induced X-ray emission (PIXE). Complimentary analysis and imaging of IBIL and PIXE imaging was achieved by analytical probe of focused proton microbeam with energy of 1 - 3 MeV, maximum analysis area of 800 $\mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$, and typical spatial resolution of 1 μm . As a trial of the micrometer-scale analysis of mineral targets, IBIL imaging and spectroscopy were performed on a mineral samples of magnetite and fluorite sample. The fitting result of peak assignment on the spectra revealed that IBIL analysis is effective to obtain chemical composition of trace elements distributed in the crystal.

Keyword: Ion Beam Induced Luminescence (IBIL), Particle Induced X-ray Emission (PIXE), proton microbeam, chemical composition, trace elements

はじめに

大気・水圏そして地質など惑星を構成する多様な構造間のダイナミクスを理解することが重要である。物質循環や動態の理解には、リモートセンシングのようなマクロな計測のみならず、ミクロな領域での分析技術も極めて重要な役割を果たすと考えられる。例えば、大気中微粒子（エアロゾル）の分析においては、大気中の微粒子挙動の理解には集団としての振る舞いの計測が重要であるが、個別粒子における微細な化学組成を分析することで、微粒子が環境に与える影響を推定することが可能となる（岩坂ら, 2010）。エアロゾル以外にも、数 μm -mm 程度の環境分析試料であっても、痕跡元素となるような微量元素（trace element）、局所的な化学組成分布がその起源や環境影響に関する情報を与える場合が多く（Audétat *et al.*, 1998; Müller, *et al.*, 2003）、これらを明らかにする技術となる分解能や感度の高い分析法による高精度な測定が重要視されている。

これに対し、各種量子ビームプローブを利用した精密な分析技術の開発・高度化が進められている。電子線（Electron beam probe）を用いる電子顕微鏡と X 線検出器・分光器を組み合わせた走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分光法（SEM/EDS: Secondary Electron Microscope /Energy

Dispersive Spectroscopy）及び電子線マイクロアナライザ（EPMA: Electron Probe Micro Analyzer）を利用した元素組成分析技術は、蛍光 X 線分析法と同様に利用性の高い分析法として広く利用されている（副島ら, 2007）。近年では試料元素組成をより精密に分析するため、電子線に比べ S/N 比の点で優れた集束イオンビームや放射光をプローブとした顕微分析技術が開発されている（笠原ら, 2007）。このうち、陽子線をプローブとした手法として、粒子線誘起 X 線（Particle Induced X-ray Emission: PIXE）分析法（Johansson *et al.*, 1988 ; 石井ほか, 1993）が開発されている。PIXE 法は元素組成を S/N 良く評価できる手法として地球科学試料でも分析応用例が多数存在する（Ryan *et al.*, 2002 ; Murao *et al.*, 1997 ; Sie *et al.*, 1996）。さらに、試料中の元素分布イメージングも可能となっている。PIXE 法は、欧州や日本を中心として開発が進み、多様な試料の組成分析に応用されている（Shimizu & Dobashi., 2013; Török *et al.*, 2015）。

研究開発により、大気 PIXE 分析法（Ishii *et al.*, 2001 ; Sera *et al.*, 2008）と呼ばれる実験体系が開発され、荷電粒子を大気中に取り出して分析を行うことが可能となった。本手法では、真空試料室への導入が必要なく、巨大な試料や含水試料、生体有機物を含む試料の分析も可能である。

空間分解能や定量性は真空中で行われる PIXE 分析法よりやや劣るものの、一般的な SEM/EDS, EPMA 法と比べて、真空中に試料を設置する必要が無い点が特徴であり、数 ppm 程度もしくはそれ以下の検出限界により、本分析手法の特異性が認められている (Kuisma-Kursula, 2000)。

しかしながら、直径が数 μm 程度の試料を分析対象とするような技術では、化学組成の非破壊的な分析は一般的に困難である。イオンマイクロビームをプローブとした PIXE 法でも、数 keV 程度の特性 X 線から、数 eV 程度の元素間結合のような化学情報を取得する事は容易ではない (Przybyłowicz et al., 2002, 検討例: Kavčič, 2005)。本課題に対し、我々の研究グループでは、集束イオンビーム技術を利用した分析法を開発している。特に、荷電粒子と試料との相互作用により、特性 X 線と同時に生じるイオン誘起発光 (Ion Beam Induced Luminescence: IBIL) (Malmqvist et al., 1996) に着目し、その計測法を検討した (Kada et al., 2011)。IBIL のエネルギーは、試料構成元素間の化学状態に寄与する最外郭電子のエネルギー準位が影響する。このため、IBIL を顕微分光すれば、試料内部の化学状態分布が取得できると考えられる (Kada et al., 2014; Marković et al., 2015)。

本研究では、イオンマイクロビームを利用した 局所組成分析法であるマイクロ PIXE 分析法と IBIL を融合させ、いくつかの鉱物試料のイメージング及び化学組成分析に応用した例について報告する。集束イオンビーム照射条件下において、数 eV 程度の IBIL 顕微分光分析技術の開発を行った (Kada et al., 2011)。背景雑音となる光子から発生量が微弱な IBIL を分離して分光するため、顕微光学系や検出器の幾何学効率、S/N 比を最適化した (Kada et al., 2014)。マイクロ PIXE と同時に IBIL 顕微分光分析を行うシステムを開発することで、他研究グループ (Laird et al., 2011) でも進められている、IBIL を利用した鉱物試料中に含まれる微量元素の分析が実現可能となる。これらの高度化により、鉱物試料の起源などに結びつく化合物分布などの化学組成情報取得を可能とすることを目標に技術開発を行った。

イオン誘起発光分析装置の開発

原子力機構 高崎研イオン照射研究施設 (TIARA) に設置された 3 MV シングルエンド加速器を利用し、研究に利用する MeV 級集束イオンビームを分析プローブとする PIXE 元素組成分布、IBIL 発光分布の分析技術が開発されている (Kada et al., 2011)。Fig. 1 に、陽子マイクロビーム励起の特性 X 線及び IBIL を分光分析する専用装置の体系概略図を示す。従来、本実験体系には、3 MeV H^+ イオンマイクロビームをプローブとして、試料を空气中に設置したまま分析が可能な大気マイクロ PIXE 分析体系が既に開発され (Sakai et al., 2002)、分析に応用されている。本分析装置では約 1mm 四方程度の試料に対する分析が可能である。試料は真空チェンバ中に設置する以外に、ビーム取出窓を利用することで、大気中に設置したまま分析することも可能である。この場合、多くは約 $7\mu\text{m}$ 厚の高分子薄膜

をビーム取出窓として、真空チェンバビーム終端に取出窓材料とともに試料を取り付ける。本分析体系上に、光ファイバ、小型集光レンズと分光器ならびに光電子増倍管からなる IBIL 顕微分光分析体系を、PIXE 用 X 線検出器に対しビーム軸対象の位置に設置し、PIXE と IBIL の同時計測を可能とした。

イオン誘起発光分析の流れ

IBIL イメージング

光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics, H10682-210) で計測される IBIL の計測信号はパルス信号であり、半導体 X 線検出器で得られる特性 X 線起因の信号と同様の取扱が可能である。分析操作としては、まず試料上をビーム集束径約 $1\mu\text{m}$ のマイクロビームプローブにより走査し、その位置情報を参照しながら特性 X 線および IBIL 信号の計測を行う。これにより、ビーム径の空間分解能で PIXE 及び IBIL について 2 次元イメージを取得できる。また、IBIL の分光系にモノクロメータを導入することで、光電子増倍管に入射する IBIL の波長を限定することで、特定単波長での IL 像が取得可能である (Kada et al., 2013)。将来的には、複数の光電子増倍管を利用した分光分析も検討されている。

IBIL 分光分析

IBIL 分光分析スペクトルの測定では、光電子増倍管を利用した 1 光子レベルの計測には感度が劣るものの、背面入射 CCD 分光器 (Spectra Co-op, Solid Lambda CCD) が利用可能である。IBIL スペクトルは 最短約 20 ms から取得が可能である (Kada et al., 2014)。分光装置は予め校正されているが、既知の発光波長を有するシンチレータ材料を利用し、測定ごとに波長校正を追加可能である (Kada et al., 2012)。

先行研究により、紫外線・電子線を励起光源とする発光分析データベース (中心波長やスペクトル形状) が開発されている (MacRae & Wilson, 2008) が、筆者らは、さらに、独自に無機物単結晶や各種市販標準試料に照射を行い、スペクトルデータを蓄積している。標準試料の分光データを微量試料の分析に応用する場合、信号対雑音 (S/N) 比の劣化が想定されるため、追加の信号処理が必要となる。現状、実験的に取得されたスペクトルデータに対して、市販ソフトウェアによる基線減算やピーク探索、関数フィッティングを処理している。測定波長に対応した化合物情報を抽出し、PIXE 法の元素組成情報と比較することで、対応する化合物のより確実な推定が可能となっている。

微量鉱物試料の IBIL イメージング取得例

イメージング技術としての IBIL の応用可能性を評価するために、まず数個の鉱物試料切片を対象とした予備実験を試行した。試料を大気中に設置しビームを大気中に出す条件下では、薄膜化切片の作製が難しい試料について、未処理のままでの分析を行うことも可能であるが (Fig.1 に未処理での設置例を示す)、本分析試行例ではイオンビー

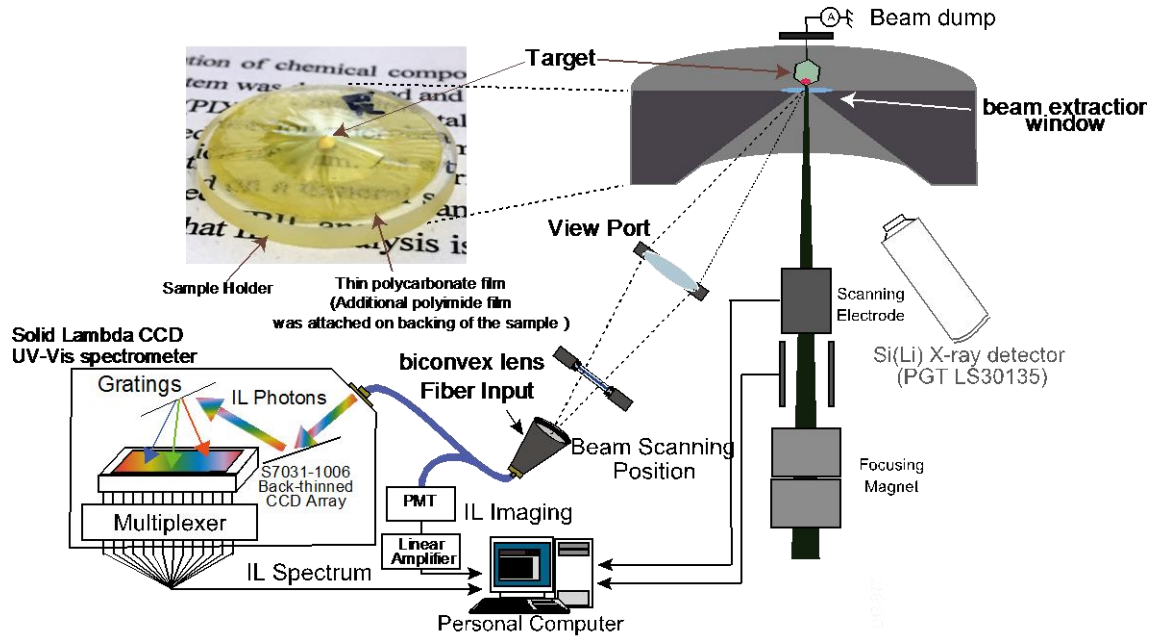


Fig. 1 Schematic drawing of IBIL microscopic spectroscopy combined with PIXE analysis system.

μmの透過長（飛程）に対し、試料厚みを小さく取することで、奥行き方向の情報の混在を回避した。

Fig. 2 に、マグネタイトとして供給を受けた鉱物試料について PIXE 及び IBIL イメージを同時取得した例を示す。PIXE では主要元素として鉄 (Fe Kα) が検出された。これに対し、IBIL では試料へき開時に生じたクラック相当部分近傍において、一部構造から 450 nm 近傍の波長での IBIL が計測されている。これをイメージングにより取得した例が Fig. 2 である。発光領域を対象に元素組成を絞ると、ケイ素 (Si) が発光部位に集中して含有されている様子が確認できた。現状では、マグネタイトの一部に何らかのケイ素系化合物が混在していた状態、もしくはマグネタイトで既報の Intrinsic 蛍光中心 (λ=470 nm, Balbergand & Pankove, 1971) に微量ケイ素分布が重複して存在したことが想定されている。いずれの場合でも、IBIL/PIXE 複合分析では、測定対象が特定部位のみに偏在する場合 (Fig. 2 中破線枠線部) でもその特徴を周辺大部分を占めるマトリックスの影響から分離して可視化することが可能となる。

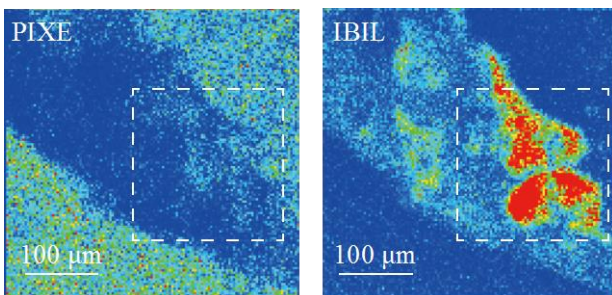


Fig. 2 An example of PIXE and IBIL imaging of micro-meter-sized structure existed in a crack on a mineral assigned as a magnetite with microprobe of 3 MeV protons.

微量鉱物試料の IBIL スペクトル取得例

次いで、IBIL スペクトルから試料局所箇所の微量元素 (trace element) 分析を試行した。蛍石 (採取地: 中国) を切片化し、測定試料中の 100 μm 四方領域からの、IBIL を分光器により分光計測し Fig.3 (左) に示すような IBIL のスペクトルが計測された。市販ソフトウェア (OriginLab Origin Pro 9.2) によるピーク検出後に、複数の Voigh 関数波形の重ね合わせとしての波形分離 (Fig.3 右図参照) を行った。

解析されたピーク波長を既往発光分析例と対応付けると、PIXE で検出下限以下の複数微量元素に対応付けられるピークが 38 以上混在することが明らかとなった。一例として、3 価ジスプロシウム (dysprosium) イオン (Dy^{3+} : λ = 483nm, 588 nm, 673 nm, 750 nm and 760 nm), 3 価プラセオジウム (praseodymium) イオン (Pr^{3+} : λ = 525 nm, 537 nm p 606 nm, and 642 nm), 3 価テルビウム (terbium) イオン (Tb^{3+} : λ = 436 nm, 544 nm, 546 nm, and 582 nm), 及び 3 価ネオジウム (neodymium) イオン (Nd^{3+} : λ=795 nm and 866 nm) 他が該当した (Gaft et al.,1998; Sidike et al., 2003)。h また、本スペクトルでは、前述の微量元素や、蛍石試料から測定された既存の発光分析結果で得られていないと想定される 800 -1000 nm 近傍の新規発光ピークも観察された。各発光ピークは、それぞれ本鉱物固有の微量元素から成る複数の未知の遷移金属等に対応する発光中心と考えられる。従って、微量元素を同定しその含有比率を他の蛍石試料と比較することで、微量元素組成を利用した産地弁別が可能となると想定される。

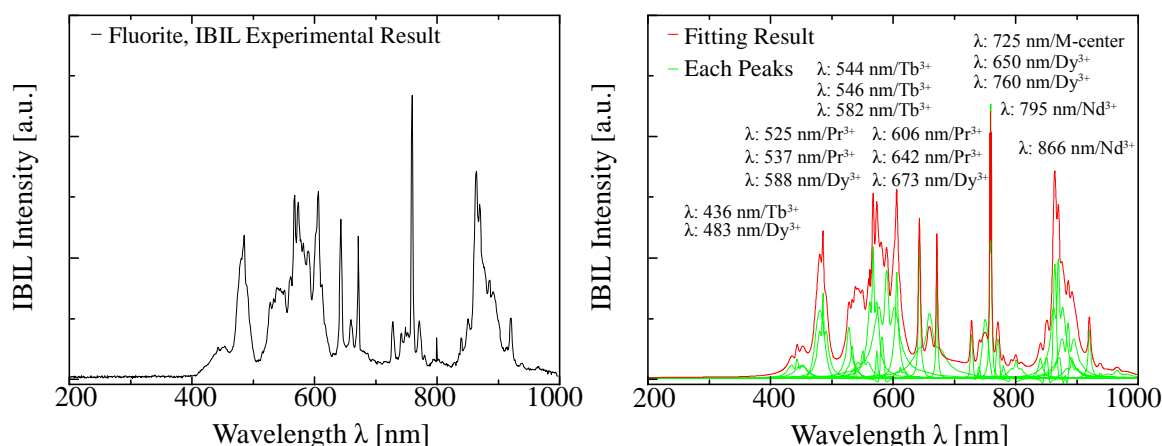


Fig. 3 Example of IBIL spectrum obtained from fluorite by 3MeV proton microbeam. (left) experimental result. (right) fitting result of the spectrum with multiple Voigt functions

まとめ

本研究では、イオンマイクロビームを利用した新たな分析・イメージング技術として、イオン誘起発光 (IBIL) の顕微分光分析技術の開発を行った。元素組成分布が分析できるマイクロ PIXE 分析法と併用できる IBIL 分光分析を同時利用することで、鉱物試料においても、特定の化合物が占める領域の可視化や、PIXE での検出が難しい微量元素の同定が可能であることが、予備実験 2 例により示された。

本技術の応用として、微量元素含有比率を利用した産地推定などが検討できる。鉱物中の微量元素の含有比率は鉱物の産地ごとに差異があることが想定される。IBIL 分光分析技術を PIXE と併用し、鉱物試料の局所的な元素偏在を鉱物産地ごとに微量元素比率として測定してゆけば、IBIL での測定結果により試料起源やその成り立ちを判断する技術として利用することが可能であると考えられる。

今後の技術確立のため、工学的な分光分析技術の改良・高度化と並行して、多様な鉱物・環境材料標準試料を利用した PIXE/IBIL 基盤データの収集が課題である。より厳密な鉱物試料起源の議論のため、鉱物試料等を専門家とする地球科学関連分野研究者との協業について模索中である。

謝辞：本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP26706025) の助成を受け実施された。

引用文献

- 石井慶造・森田 右, 1993, Bio-PIXE の現状. *Radioisotope*, 42 巻, 579-589.
- 岩坂泰信, 小林史尚, 皆巳幸也, 2010, 黄砂バイオエアロゾル学: 大気中を浮遊する微生物, エアロゾル研究, 25, 4-12.
- 笠原三紀夫, 東野 達, 2007, エアロゾルの大気環境影響. 京都大学学術出版会, 82-86
- 副島啓義・他 42 名, 2007, 表面・深さ方向の分析方法. サイエンス&テクノロジー社, 29-41

- Audéat, A., Günther, D., and Heinrich, C.A., 1998, Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, vol. 279, 2091-2094.
- Balberg, I., and Pankove, J.I., 1971, Cathodoluminescence of magnetite. *Physical Review Letters*, vol. 27, 1371-1374.
- Gaft, M., Reisfeld, R., Panczer, G., Blank, P. and Boulon, G., 1998, Laser-induced time-resolved luminescence of minerals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 54, 2163-2175.
- Ishii, K., Sugimoto, A., Tanaka, A., Satoh, T., Matsuyama, S., Yamazaki, H., Akama, C., Amartivan, T., Endoh, H., Oishi, Y., Yuki, H., Sugihara, S., Satoh, M., Kamiya, T., Sakai, T., Arakawa, K., Saidoh, M., and Oikawa, S., 2001, Elemental analysis of cellular samples by in-air micro-PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 181, 448-453.
- Johansson, S.A.E., and Campbell, J.L., 1988, PIXE: A novel technique for elemental analysis, *John Wiley & Sons Press*. 347p.
- Kada, W., Satoh, T., Yokoyama, A., Koka, M., and Kamiya, T., 2013, Determining aerosol particles by in-air micro-IL analysis combined with micro-PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 306, 94-98.
- Kada, W., Satoh, T., Yokoyama, A., Koka, M., and Kamiya, T., 2014, Development of micro-optics for high-resolution IL spectroscopy with a proton microbeam probe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 318, 42-46.
- Kada W., Yokoyama, A., Koka, M., Satoh, T., and Kamiya, T., 2011, Development of analysis system of micro-IBIL combined with micro-PIXE. *International Journal of PIXE*, vol. 21, 1-11.

- Kada, W., Yokoyama, A., Koka, M., Satoh, T., and Kamiya, T., 2012, Development of wavelength dispersive micro-IBIL for the chemical structure analysis of micrometer sized particles. *International Journal of PIXE*, vol. 22, 21-27.
- Kavčič, M., Karydas, A. G., and Zarkadas, Ch., 2005, Chemical state analysis employing sub-natural linewidth resolution PIXE measurements of K α diagram lines. *X-Ray Spectrometry*, vol. 34, 310-314.
- Kuisma-Kursula, P., 2000, Accuracy, precision and detection limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the multi-elemental analysis of medieval glass. *X-Ray Spectrometry*, vol. 29, 111-118.
- Laird, J.S., Wilkinson, J., Ryan, C., and Bettiol, A., 2011, Hyper-spectral ionoluminescence system for minerals and fluid inclusions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, 2244-2250.
- MacRae, C. M., and Wilson, N.C., 2008, Luminescence databaseI—Minerals and materials. *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, 184 -204.
- Malmqvist, K.G., Elfman, M., Remond, G., and Yang, C., 1996, PIXE and ionoluminescence — A synergetic analytical combination. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 109/110, 227-233.
- Marković, N., Siketić, Z., Cosic, D., Jung, H.K., Lee, N.H., Han, W.-T., and Jakšić, M., 2015, Ion beam induced luminescence (IBIL) system for imaging of radiation induced changes in materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 343, 167-172.
- Müller, A., Wiedenbeck, M., Van Den Kerkhof, A.M., Kronz, A., and Simon K., 2003, Trace elements in quartz - a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study. *European Journal of Mineralogy*, vol. 15, 747-763.
- Murao, S., Sie, S. H., Nakashima, K., Suter, G. F. and Watanabe, M., 1997, Elemental behavior during the fractionation of felsic magma at Hobenzan polymetallic province, SW Japan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 130, 671-675.
- Przybyłowicz, M.J., and Przybyłowicz, W. J., 2002, Micro-PIXE in plant sciences: Present status and perspectives. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 189, 470-481.
- Ryan, C.G., van Achterbergh, E., Yeats, C.J., Tin Win, T., and Cripps, G., 2002, Quantitative PIXE trace element imaging of minerals using the new CSIRO-GEMOC Nuclear Microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 189, 400-407.
- Sakai, T., Kamiya, T., Oikawa, M., Sato, T., Tanaka, A., and Ishii, K., 2002, JAERI Takasaki in-air micro-PIXE system for various applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 190, 271-275.
- Sera, K., Terasaki, K., Itoh, J., Saitoh, Y., and Sakurai, S., 2008, Standard-free method for hair samples in in-air PIXE. *International Journal of PIXE*, vol. 18, 21-30.
- Shimizu Y, and Dobashi K., 2013, Proton ion-microbeam elemental analysis for inhaled particle-induced pulmonary diseases: application for diagnosis and assessment of progression. *Current Medicinal Chemistry*, vol. 20, 789-793.
- Sidike A., Kusachi I. and Yamashita N., 2003, Natural fluorite emitting yellow fluorescence under UV light. *Physics and Chemistry of Materials*, vol. 30, 478-485.
- Sie, S. H., Murao, S., and Suter, G. F., 1996, Trace element distribution in native gold. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 109/110, 633-638.
- Török, Zs., Huszánk, R., Csedreki, L., Dani, J., Szoboszlai, Z., and Kertész, Zs., 2015, Development of a new in-air micro-PIXE set-up with in-vacuum charge measurements in Atomki. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 362, 167-171.