

Panchromatic Cathodo Luminescence を用いた材料解析

三重大学工学研究科技術部

中村昇二

shoji@mach.mie-u.ac.jp

1 はじめに

今年のノーベル賞物理化学分野であったように物性研究は盛んにおこなわれ、それに関わる分析装置の発展も目を見張るモノがある。その分析装置の一つに Panchromatic Cathodo Luminescence (以下、PCL という) があり、本学にも平成 23 年に設置され日々学内研究者・学生等に使用されている。今回は PCL の機能紹介・分解能考察を兼ねて、平成 26 年度東海北陸地区技術職員研修での実習として、PCL を用いたテーマを構築したのでその詳細をレポートする。

2 PCL とは

PCL とは、試料に電子線を照射することにより励起された電子と正孔が再結合されるときに発する光で、発光のエネルギーから、半導体のバンドギャップ、あるいは不純物や欠陥準位に関する情報が得られる⁽¹⁾。機器の特徴から、走査型電子顕微鏡等にオプションとして組み込まれていることが多く、本学においても電子プローブマイクロアナライザー (以下、EPMA という) の鏡筒にセットされている。図 1 に EPMA に設置されている PCL を示す。また、RGB フィルタを利用することで、RGB 各色の波長領域のカソードルミネッセンスの観察・測定が可能である。



Fig. 1 PCL/FE-EPMA

3 試料作製

今回の試料は、蛍光体試料と鉱物試料の二種を供した。蛍光体試料は市販の蛍光灯 (新旧) から白色仕様および三色発光仕様の粉末を蛍光灯内壁から直接取り出した。EPMA 試料台へのセットは、カーボンテープを用いて貼り付け観察・分析をおこなった。



Fig. 2 Commercially available fluorescent lamps and rock-forming mineral sample

一方、鉱物試料は市販されている観察用

標本シリーズ・造岩鉱物 8 種から、石英と斜長石を試料とした。石英の成分は SiO_2 、斜長石の成分は $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$ である。観察においては、フラットな面が必要なことから樹脂包埋をおこない、その後エメリー紙を用いた研磨機にて処理を施した⁽²⁾。図 2 に市販の試料写真を示す。

4 PCL 分析と定性分析 (蛍光体)

PCL 分析は EPMA 面分析プログラムでおこなう。蛍光体 (三色) の分析条件は、加速電圧 10kV、照射電流 $8 \times 10^{-8}\text{A}$ でおこない、RGB フィルタをセットし同時に SEM 像と COMPO 像も取得し解析結

果を検証することとした。また、各信号強度を稼ぐ必要があるが、今回は研修テーマとして兼ねることから合計 10 分程度に収まる条件とした。各々の試料において三色フィルタは手動交換をおこない PCL を取得する。図 3 に生データ取得後、マップデータ処理を実施した RGB フィルタ結果と COMPO 像を並べた図を示す。同じように、蛍光体 (白色) も PCL 取得し、図 4 に結果を示す。また、三色発光仕様の青色発光部位 a と赤色発光部位 b、白色仕様での発光部位 c と非発光部位 d の定性分析をおこなった。それぞれの定性分析・全スキャン結果を図 5 に示す。

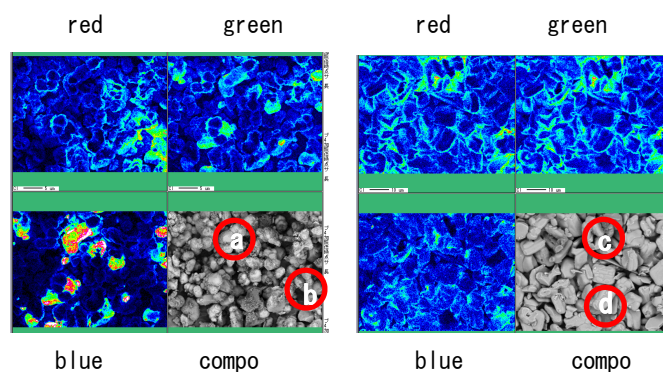
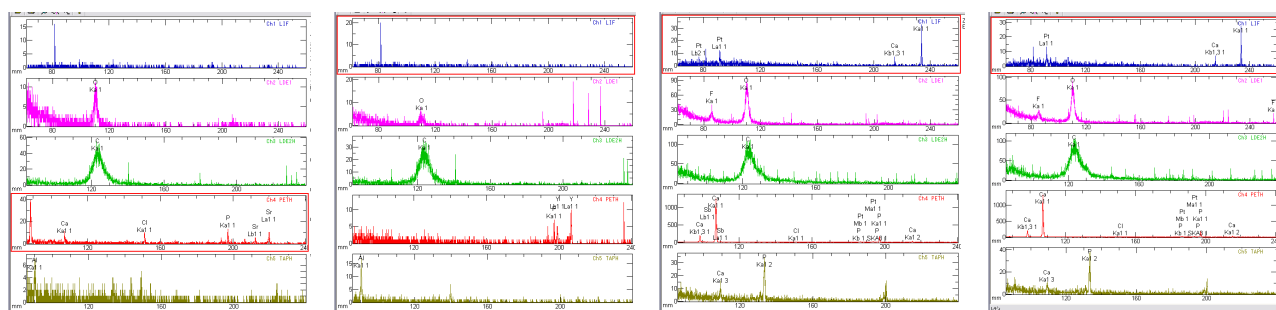


Fig. 3 PCL results (three-color fluorescent lamps) Fig. 4 PCL results (white fluorescent lamps)



point a point b point c point d

Fig. 5 EPMA qualitative analysis of the fluorescent substance

5 PCL 分析と定性分析 (鉱物)

前項 4 で示した蛍光体の要領で、鉱物試料である斜長石内の累帯構造の発光を試みた。分析条件は、加速電圧 10kV、照射電流 7×10^{-9} A とした。分光のため使用するフィルタは、PCL 波長の 487.5nm で発光することが知られていることから青フィルタを用い面分析し、同時に SEM 像、COMPO 像も取得した。図 6 に結果を示す。また、PCL 像内において、発光部位 a と非発光部位 b の定性分析結果を図 7 に示す。さらに、□ (点線) で囲んだ累帯構造と思われる部位の Al、Si、Ca 元素の面分析結果を図

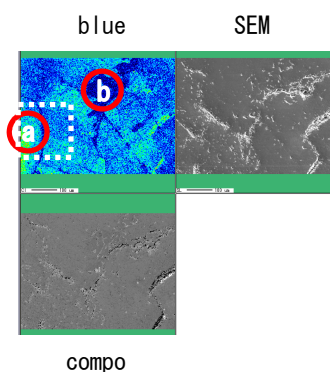


Fig. 6 PCL results (plagioclase)

ZAF Metal	Element	Mass(X)	Atom(X)	K(X)	ZAF
	C	3.967	6.4838	0.597	6.6511
	O	49.377	60.5739	23.020	2.1453
	Na	1.398	1.1930	0.806	1.7348
	Al	11.118	8.0886	8.953	1.2420
	Si	33.208	23.2044	26.373	1.2594
	Ca	0.932	0.4563	0.837	1.1130
	Total	100.000	100.0000	60.585	Norm.F = 1.000

point a

ZAF Metal	Element	Mass(X)	Atom(X)	K(X)	ZAF
	C	2.633	4.3439	0.399	6.6590
	O	48.564	60.1514	23.978	2.0439
	Na	5.253	4.5282	3.112	1.7037
	Al	11.516	8.4596	9.106	1.2763
	Si	31.639	22.3214	24.875	1.2835
	Ca	0.395	0.1956	0.359	1.1111
	Total	100.000	100.0000	61.830	Norm.F = 0.991

point b

Fig. 7 EPMA qualitative analysis of plagioclase

8に示す。

6 結果と考察

図3のPCL像から、RGBフィルタでの3色の画像を一つにすると全試料をカバーしていると思う。これは、試料である蛍光管内壁の蛍光材が仕様どおり三色発光であることが分かる。また、定性分析結果から青色発光度が高いポイントaでは、Srが19mass(%)検出され、蛍光灯データシートから青い蛍光体であることが分かる。さらに赤色発光度の高いポイントbでは、Yが25mass(%)存在し、同じくデータシートから赤い蛍光体に含まれる元素であることが証明される。一方、白色蛍光体試料のPCLマップでは、殆どのフィルタで平均に発光しているように思われる。そのマップ上の発光部位であるポイントcと非発光部位であるポイントdの定性分析からFが2~3mass(%)、Caが31~32mass(%)検出され、前出のデータシートと照合させると白い蛍光体の組成であることが確認された。

次に、累帯構造の発光を示す斜長石のPCLマップを考察する。斜長石累帯構造の発光波長は487.5nmであることが知られていることから青フィルタのみを用いた。図6から、SEM像及びCOMP0像での画像差がないところで発光模様が観察され、これが累帯構造であると推測される。また、比較的発光度の高い口部位を拡大し、累帯構造の組成であるAl、Ca、Siをマッピングした画像を図8に示す。図8からも累帯構造らしきラインが明確に識別される。

以上から、PCLの本来のスクリーニング機能は今回用いた二種類の試料において有効であることが確認されたと思う。但し、電流値等からくる信号強度の条件は、今後精査し実際の分析依頼には対応する必要があると考える。

7 まとめ

今回、PCLを利用した材料解析でスクリーニングがどれほど機能するかを試行錯誤した。本稿に記した材料以外に、本来得意とするLED断面も試みたが満足のいく発光現象を得ることができなかった。勿論、これは筆者の技術不足のせいであるとは記すまでもない。これらを加味しても、パナクロ（全波長）ということで、分光フィルタを用いておこなうことからデバイス系の分野は不向きであり、個体における波長範囲の広い鉱物系等が相応しいことは理解できた。また、鉱物系試料においては専門分野外であったことから累帯構造そのものの知識が乏しく、再度より理解した上でPCL分析に挑むことが重要である。通常業務として本装置を管理し技術講習会を開催する立場から、より多くの試料加工の経験を積むことは勿論のこと、他の試料作製装置等とのマッチングも併せて試みていくことが技術職員に課せられた役割と認識し、より積極的に技術の研鑽を進めていきたい。

参考文献

- 1) 日本表面科学会編 電子プローブ・マイクアナライザー 丸善(株)
- 2) 電子顕微鏡Q&A 堀内繁雄他 アグネ承風社(株)

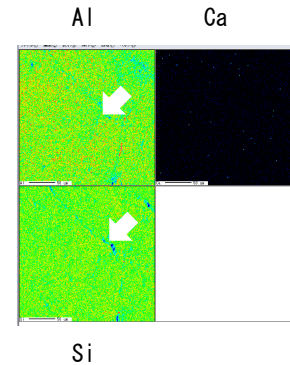


Fig. 8 Mapping results
(emission sites of plagioclase)