

X線光音響分光法の 開發

本 內容은 日本 아이소톱 뉴스誌에서 拔萃한 것임

- 編輯者註 -

升島 努(廣島大學)

河回 洋(安藤正海) (高에너지의 物研)

X선이 물질에 충돌하면 산란, 형광X선, 광전자의 발생 등 여러가지 현상이 일어난다. 그러나 함께 발생하는 가장 낮은 에너지인 “열”에 대해서는 지금까지 별로 주목하고 있지 않았다. 따라서 필자들은 현재 연구중인 光音響法이라는 일종의 고감도 열검출방법을 이용하여, X선에 의한 열발생에 대하여 연구하기로 하였다. X선 원으로서는 최강의 싱크로트론 방사광(SOR)을 이용하였지만, 그 검출은 무리이기 때문에, 처음에는 반신반의의 입장에서 연구를 시작하였다.

1. 光音響法の 원리

빛과 소리, 이 양쪽을 연결시키려고 시도한 자는 전신왕 A. G. Bell이다. 그는 메가폰과 같은 물체의 끝에 붙인 거울을 소리로 진동시켜, 그 거울에 태양광을 반사시켜 變調하여 (빛에 강약을 주어), 그 빛을 멀리 떨어진 集光器로 보냈다. 즉, 光通信의 시초이다. 집광기에 잡힌 빛을 소리로 직접 변환시키는데는 검은 스펀지와 같은 것이 가장 효율 좋은 壓力波(소리)를 발생시켰기 때문에, 이것을 optoacoustic(光音響) 효과라고 하였다(1800년). 그림1에 그 광음향법의 원리를 보여주고 있다. 밀봉용기속에 시료를 넣고, 그 곳에 태양광을 회전원판으로 된 광chopper로 주기적으로 계속 시료에 쬐면, 마

치 돌보기로 검은 종이를 태우는 것처럼, 시료의 표면에는 광흡수에 의하여 단속적으로 발열하여, 그 열이 주위의 공기를 단속적으로 팽창, 수축한다. 이 압력파(음파)는 채널 끝에 있는 마이크로폰으로 검출된다. 이것으로 최종적으로 “광흡수”가 “열”로 되고 다시 “소리”로 된다.

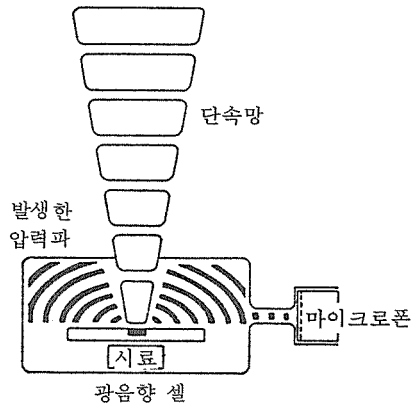


그림 1. 광음향법의 원리

2. 광음향법의 특징

이와 같은 원리의 광음향법을, 통상의 吸收分光法과 비교해 보면

1) 공기(가스)를 매개로한 간접적인 검출법이므로, 어떠한 시료일지라도 그대로의 형태로서

흡수스펙트럼에 대응한 것을 측정할 수 있다.

2) 광흡수(열의 발생)가 시료의 표면하에서 일어나면, 그 열이 표면에 도달할 때까지의 응답이 늦어서, 이 지연을 이용하여 깊은 장소의 스펙트럼을 비파괴적으로 얻을 수 있다.

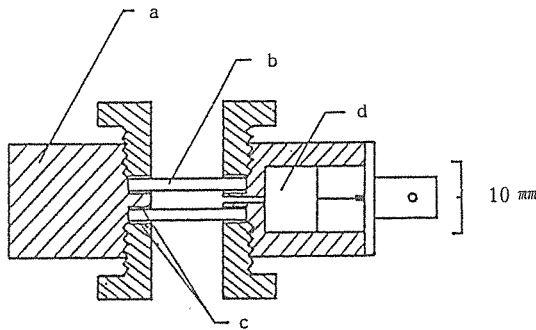
3) 1)과 관련되지만, 마이크로폰 하나로서 원리적으로는 모든 파장영역을 검출할 수 있다.

4) 발광이나 광화학반응에 여기에너지가 사용되면, 광음향신호는 저하한다. 이것으로 부티量子收率의 평가가 가능하다.

등, 흡수분광법으로는 매우 독특한 특성을 가지고 있다.

3. 장 치

그림2에 본 광음향법의 심장부라고 말할 수 있는 X선광음향용 셀을 나타낸다. X선은 그림의 왼쪽에서 아래로 통과하고, 시료는 중앙에 두장의 Be창으로 둘러싸인 작은 공간(10mmφ×2mm)에 놓여있다. 그 속에서 생긴 압력파는 가느다란 구멍을 통하여 마이크로폰으로 검출된다.



a) 본체 b) Be 창(두께 0.5 mm)
c) 테플론시일 d) 마이크로폰

그림 2. X선광음향셀

그림3에 장치의 배치예를 나타낸다. SOR에서 나온 백색X선은 2결정분광기로 단색화되어, 이것이 비임모니터인 전리함을 통과한 후, 회전판 chopper로 단속되어 광음향셀에 있는 시료를 때린다. 미약한 광음향신호는 Lockin amp라 하는 X선의 단속에 동기한 성분만을 증폭시키는 특수한 amp로서 S/N을 측정한다. 주변이 소란해도 문제가 없는 것은 이 증폭기 덕분이다. SOR광은 시간에 따라 감소하기 때문에, 광음향

신호는 전리함 전류치로 규격화하여, 광량을 보정한다.

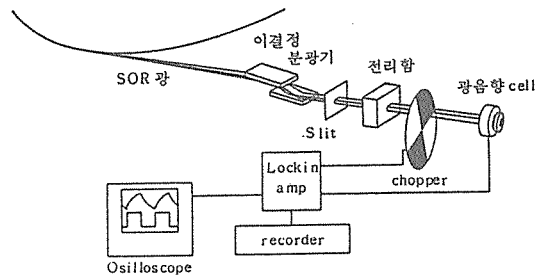
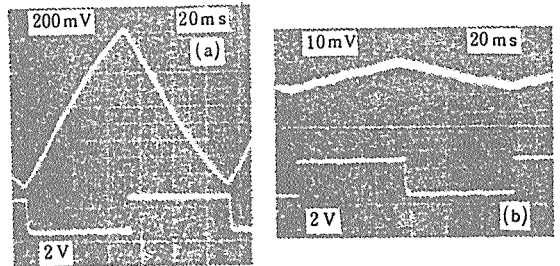


그림 3. X선광음향분광법을 이용한 장치

4. X선광음향신호

1985년 11월, 일본의 고에너지물리학회연구소에서 처음으로 얻은 X선광음향신호를 그림4에 나타낸다. (a)는 백색X선의 경우로서, 사진 아래쪽의 X선단속펄스에 대응하여, 왼쪽에 꼭지점이 높은 3각파형 광음향신호가 일어났다. 이것은 명백히 X선조사에 따라 Cu포일의 시료표면에 이와 같은 온도상승이 있는 것이다. 단색X선인 경우는 신호는 매우 약해졌지만 (b)처럼 전형적인 3각파로 나타났다. 당연, 가스계에도 같은 현상을 볼 수 있었다.



(a) 백색 X선
(b) 1.56 Å X선, 8.13 HZ, 시료: Cu (두께 50 μm)

그림 4. X선광음향신호

이 열량을 계산해 보면, 광자수를 9keV에서 10^{10} cps로 하고, 이것을 10ms의 분해시간으로 잡는 것으로 한다. 광에너지가 모두 열로 변환하였다고 가정하면 그 에너지는 1.4×10^{-7} J이다. 이것을 금속포일에 조사하면, $10^{-4} \sim 10^{-5}$ deg 정도의 온도상승이 예상된다. 실제로는 다른 에너지변환도 있어서 생긴 열은 그 분량만큼 떨어진다. 빛이 열로 변환하는 것은 이 정도의 미약한

양이며, 현재의 검출한계는 9keV로서, 아직 10⁹cps 정도라고 평가하고 있다.

그림5에 광음향신호강도의 광자수의존도를 나타낸다. 가로축은 전리함의 전류치로서 광자수의 기준으로 삼았다. 이와 같이 좋은 직선관계와, 파장을 선택하지 않아도 된다는 특성때문에, 본 검출법은 앞으로 광범위에 대한 선량평가법의 하나가 될 것으로 생각된다.

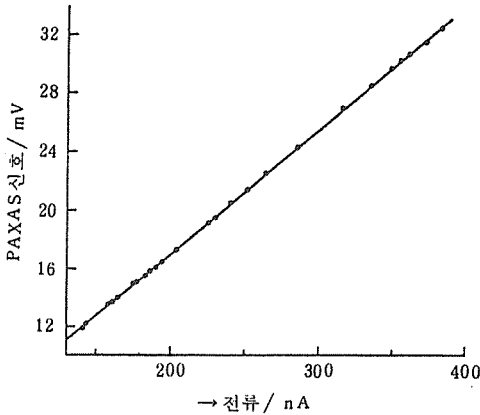


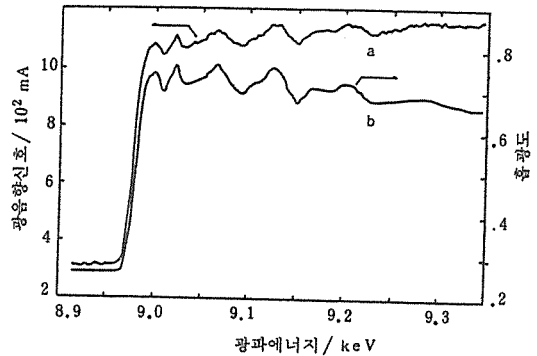
그림 5. 광음향신호대 전리함전류

5. 응용

1) 광음향EXAFS법

이 X선흡수에 의한 발열에는 어떠한 정보가 숨어있는지 X선의 발열과정은 2차적 및 3차적 과정의 결과로서 아무런 특이한 정보는 갖고 있지 않다고 생각하여 왔다. 에너지분해능을 올리고 주위깊게 취한 스펙트럼을 그림6에 나타낸다. 표준시료로서 Cu포일 (두께 5 μ m)을 사용하고, 종래법인 흡수스펙트럼과 광음향스펙트럼을 동시에 측정하였다. 양자를 비교해 보면 K-edge 부근의 미세구조 (EXAFS)가 열발생에도 정확하게 대응하여 존재하고 있다는 것을 알았다. Fourier 변환으로 얻은 動徑分布函數도 Cu의 面心立方格子를 반영하고 있다. 이와 같은 소박한 현상에도 원자간의 구조정보가 들어있는 것이다. 양자의 차이는 광음향스펙트럼쪽이 단순히 증가경향을 나타내고 있다는 것이다. 본래, 고에너지쪽에서는 흡광계수는 감소하여, 이에 따라 흡수스펙트럼쪽도 감소경향을 나타낸다. 이 차이는 한개당의 광자가 갖는 에너지가 높을

수록 그만큼 열발생은 증가하기 때문이라고 생각된다. 그러면 왜 X선에 의한 열방생에도 EXAFS가 나타나느냐 하면, 발열기구에는 여러가지 생각할수 있는데 광전자의 stopping에 의한 발열, 이온화에 의한 격자진동, 비탄성산란효과 등을 들수 있다. 엄밀하게는 이들이 겹친다고 생각되는데 EXAFS와의 관련에 대해서는, 현재 이론과 실험의 양면에서 검토하고 있다.



(a).광음향법

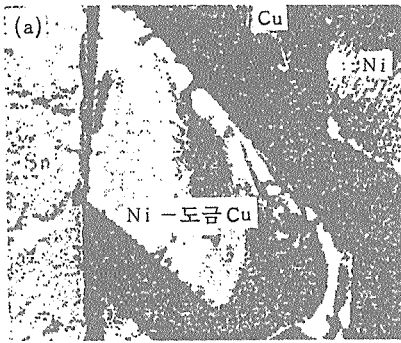
(b) 흡수법, 시료 : Cu (두께 5 μ m)

그림 6. 광음향EXAFS

최근에는 고온초전도체나 생체시료를 대상으로 그 적용성을 검토하고 있다. 지금까지의 결과, 투과법으로는 두께가 두꺼워서 측정할수 없는 것, 형광법으로는 신호가 포화되어버리는 것, 또 시료를 그대로 가볍게 측정하려고 할때는, 이 방법은 특히 유용할 것으로 생각된다.

2) 이미징 (Imaging)

X선을 집광하여 그것을 走査할수 있다면 2차적인 분석이 가능하다. 특히, X선흡수현상은 예리한 흡수단을 가지며, 그 전후의 파장에 의한 신호의 차는 어떤 특정 원소의 분포를 명확하게 나타낸다. 레이저광음향현미경장치를 이용하여 처음으로 시험한 결과를 그림7에 나타낸다. (a)와 같이 금속포일을 붙인 모델시료를 0.5mm의 분해능으로 측정 광음향신호가 (b)이다. Ni K-edge에 파장 1.48 \AA 의 X선에 대하여 흡수계수가 큰 Sn, Ni의 부분에 강한 흡수를 볼수 있고, 다른 부분에서는 양 또는 흡수계수에 따라 작은 신호만이 나타나고 있다.



(a) 모델시료
(b) 광음향영상 (신호강도상)

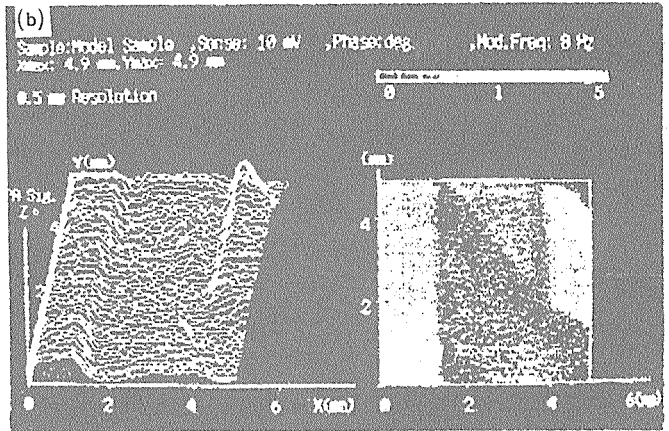


그림 7. X선광음향이미징

현재로서는 분해능은 광음향법의 감도로 결정되고, 보다 많은 광자수를 zone plate 등 적절한 집광계로서 미소영역에 모일수 있게 한다면 더욱더 분해능은 높아질 것이다. 또 최근에는 2차원 CT법의 적용도 시도하고 있다.

3) 깊이방향의 해석

광음향법의 한가지 특징에 신호응답의 지연을 이용한 깊이방향의 해석이 있다. 그림8에 그 모양의 모형을 나타낸다. 주기적으로 단속된 빛

(이 경우는 X선)을 시료에 쬐었을 때, 만약 표층에 흡수물질이 있는 경우(a)는 곧바로 응답신호가 발생(b, c)하지만, 하층에 흡수체가 있는 경우(d)는, 그것이 신호의 위상 또는 응답이 지연되어 나타나고(e, f), 동시에 신호강도도 저하한다. 펄스상의 빛을 조사시키면(c, f), (f)와 같은 응답신호를 얻을수 있어서 명확히 해석할수도 있다. 그 예로서 semi-pulse X선을 마일러(Mylar, PET, 두께 $75\mu\text{m}$)를 붙인 Ni호일(두께 $20\mu\text{m}$)에 쬐었을때의 광음향신호를 게재한다(그림9).

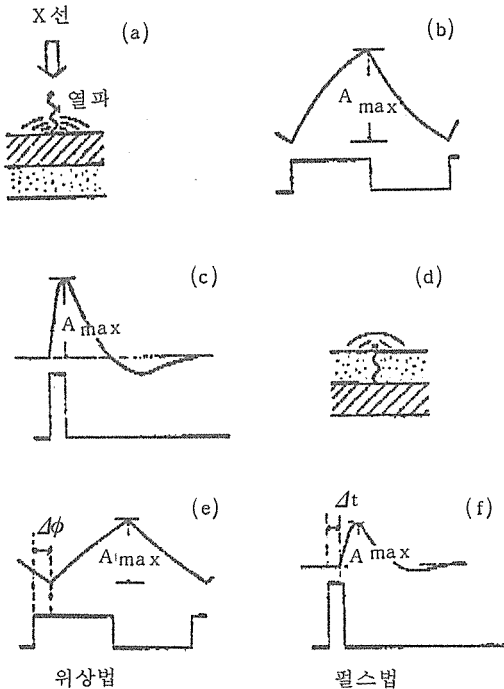


그림 8. 광음향신호의 지연과 깊이방향의 해석

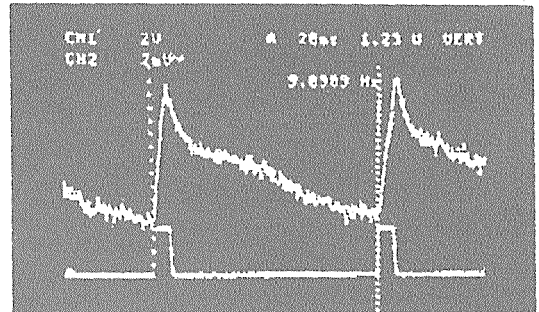
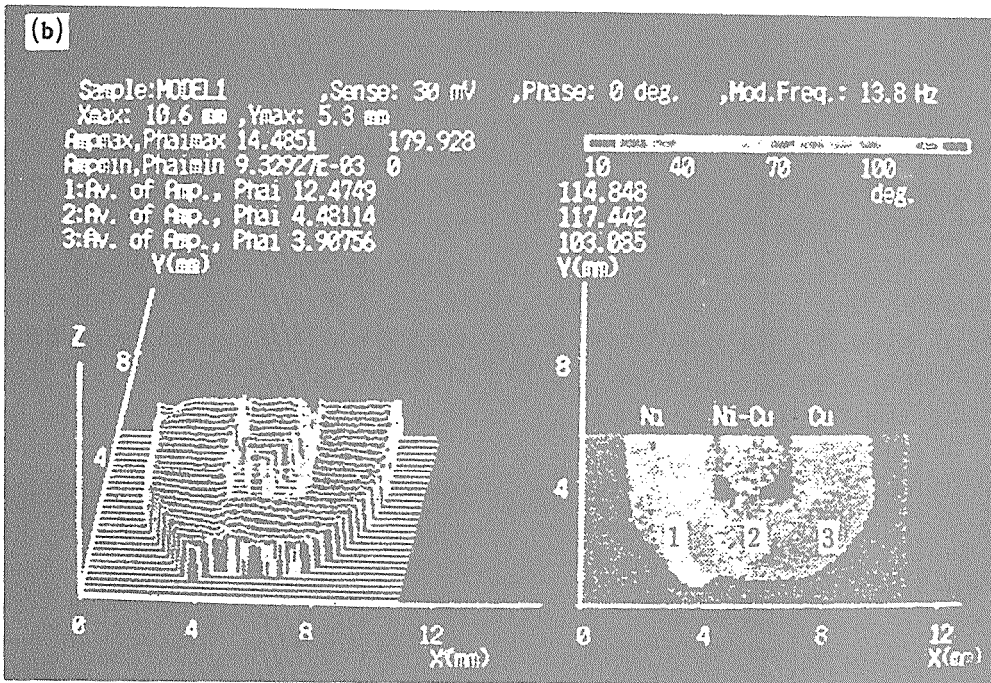
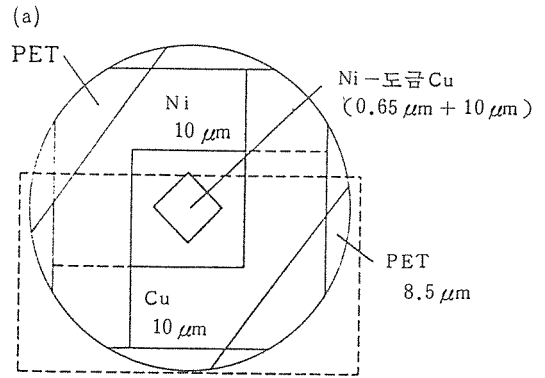


그림 9. Semi-pulse 법에 의한 광음향신화

사진 아래부분의 펄스가 X선의 조사모양이며, 이에 대하여 처음의 오름이 표층의 마일러, 그 뒤 산모양으로 증첩하고 있는 것이 마일러층을 통과한 Ni층으로 부터의 신호이다. 이것을 분리시키면 Ni층까지의 깊이, 마일러의 열적성질을 평가할 수 있다. 한편, 위상을 잡아서 깊이방향을 해석하는데는 이미징방법으로 실험하였다. 그림10은 모델시료를 파장 1.47\AA , 0.8mm 분해능으로 얻은 위상상이다.

Ni-K-edge의 파장이기 때문에 (a)와 같은 시료에 대하여 Ni부분에서 강한 신호가 발생하고 있지만, 이 위상상(b)에는 Cu의 부분에도 위상은 같은 표층에서 발생하므로 거의 변하지 않는다. 다른 점은 오른쪽 아래의 마일러를 붙인 부분에서 위상이 지연되어 있음을 색조를 봐서 알수 있다. 이 위상각도의 차 6~14도에서 마일러층은 5~12 μm 라고 평가되었다. 이와 같이 이미징법은 위상상을 병용함으로써 3차원분석으로의 가능성을 확대시키려고 하고 있다.

또한, 이 위상은 EXAFS측정에도 유용하여



(a) 모델시료

(b) 광음향위상상

그림 10. X선광음향법 이미징 (위상상)

깊은 부분의 구조정보를 비파괴로 얻을수 있게 때문에 도움이 된다. 실제로 시도해 본 Ni도금 Cu시료에서는 하층 Cu의 EXAFS를 윗층의 Ni층을 통해서도 측정할수 있어서 그 위상의 지연에서 Cu층은 0.5~2 μm 의 깊이를 갖는다고 평가되었다. 어느 깊이에 어떤 원자가 어떤 상태로 존재할 것인가를 명확히 규명할수 있는 수법으

로 될 것 같다.

이상으로 아직 연구단계에 있고 X선광음향법의 현상을 소개하였다. 현재, 연구의 애로점 중에서 그 한가지는 검출기의 감도이다. 실시료에 적용하려면 앞으로 적어도 10배 정도의 감도가 필요하며, 새로운 검출방법을 포함해서 지금 개발중이다.