

共焦点型 X 線回折装置の高度化と無機固体材料分析への活用

東京都市大学 工学部エネルギー化学科 江場宏美

Development of Confocal X-ray Diffractometer and its Application to Inorganic Solid Material Analysis

Hiromi Eba

Faculty of Engineering, Tokyo City University

材料内部の結晶相の深さ分布を調べることができる共焦点型 X 線回折装置を開発した。回折 X 線を受光するポリキャピラリー集光光学系を、入射 X 線側のポリキャピラリーとの共焦点配置を維持しつつ角度スキャンすることで回折測定を行った。試料を構成する各物質の厚さや深さに対応する情報を取得し、試料の表面と内部を区別し、また深さに依存した物質の化学変化を観察することができた。

A confocal X-ray diffractometer that can investigate depth distributions of the crystal phases inside materials was developed. Diffraction was measured by scanning the polycapillary focusing optics that receives scattering X-rays while maintaining the confocal point with the polycapillary of the incident X-rays. It was possible to acquire information corresponding to the thickness and depth of each constituent material, distinguish between the surface and the interior of the materials, and observe chemical changes that depend on the depth in the material.

1. はじめに

工業材料や自然界の多くの試料は単相ではなく、不均質であり、それらの組織・構造に基づく独自の性質をあらわす。したがって、それら不均質性を考慮した試料の特性評価が重要である。元素分布の不均質性は、蛍光 X 線(XRF)のマッピング法などによって分析することができ、2次元 XRF マッピングはさまざまな物質や環境試料などに適用されている¹⁾。近年、全反射を利用した X 線ポリキャピラリー光学系が開発され²⁾、共焦点型 XRF 法が研究されている。この方法を用いると、物質中の3次元的な元素分布を非破壊的に観察できる³⁻⁷⁾。共焦点型 XRF 装置では、第1のポリキャピラリー(入射側)で X 線を試料の微小領域に集束させ、この焦点と重なる焦点を有する第2のポリキャピラリー(受光側)が、この共焦点から放出される蛍光 X 線を取り込むことで計測を行う。元素の3次元分布は、X 線に対し試料をスキャンすることによって観察することができ、このような装置を使用し、考古学的試料や美術品などについて特定元素の深さ方向分布が非破壊的に得られている⁴⁾。したがって共焦点型 XRF 法は、試料内の組成に関する構造や元素拡散などを観察するのに非常に有用である。しかしながら XRF は元素情報を提供するだけで、化学種や物質の種類を直接決定することはできない。これに対し X 線回折(XRD)法は、結晶性物質の分析が可能である。ただ、多結晶試料の XRD 測定の際に一般的に用いられている Bragg-

Brentano 型配置では、X線を試料の広い範囲に照射するため、試料が単相ではない場合、そこに含まれる複数の相からの混ざり合った情報が得られることになってしまう。そこで、結晶相の3次元分布を観察することができる共焦点型 XRD 装置を開発することに意義があると考えた。

共焦点型 XRD の研究は、共焦点型 XRF と比べて現時点では各段に少ないが、いくつかの測定結果が報告されている⁸⁻¹¹⁾。ただしそれらはすべてエネルギー分散型 XRD (EDXRD) である。シンクロトロン放射光の白色ビームを用い、回折角を固定したシリコンドリフト検出器により XRF 線を観測するとともに、そこに重なって現れる EDXRD 線を観察することによって3次元的な微小領域分析が行われている⁹⁾。また実験室系 X 線源を用いて金属の電析過程を観察し、結晶生成にともなう回折強度変化が報告されている¹¹⁾。しかしながら私の知る限り、実験室系 X 線源を用いる角度分散型の共焦点型 XRD 測定は行われていない。

本研究では $\text{MoK}\alpha$ 光源を用い、 2θ スキャン軸を持つ共焦点型 XRD 装置を構築し結晶相の3次元分布を観察した。

2. 装置の構築

2.1 光学系の構成

本研究において構築した共焦点型 XRD 装置の概略図を Fig.1 に示す。ポリキャピラリー光学素子(X-Ray Optical Systems, Inc. 製)は、 $\text{MoK}\alpha$ の X 線(17.4 keV)を $\leq 100 \mu\text{m}$ の半値幅(FWHM)まで集光できる設計であり、これを Mo 管球(Oxford XTF 5011a, 50W、45~48kV、0.8mA、陽極の焦点サイズ：直径 $100 \mu\text{m}$)に取り付けた。なお、モノクロメータなど単色化のための光学系は使用していない。実際の集光サイズを見積もるため、焦点を横断するようにワイヤスキャンを行い、ワイヤから発生した $\text{FeK}\alpha$ 線の XRF 強度プロファイルの FWHM を求めた。その結果、集光サイズは $140 \mu\text{m}$ と見積もられた。設計値よりも大きい値となった理由は不明だが、管球からの X 線は単色ではなくエネルギー幅を有していることや、または光軸調整がやや不十分であったことが考えられる。

つづいて、同様に設計上の集光サイズが $\leq 100 \mu\text{m}$ のポリキャピラリーを、NaI シンチレーション検出器(Rigaku SC-70、波高分析器は $\text{MoK}\alpha$ に設定)に取り付け、2つのポリキャピラリーの焦点が 2θ 回転ステージの回転中心上で重なるよう位置調整を行った。

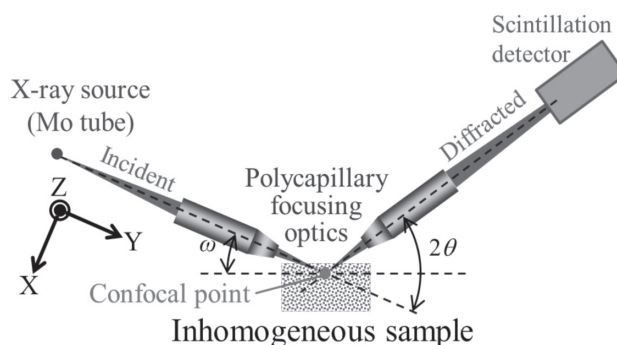


Fig.1 X-ray optical arrangement of the confocal XRD.

2.2 測定方法

試料は板状のものを用意し、試料面が Z 軸と平行になるように共焦点の位置にセットした。ここでは入射角 ω と回折角 2θ は、Bragg-Brentano 光学系のように、 $\omega = \theta$ の関係ではなく独立しており、今回はすべて $\omega = 8^\circ$ に固定した。入射側と検出器側が試料面に対し

反射配置となるようにし、 2θ スキャンすることで共焦点からの XRD を観察した。X-Y-Z の電動ステージにより試料スキャンしながら、 2θ スキャンを繰り返すことで、結晶相の分布を確認した。

3. 調製試料と測定結果

3.1 GRAFOIL®とアルミニウム板の2層試料

試料はまず、模擬的な層状試料として、厚さ 0.14mm の GRAFOIL® をシアノアクリレート系瞬間接着剤(東亜合成、アロンアルファ®)により厚さ 0.20mm のアルミニウム薄板(ニラコ、99 + %)上に接着したものを用意した。GRAFOIL® は柔軟性のある黒鉛シートで、シート面は炭素 C の六角網面とおおよそ平行になっている。

最初に、比較のため Bragg-Brentano 型回折計(Rigaku、MiniFlex 600、Cu 管球、40 kV-15 mA)による XRD 測定を実施した。Fig.2 (a)に示した XRD パターンでは、黒鉛とアルミニウムの両方の回折線が確認されている。したがってこれらの物質が試料に含まれていることは明らかであるが、両者の配置は不明である。

この試料を共焦点型 XRD 装置で分析すると、試料の上方では Fig.2 (b)の回折パターンが得られた。このときの 2θ スキャン速度は $2.2^\circ/\text{min}$ であり、強度測定のスキャン角は 0.036° である。パターンの角度分解能は悪く、回折線はブロードで互いに重なり合っているが、これはポリキャピラリー光学系による大きな角度発散のためである。ポリキャピラリーは X 線管から発生した X 線の発散光を集めて小さい焦点をつくることで強度を稼ぎ、そして大きな角度発散を有する回折 X 線が再び第 2 のポリキャピラリーによって集められ検出器に導かれる。角度分解能は悪いが、この部分は黒鉛から構成されていることが確認できる。002 回折線は 2H 黒鉛の最強線であるだけでなく、黒鉛の六角網面((001)面)が試料面に平行に配向しているため、002 線が強く観測されている。

試料を X 方向(層の積層方向である深さ方向)にスキャンすると、X(深さ)が大きくなるにつれて、黒鉛に代わりアルミニウムのパターンが強くなった(Fig.2 (c))。Fig.2 (c)における測定位置は 2 層の境界であるため、接着剤からのブロードな回折もアルミニウム 111 回折線と重なって同時に観察されている。Fig. 2 (d)は、X 方向に 0.01mm のステップで試料スキャンしながら XRD パターンを順に測定し、黒鉛 002(積分範囲： $2\theta = 10.5 \sim 14.1^\circ$)とアルミニウム 220 および 311($2\theta = 27.0 \sim 37.5^\circ$)の回折線のそれぞれの積分強度を求めて、各 X 値に対しそれぞれプロットすることで得られた強度プロファイルである。観測点が表面より深くなるにつれて、X 線の吸収による強度の減衰が顕著になる。そこで、これらの物質の吸収係数と X 線の透過長さにより強度の補正を行った。吸収補正後のプロファイルから半値幅を求めることで、それぞれの物質の深さ方向の厚さを確認したところ、実際の厚さとよく対応していた。ただし、アルミニウムのより深い位置では X 線の減衰が激しく、誤差は増大して厚さの正確さは低下した。なお、シアノアクリレート接着剤の層が存在するため、これは Fig.2(d)から両物質の間の約 0.05mm のギャップとして確認されている。

3.2 黒鉛内包アルミニウム試料

厚さ 0.10mm のアルミニウム箔(ニラコ、99+%)を幅 1mm に切って小片とし、厚さ 0.28mm のカーボンペーパー(東レ、Carbon Paper 090)の間に挟み、黒鉛を内包するアルミニウムを想定した試料を作製した。

この試料をXおよびZ方向にスキャンしながら、速度 $3.4^{\circ}/\text{min}$ 、ステップ角 0.056° で 2θ スキャンすることで回折パターンを測定した。得られたパターンから、 $2\theta = 5.5 \sim 18.5^{\circ}$ (黒鉛 002) および $26.5 \sim 36.5^{\circ}$ (アルミニウム 220 および 311) の範囲で積分強度を求めた。Fig.3 は試料のX-Z断面であり、各点において、2つの積分強度のうち強い方のみを示している。X線は試料の上面(X値の小さい側)から照射し、回折X線も上面から検出しているため、Xが大きい側、特に高い吸収係数を有するアルミニウムの下においては強度(棒グラフの高さ)が大きく減衰しているが、黒鉛中のアルミニウム含有物の形状と位置をうまく再現することができた。したがって共焦点型XRD測定は、バルク試料の内部にある含有物の検出に有用であることが示された。

3.3 CaOペレットの水和反応

共焦点型XRDを用いると、材料の局所的な結晶構造とその変化を観察することも可能である。本研究では、CaOの水和反応を観察した。CaO粉末(和光純薬製、99.9%)をペレット状にプレス成型し、上面(X値の小さい側)に水を滴下した。その直後に深さ(X)方向に0.02 mmずつスキャンしながらXRDパターンを観察した。Fig.4はさまざまな深さにおけるパターンを比較したものである。ここでは信号強度が弱くノイズが大きかったため、 $\Delta 2\theta = 0.3^{\circ}$ 程度の範囲で隣接する測定強度を平均して(単純移動平均)プロットした。図中では、Bragg-Brentano型回折計(CuK α)により同様の試料について測定したパターンを(MoK α の回折角度に変換して)重ねて表示している。表面近傍(X = 0.07 mm)では、CaOの水和によりCa(OH)₂に起因する

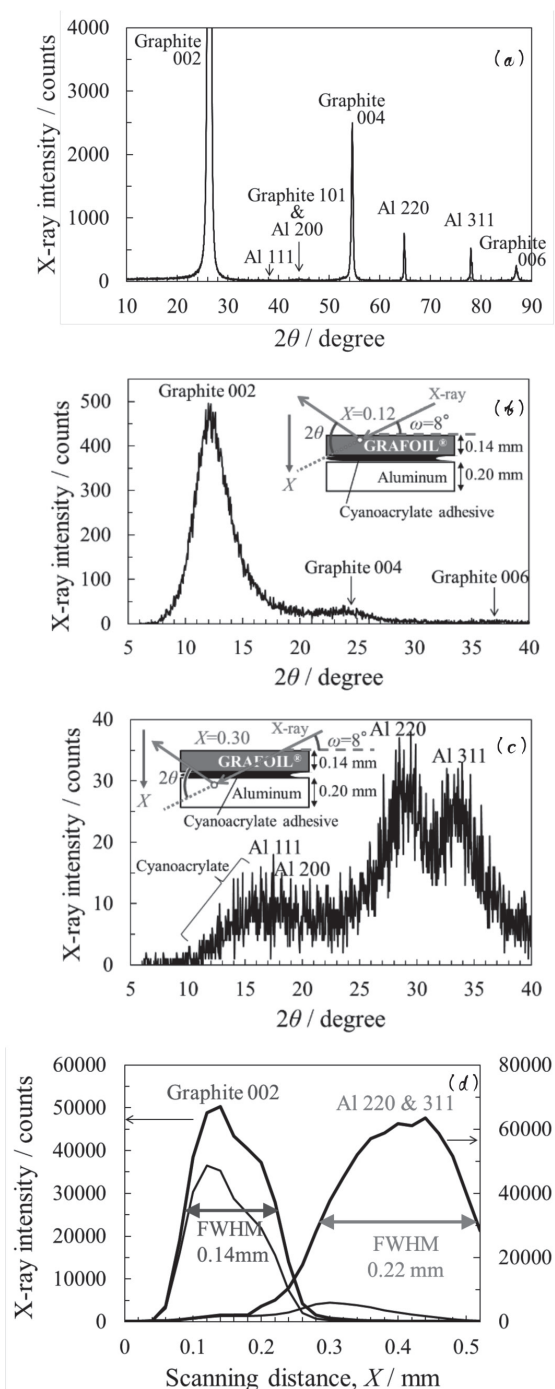


Fig.2 XRD of a layered sample with GRAFOIL® on an aluminum sheet: (a) Pattern obtained by Bragg-Brentano-type diffractometer using Cu K α (b) Confocal observation of the top of the sample at X=0.12 mm. (c) Confocal observation below the observation point (b) at X=0.30 mm. (d) Integrated intensities of graphite 002 and aluminum 220 and 311 plotted along the X direction. The thick line denoted the profile after absorption correction, and the thickness of each layer was obtained from the FWHM of each depth profile.

ピークが観察された。一方、試料深部 ($X=0.11$ および 0.15 mm) では X 線の吸収による強度の減衰が大きく、信号ノイズが大きかったものの、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折強度は徐々に低下しているように見え、水和反応が表面から水を吸収することで進行していることが確認できた。

3.4 コイン電池

共焦点型 XRD は現実的な素子の分析などに利用することが期待される。今回は、小型の携帯用電子機器の電力供給に使用されるコイン型電池 (パナソニック、リチウムコイン電池、CR2012) を試料とし、正極側のケース板を分析した。Fig.5 に結果を示すように、Bragg-Brentano 型回折計による測定では金属ニッケルと、 α -Fe に類似の体心立方型構造 (BCC) の回折線が検出された。この BCC の回折角は α -Fe のそれよりわずかに大きく、フェライト系ステンレス鋼 (SUS) と思われる。深さ方向に沿った共焦点型 XRD 分析では、最表面層にニッケルが検出され、より深い部分に SUS が検出された。すなわち、正極側のケース板はニッケル被覆 SUS であり、これは電池ケース材料として広く採用されている素材である。本研究のような非破壊分析は、分解するのが危険であったり、また分解することで内部の状態が変化する恐れがあったりする電池のような試料の分析に特に有効であると思われる。

4. まとめ

共焦点配置での測定により微小領域からの XRD を検出することができ、結晶相が混合した試料について、各結晶相の空間分布情報を得ることができた。今回示した測定データは X スキャンおよび X-Z スキャンによるもののみであったが、本研究の装置は X-Y-Z スキャンが可能な電動ステージを備えており、3 次元マッピングも実施できる。共焦点配置の

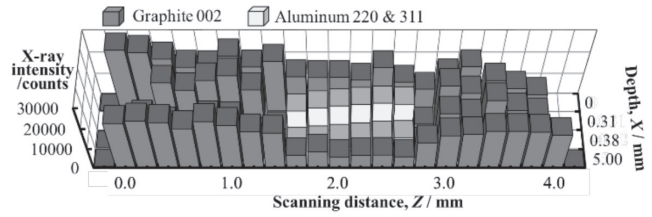


Fig.3 Diffraction intensity map of a cross section of aluminum including carbon.

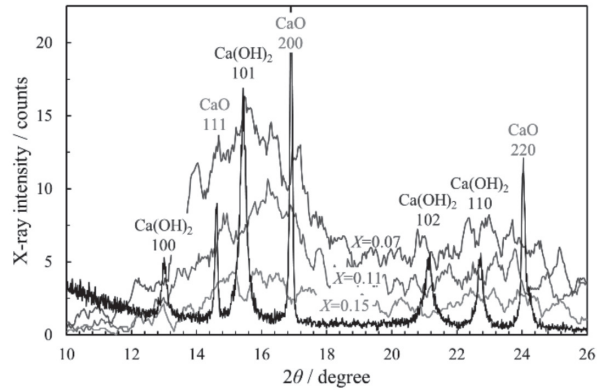


Fig.4 Confocal XRD observation of the CaO pellet with water-wetted surface by scanning along the X direction. Sharp diffraction lines are an overlay of the pattern measured by the Bragg-Brentano diffractometer.

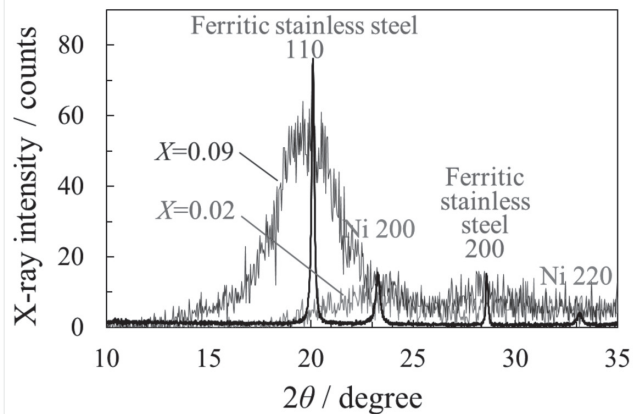


Fig.5 Confocal XRD observation of the coin cell body by scanning along the X direction. Sharp diffraction lines are an overlay of the pattern measured by the Bragg-Brentano diffractometer.

XRD 測定によって、材料中の 3 次元的な結晶相の構成を知ることが可能となる。

5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われました。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, K. Sakurai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 1987, 26, 1260.
- 2) N. Gao, K. Janssens in X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances, ed. by K. Tsuji, J. Injuk, R. V. Grieken, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2004, Chap. 3, pp. 89–110.
- 3) M. A. Kumakhov, X-ray Spectrometry 2000, 29, 343.
- 4) B. Kanngießer, W. Malzer, I. Reiche, Nucl. Instrum. Meth. B 2003, 211, 259.
- 5) L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A. Somogyi, M. Kersten, F. Adams, Anal. Chem. 2004, 76, 6786.
- 6) Z. Smit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus, Nucl. Instrum. Meth. B 2004, 219–220, 35.
- 7) K. Nakano, C. Nishi, K. Otsuki, Y. Nishiwaki, K. Tsuji, Anal. Chem. 2011, 83, 3477.
- 8) T. Sun, M. Zhang, X. Ding, Z. Liu, X. Lin, H. Liu, J. Appl. Cryst. 2007, 40, 1169.
- 9) C. M. Sosa, H. J. Sánchez, C. A. Pérez, R. D. Perez, Nucl. Instrum. Meth. B 2014, 319, 171.
- 10) T. Sun, H. Liu, Z. Liu, S. Peng, Y. Ma, W. Sun, P. Luo, X. Ding, Nucl. Instrum. Meth. B 2014, 323, 25.
- 11) F. Li, Z. Liu, T. Sun, C. Yang, W. Sun, X. Sun, Y. Ma, X. Ding, Nucl. Instrum. Meth. A 2015, 785, 201.