

半導体アレイ検出器と光学系の組合せによる高 S/N 比粉末 XRD 測定

High S/N Ratio Powder XRD Measurement by Combination of Semiconductor Array Detector and Optics

Key-words : Powder XRD, Monochromator, Semiconductor array detector, Energy resolution

上村 祐一郎

Yuichiro UEMURA
(Spectris Co., Ltd. Malvern Panalytical division)

1. はじめに

X 線回折 (XRD) 法は、結晶相の同定、結晶構造解析、ラインプロファイル解析、応力、配向性の評価等、さまざまな用途において広い分野で用いられている解析手法である。広い応用範囲にとまらぬ、測定方法も高分解能測定、精密測定、多数試料測定、透過法測定、微小部測定、微量試料測定等の多彩なニーズに合わせた最適な光学系や検出器の選択により X 線の検出感度を向上させる工夫がなされてきた。特に、2000 年代に入り、半導体アレイ検出器の登場により、集中法測定に関しては高感度、高分解能を実現してきた¹⁾。

しかし、一般的に回折に使用する $K\alpha$ 線のような特性 X 線を選択する単色化に関しては、 $K\beta$ フィルターにより行うことが多く、その場合、測定材料から発生した蛍光 X 線に由来する大きなバックグラウンドノイズを含んだ XRD プロファイルになることもある。そこで、X 線光学系や検出器の進歩により、最近はある元素種を含んだ材料に対しても S/N 比の高いデータを測定することが可能になってきた。本報告では、エネルギー分解能の高い半導体アレイ検出器を集中法測定用入射側光学系とともに用いた S/N 比の高い測定例を紹介する。

2. 半導体アレイ検出器の動作原理¹⁾

粉末サンプルに代表される多結晶試料の測定には、ブラッグ-ブレンターノ法による疑似集中光学系が最も広く利用されており、その光学系を使用した測定法

を集中法と呼ぶことが多い。従来の集中法の場合、X 線管のターゲット、多結晶試料、受光スリットをローランド円上に配置する光学的条件をとり、試料は水平配置のまま 1 次側 (X 線源) および 2 次側が同時に走査を行う。このとき回折ビームは受光スリット位置でフォーカスを結び、強度が高く分解能が高い回折データを得ることができる。また、入射 X 線は角度に広がりを持っており、配向が異なるより多くの結晶子が回折に寄与していることも集中法の特徴である。

ここで図 1 に 2 次側 (受光側) に半導体検出器を搭載した場合の粉末 (多結晶) 試料測定時の光学系模式図を示す。

半導体アレイ検出器内にはスキャン方向に分割された半導体素子が並んでおり、通常 100 チャンネル (素子) 以上からなっている。また、近年では素子が二次元配列した検出器も登場しているが、ここでは一次元配列した素子を有する検出器について述べる。各検出素子は従来の受光スリット部分に位置し、集中法の光学条件を満たすようになっている。分割した検出素子は単独のデータ同時取り込みを可能にし、スキャンの過程で全検出素子が通過した 2θ 角度に対しチャンネル数積算した強度データを得る。すなわち、図 1 下段では、試料からの特定回折線について検出器の最上部にある検出素子で検出を開始し、その後、検出器が図 1 中段、上段へと連続的に移動する。図 1 上段のとおりに検出器の最下部へ移動するまでの間は順次、検出素子が回折線を検出する。つまり、同じ回折線に対して検出素子数積算を行っていることになる。勿論、異なる結晶面からの回折線に関しても、異なる検出素子が順次、連続的に積算し検出を行う。

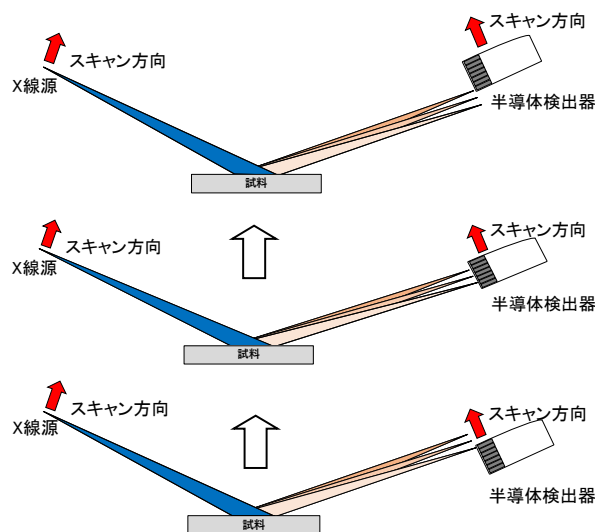


図 1 集中法測定での半導体アレイ検出器の動作原理

この結果、回折データをスキャン中、半導体アレイド検出器は各反射について、より長い時間回折線を計数することになり、最終的に全チャンネルで得られた強度を積算するので、計数率の高い回折ピークを得ることができる。

3. 入射側光学系の効果

XRD測定においては、さまざまな測定手法に応じた、最適な光学系を使用する。特にX線源の後段にあたる1次側に用いる光学素子により、平行X線ビーム、単色化X線ビーム、微小X線ビームを生成することができる。近年では、平板多層膜ミラーの回折により、 $K\alpha$ 線に単色化された集中光学系ビームを形成するような光学系が用いられている²⁾。このように単色化する光学素子をモノクロメーターと呼んでおり、1次側に設置するモノクロメーターを入射側モノクロメーターと呼んでいる。入射側モノクロメーターにより、X線源であるX線管球から発生する連続X線や $K\beta$ 線などの $K\alpha$ 線以外のエネルギーをほぼ低減し、X線のエネルギー幅を制限することができる。

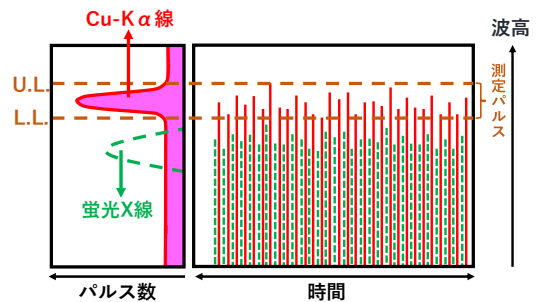
入射側モノクロメーターを用いることで、低角度において連続X線による散乱を低減することができ、その結果、低角度になるにつれて起こるバックグラウンド強度の増加を抑えることができる。また、 $K\alpha$ 線以外の波長による照射で蛍光X線が励起する元素(NiやCuなど)が存在する物質の場合、入射側モノクロメーターを用いると蛍光X線によるバックグラウンドノイズが低減されたX線回折プロファイルを得ることができる。

4. 検出器のエネルギー分解能

X線が検出器に入射し、さらに検出器から出力される信号は電圧パルスに変換され、増幅されたのちに波高分析器へと出力される^{3),4)}。検出器から出力される信号には、X線回折で用いる、特性X線の $K\alpha$ 線($K\alpha_1$, $K\alpha_2$)由来のパルスだけでなく、 $K\beta$ 線や連続X線、試料から励起によって発生した蛍光X線などの信号も含まれる。波高分析器は、検出器から出力されたパルスをエネルギー(波高)ごとに選別し、不要なパルス信号を電氣的に除去する。

時間経過に伴い出力されるパルスの波高とパルス数の頻度分布を波高分布曲線と呼び、パルス数はX線強度に比例する。Cu- $K\alpha$ 線をX線源に用いた場合の、時間経過に伴うパルスと波高分布曲線の関係を図2に示す。Cu- $K\alpha$ 線と蛍光X線の関係を単純に考えるために、X線源からの連続X線や装置由来のノイズな

a) エネルギー分解能が高い場合



b) エネルギー分解能が低い場合

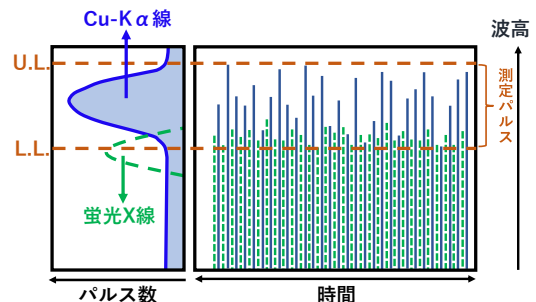


図2 波高分布曲線と検出器パルス

どの情報は含まないものとする。ここでは波高が高いCu- $K\alpha$ 線と波高の低い蛍光X線のパルスが観測されていることが分かる。通常、波高に範囲を設け、検出されるパルス(測定パルス)を設定する。波高(エネルギー)の範囲について、エネルギー上限値をU. L. (Upper Limit), エネルギー下限値をL. L. (Lower Limit)とする。

検出器によって、特性X線の波高のばらつきの大小があり、そのばらつきにより波高分布曲線の線幅が変わる。波高のばらつきを検出器のエネルギー分解能といい、波高分布曲線の線幅が狭くなるにつれエネルギー分解能は高くなる。逆にエネルギー分解能が低い場合は線幅が広くなり、Cu- $K\alpha$ 線の場合、エネルギーが近い蛍光X線の分布と重なりが大きくなりやすい(図2b)。その場合、測定パルスのエネルギー下限値をCu- $K\alpha$ 線曲線裾付近に設定してしまうと、低エネルギー側に存在する蛍光X線のパルスも計測してしまう。すなわち、蛍光X線のエネルギーを検出することになり、バックグラウンドノイズを拾ってしまうことになる。

一方、波高のばらつきの少ない、エネルギー分解能の高い検出器の場合、Cu- $K\alpha$ 線の分布曲線と蛍光X線の分布曲線との重なりが小さくなる(図2a)。したがって、測定パルスのエネルギー下限値をCu- $K\alpha$ 線曲線裾付近に設定しても蛍光X線のエネルギーと

の分離が良いため、蛍光 X 線のエネルギーを受光することが少ない。このことから、X 線照射によって蛍光 X 線が発生させる化合物に対してもエネルギー分解能の高い検出器を用いて測定を行うと、蛍光 X 線からのバックグラウンドノイズの少ない XRD プロファイルを得ることができる。

5. 金属酸化物の測定例

最後に、遷移金属を含んだ金属をモノクロメーターとエネルギー分解能の高い半導体検出器を用いた Cu-K α X 線回折測定例を何点か示す。

入射側にモノクロメーター光学系、受光側に半導体アレイ検出器を配置した状態で、NIST 標準試料である鉄鉱石試料 (Iron Ore) を測定した。図 3 の上段部分に、半導体アレイ検出器のエネルギー幅を制限した場合とそうでない場合を比較した XRD プロファイルを示す。鉄鉱石の主成分である Fe は、Cu-K α 線エネルギーにより励起され蛍光 X 線が発生する。したがって、エネルギー分解能が高い検出器を用いた場合、検出器のエネルギー幅を最適に制限することにより、蛍光 X 線由来のバックグラウンド強度を大幅に低減できることが分かる。

また、バックグラウンド強度を低減するだけでなく、強度がランダムなノイズも低減されることにより、微弱な回折ピークもはっきりと観測することができる。鉄鉱石標準試料には少量のカオリナイト (Kaolinite)、石英 (Quartz) および針鉄鉱 (Goethite) が含有している。四角で囲んだ部分である $2\theta = 45 - 48^\circ$ に、Quartz および Goethite のピークが存在するが、検出

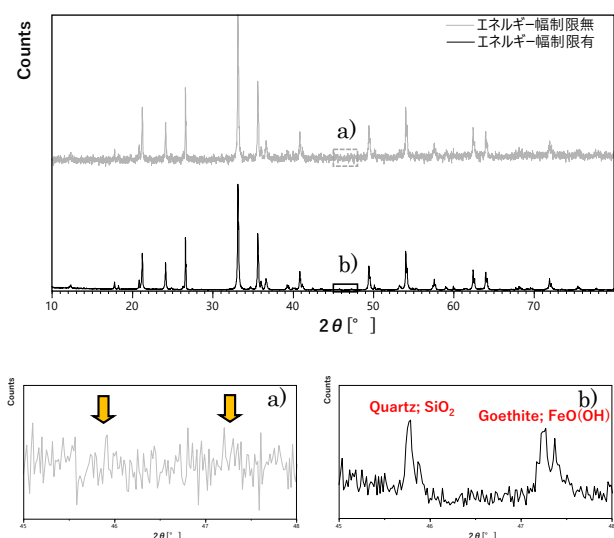


図 3 半導体アレイ検出器のエネルギー幅制限有無の比較 NIST 鉄鉱石試料の測定結果

器のエネルギー幅に制限を設けていない場合は、試料に含まれる鉄由来の蛍光 X 線によるバックグラウンドにこれらの回折ピークが埋もれてしまい、確認することができない (図 3 下段 a)。しかし、エネルギー幅を制限して測定した結果、ノイズが低減し、P/B 比が向上することによりこれらの回折ピークをはっきりと確認することができた (図 3 下段 b)。これらの結果より、蛍光 X 線エネルギーを検出器により低減することにより、検出限界が大幅に下がる効果があることがわかった。

次にリチウムイオン電池の正極材料について述べる。リチウムイオン電池の正極は充電時にリチウムイオンを放出し、放電時にリチウムイオンを吸蔵することで電極として働く。リチウムイオン電池の正極はリチウムイオンの吸蔵、放出に直接関与する活物質などで構成され、正極活物質としてコバルト酸リチウムが主に使用されている。コバルト酸リチウムは層状構造を有し、その層間にリチウムイオンが挿入、脱挿入されることで正極活物質として働く。ただし、コバルトはレアメタルであり、低コスト化やさらなる高容量化を図るため、コバルトをニッケルやマンガンなどの遷移元素で置換した活物質も開発されている。

LiMO₂ (M=Mn, Co, Ni) で表される正極活物質は遷移金属で構成されるため、Cu 対陰極 X 線源の照射で蛍光 X 線が発生する。その遷移金属の内、Ni は連続 X 線により蛍光 X 線が発生するため、低バックグラウンド X 線回折プロファイルを得るには入射側にモノクロメーターを用いた方がよい。図 4 に入射側にモノクロメーターを使用した場合とそうでない場合の LiMO₂ 試料測定データの比較を示す。入射側モノクロメーターを用いて測定した場合は、バックグラウンドが全体的に低くなっていることが分かる。

リチウム電池正極活物質の遷移金属の内、Mn および Co は Cu-K α 照射により蛍光 X 線が発生する。その場合は検出器のエネルギー幅、特に低エネルギー側

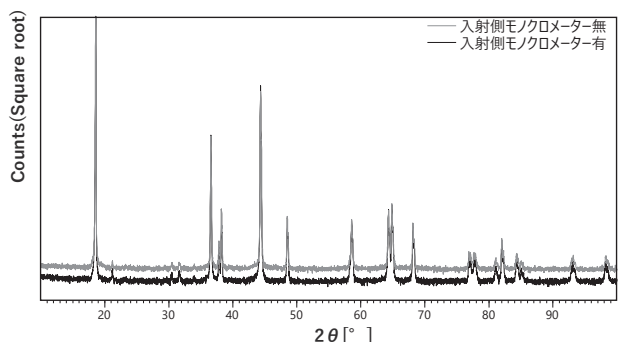


図 4 入射側モノクロメーター有無の比較 (縦軸ルート表示)

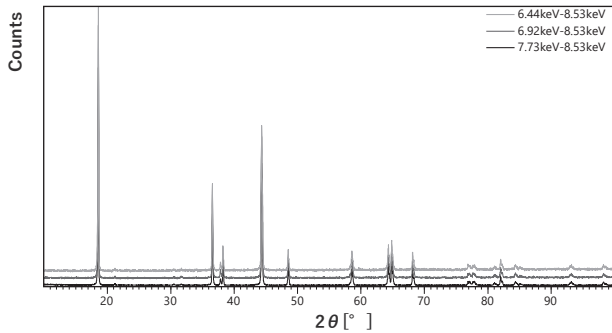


図5 アレイ検出器の各エネルギー範囲でのリチウムイオン電池の正極活物質の測定結果

を狭く設定し、蛍光 X 線エネルギーを低減することが望ましい。図5は半導体アレイ検出器のエネルギー幅の低エネルギー側の値を変化させた場合のリチウム電池正極活物質の XRD プロファイルを示す。Cu-K α のエネルギーである 8.05 keV より低エネルギー側が蛍光 X 線のエネルギーであるが、検出器のエネルギー範囲を狭くするほど、蛍光 X 線由来のバックグラウンドが低くなっていることが分かる。もちろん前述の通り、バックグラウンドが下がるにつれ S/N 比も向上し、微弱ピークがより観測しやすくなることが期待できる。

6. おわりに

近年、粉末 X 線回折におけるさまざまな解析方法が進化・発展し、精度の高い解析結果が要求されるようになってきている。そのためには、質の高い XRD プロファイルの取得が不可欠である。S/N 比の高い XRD プロファイルを測定するためには、ここで述べた通り最適な光学系および検出器の選択と設定が非常に重要である。

謝 辞 本原稿の執筆の機会を太陽誘電株式会社 波多野桂一氏より頂きました。この場を借りて深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 山路 功, 三宅まり子, 赤井孝夫, 材料の科学と工学, 49[2], 57-65 (2002).
- 2) 中井 泉, 泉富士夫, “粉末 X 線解析の実際” 第3版, 朝倉書店 (2021) pp.20.
- 3) 中井 泉, “蛍光 X 線分析の実際” 第2版, 朝倉書店 (2016) pp.52-54.
- 4) 加藤誠軌, “X 線回折分析”, 内田老鶴圃 (1990) pp.142.

筆 者 紹 介

上村 祐一郎 (うえむら ゆういちろう)

1999年から太平洋セメント株式会社中央研究所勤務。2003年より現職。
[連絡先] 〒105-0013 東京都港区浜松町 1-7-3 スペクトリス株式会社