

## 高出力粉末X線回折装置

マックサイエンス MXP18VAHF, MXP18AHF

工学部 応用化学科 徳 永 誠

工学部 機能材料工学科 柿 崎 浩 一

X線回折装置は、粉体に代表されるような多結晶性物質の状態に関する知見を得るための装置として非常に重要であることから、分析センターに設置されている理学電機製のRad-Bは、X線源の出力が低く(Target: Cu、出力: 60kV、50mA、Max: 2kW)、アプリケーションソフトもほとんど組み込まれていないにも関わらず、定性分析用のX線回折パターン測定に多くのユーザーが利用してきた。

このような現状の中で今回新たに導入された装置が縦型ゴニオメータのMXP18VAHFと横型ゴニオメータのMXP18AHFの2台であり、いずれもX線源に回転対陰極を用いた高出力型(Target: Cu、出力: 60kV、400mA、Max: 18kW)である。これに伴い従来の装置ではX線の減衰が大きすぎて使用できなかった特殊測定用のアタッチメントも多数導入することができ、幅広い応用測定が行えるようになった。また、装置の制御及びデータ処理はエンジニアリングワークステーション(EWS)で行うため、数多くのアプリケーションソフトの組み込みが可能となり、複雑な解析も容易に行えるようになった。

本概要ではこの2台の装置の導入によるメリットの中で、特にどのような測定が可能になったかに重点を置いて紹介する。

### (1) MXP18VAHF

縦型ゴニオメータはカウンターが上下に移動するタイプのゴニオメータであり、サンプルをほぼ水平に装填できるためにサンプルの脱落する危険性が少なく、微量試料、油脂、ゼリー状の試料等の測定に大変有効である。図1に光学系の模式図、表1に主な仕様を示す。

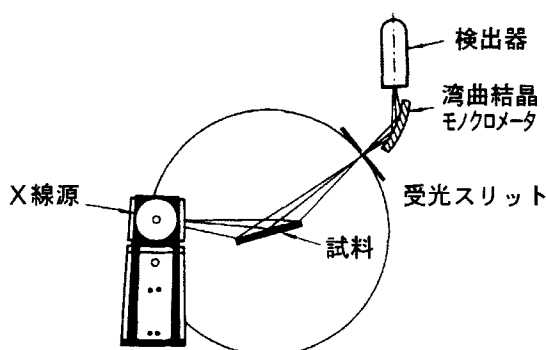


図1 光学系の模式図<sup>1)</sup>

表1 縦型ゴニオメータの主な仕様

スキャンモード	2θ/θ連動、θ単独、2θ単独
ゴニオメータ半径	185mm
2θ測角範囲	-10°~+143°
モノクロメータ	自動調整機能付カウンターモノクロメータ
	湾曲型グラファイト単結晶(0002)
スリット	スリット幅自動設定0~7mm
	X線照射幅一定(スリット幅自動連続可変)測定可能
光軸調整	専用治具によりモノクロメータまで完全自動調整

縦型ゴニオメータ用に今回導入された応用測定用アタッチメントは、試料高温加熱装置と試料中低温装置の2種類である。これらのアタッチメントは図1中の試料部分(θ軸)を交換して取り付ける。

(a) 試料高温装置

試料高温装置は試料を加熱し、その温度での物質の状態を直接測定するための装置である。セラミックスのように原料を高温で熱処理して調製する材料の動的変化の測定に大変有効である。データからは、熱膨張、相転移、固溶、結晶化、ガラス化、融解、脱水、熱分解、酸化、固相反応などの固体の構造変化に関する重要な知見が得られる。表2に主な仕様、図2にこの装置を使用して得られたデータの一例を示す。

表2 試料高温装置の主な仕様

使用雰囲気	真空 ( $10^{-3}$ Torr以上) 不活性ガス (He、Ar等) 大気
使用温度範囲	真空中……室温～1500℃ 大気中……室温～1350℃ Heガス中…室温～1200℃
電気炉材質	白金ヒーター
熱電対	R熱電対 試料測温用、電気炉制御用

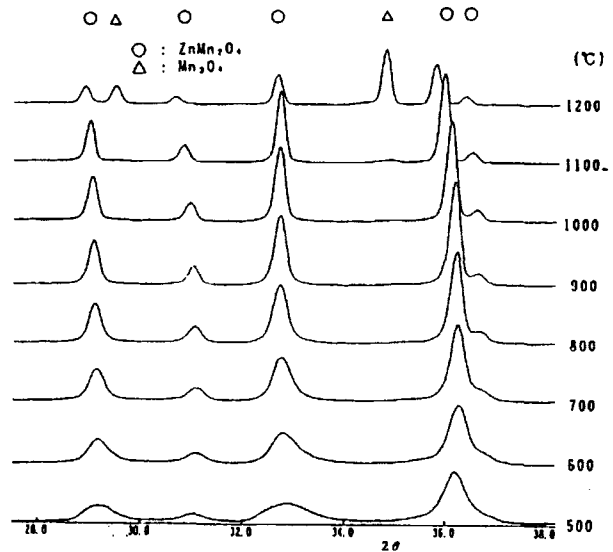


図2 高温X線回折パターン

(b) 試料中低温装置

試料中低温装置は、試料を装填するホルダをヒーターで加熱することにより中温域での測定を、液体窒素で冷却することにより低温域での測定をそれぞれ行う装置である。液晶のように常温で流動性を持つ材料の相転移前後の状態変化の測定などに大変有効である。低温測定時には試料等への霜の付着を抑制するために、主として真空中で測定する。表3に主な仕様を示す。

表3 試料中低温装置の主な仕様

使用雰囲気	主に真空
使用温度範囲	中温測定時……室温～200℃ 低温測定時……-190℃～室温

(2) MXP18AHF

横型ゴニオメータは従来から利用されてきたRad-Bと同様に、カウンタが水平に移動するタイプのゴニオメータである。光学系の概略は縦型と全く同じであるが、構造上の制約が少ないため広範囲の測定が可能である。表4に主な仕様を示す。

表4 横型ゴニオメータの主な仕様

スキャンモード	$2\theta/\theta$ 連動、 $\theta$ 単独、 $2\theta$ 単独
ゴニオメータ半径	185mm
$2\theta$ 測角範囲	$-60^\circ \sim +150.5^\circ$
モノクロメータ	自動調整機能付カウンターモノクロメータ、湾曲型グラファイト単結晶 (0002)
スリット	スリット幅自動設定 0～7 mm X線照射幅一定 (スリット幅自動連続可変) 測定可能
光軸調整	専用治具によりモノクロメータまで完全自動調整

横型ゴニオメータ用に今回導入された応用測定用アタッチメントは、薄膜試料測定用アタッチメントである。このアタッチメントは試料部分（ $\theta$ 軸）を回転試料台に交換し、カウンターモノクロメータを通常の湾曲型から平板型に交換する。

(a) 薄膜試料測定用アタッチメント

薄膜試料測定用アタッチメントは、基板上に成膜された薄膜のX線回折図形を測定するためのアタッチメントである。通常の方法（ $2\theta/\theta$ 連動法）でこの薄膜の測定を行うとX線の侵入深さが大きすぎるために基板からの回折線強度が大きすぎ、薄膜本体の回折線の測定が困難となる。そこで薄膜測定時には試料面に対して $\theta$ 軸を固定し、非常に小さい角度 $\alpha$ でX線を入射させ、 $2\theta$ 軸のみを走査させて薄膜からの回折線を効率よく検出できるように測定法を変化させる必要がある。この際試料の配向の影響を低減させる目的で回転試料台を用い、さらに蛍光X線を除去してバックグラウンドを下げる目的で平板型モノクロメータを使用する。図3に薄膜試料用の光学系、図4に入射角を変えて測定した多層膜のX線回折図形の一例を示す。

以上のように、当該装置の導入により多くの応用測定が可能となった。この機会により多くのユーザーに利用してもらえるよう希望する。

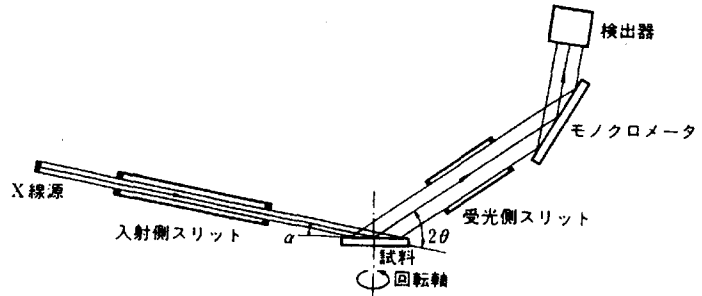


図3 薄膜試料用X線回折測定光学系の模式図<sup>2)</sup>

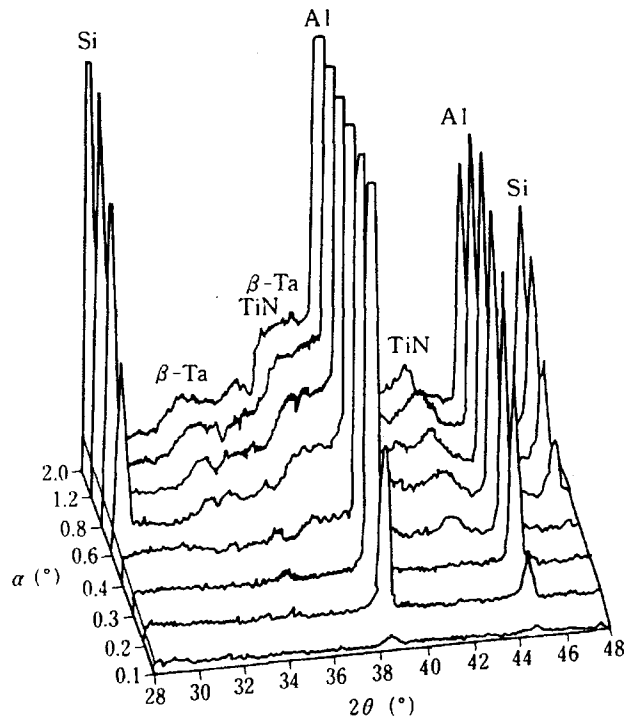


図4 入射角を変えて測定した多層膜のX線回折パターン<sup>3)</sup>

参考文献

- 1) ~ 3) 加藤誠軌、X線回折分析、内田老鶴圃 (1990)