

シームレス多次元ピクセル検出器 XSPA-200 ER

—デスクトップX線回折装置に搭載可能な
高エネルギー分解能検出器—



Cu線源を用いたX線回折測定では、X線を鉄鋼材料や電池材料などに照射すると、サンプルに含まれる遷移金属元素から発生する蛍光X線によりバックグラウンドが高く観測され、微量結晶相由来のピークの検出が困難になります。デスクトップX線回折装置に搭載可能な検出器“XSPA-200 ER”は、その高いエネルギー分解能により、バックグラウンドを低減した測定を実現しました。

1. はじめに

シームレス多次元ピクセル検出器“XSPA-200 ER”は、デスクトップX線回折装置“MiniFlex”に搭載可能な多次元半導体検出器です。MiniFlexに搭載されていた従来の検出器とXSPA-200 ERの最も大きな違いはエネルギー分解能です。XSPA-200 ERは上位機種である全自動多目的X線回折装置“SmartLab”に搭載可能なシームレス多次元ピクセル検出器“XSPA-400 ER⁽¹⁾”の高いエネルギー分解能をそのままにコンパクトにした検出器で、サンプル由来の蛍光X線を弁別して計数することにより、回折パターンバックグラウンドを低減します。MiniFlexにXSPA-200 ERを搭載することでコンパクトなデスクトップ装置でさらに高品質な測定データを取得できるようになりました。本稿では、XSPA-200 ERの特長について実例を交えながらご紹介します。

2. XSPA-200 ERの特長

2.1. 低バックグラウンド測定

X線回折装置で一般的に用いられているCu波長の特性X線(CuK α 線)をCr, Mn, Fe, Coなどの遷移金

属が含まれるサンプルに照射すると、サンプル由来の蛍光X線が発生します。これらの蛍光X線のエネルギーは、CuK α 線のエネルギーと近いことが知られています。CuK α 線に対するエネルギー分解能より計算した各検出器のエネルギー分布(正規分布として計算)と各元素の蛍光X線のエネルギーを図1に示します。エネルギー分布の幅が狭いほどエネルギー分解能が高

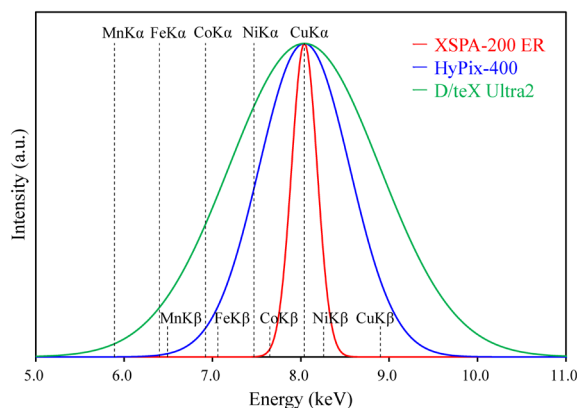


図1. 各検出器のCuK α 線に対するエネルギー分解能より計算したエネルギー分布と遷移金属元素由来の蛍光X線のエネルギー。

いことを示します。検出器のエネルギー分解能が低い場合、CuK α 線と遷移金属の蛍光X線を弁別できず、回折パターンのバックグラウンドは上昇します。図1より、XSPA-200 ERはCuK α 線と遷移金属の蛍光X線を弁別して計数することができるほど高いエネルギー分解能を持つことがわかります。このため、回折パターン中のバックグラウンドを低減することが可能です。

測定例として電池の正極材料であるニッケルコバルトマンガン酸リチウム(Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂; NCM111)の回折パターンを図2に示します。回折パターンは、XSPA-200 ERと従来の検出器(D/teX Ultra2)により取得しました。XSPA-200 ERにより取得した回折パターンは、D/teX Ultra2の結果と比較して低バックグラウンドであり、NCM111の第一強線から算出したPB比は、D/teX Ultra2では19、XSPA-200 ERでは54となり、2.8倍程度向上しました。PB比の高い高品質なデータを取得できたため、XSPA-200 ERによる回折パターンでは、不純物として混在している炭酸リチウムの微小なピークが明瞭に観測されました。

2.2. K β 線の高い低減率

X線管球から放射される特性X線には、K α 線やK β 線等が存在します。X線回折測定では、K α 線のみを解析に用いるため、K β 線成分を除去しK α 線に単色化する必要があります。例えば集中法光学系においては、金属フィルターや結晶モノクロメーターを使用する単色化法が一般的に用いられています⁽²⁾。これらの方法は従来から適用されてきた方法ですが、K β 線成分を除去する代わりにK α 線成分の強度低下が避けられません。XSPA-200 ERは高エネルギー分解能を持つため、検出器のエネルギー弁別機能によりK β 線強度

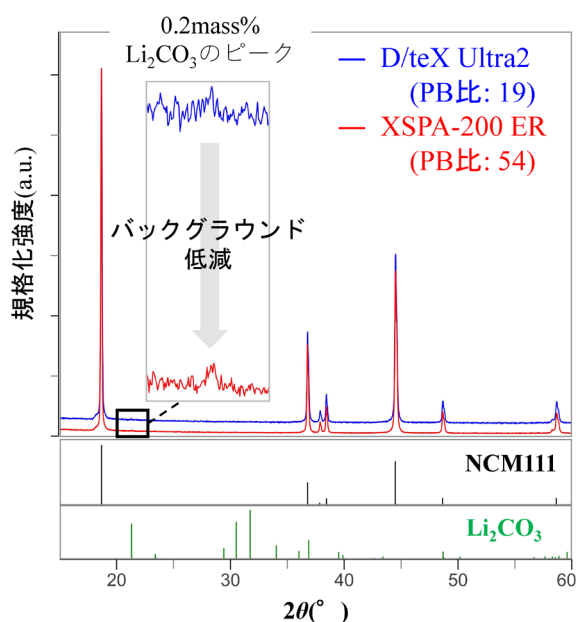


図2. 2つの検出器により測定したNCM111の回折パターンの比較。

を低減することができます。目的に応じてフィルターレス測定を選択することで、高強度での測定を可能とします。

2.3. 同一検出器による多次元測定

XSPA-200 ERは、1台で0次元・1次元・2次元の測定モードに対応しています。検出器の交換をすることなく、0次元測定による装置の調整、1次元測定による高品質な回折パターンの取得、2次元測定によるデバイリングの観測を行うことができます。

XSPA-200 ERによる鉄鋼材料の2次元測定結果を図3に示します。サンプル由来の蛍光X線が発生しやすい鉄鋼材料でも、低バックグラウンドのデータが得られました。また、スポット状のデバイリングが得られたため、試料は粗大粒子を含むことが確認されました。XSPA-200 ERによる2次元測定では、低バックグラウンド測定が可能で、粗大粒子や選択配向の存在などの試料状態の情報が得られます。

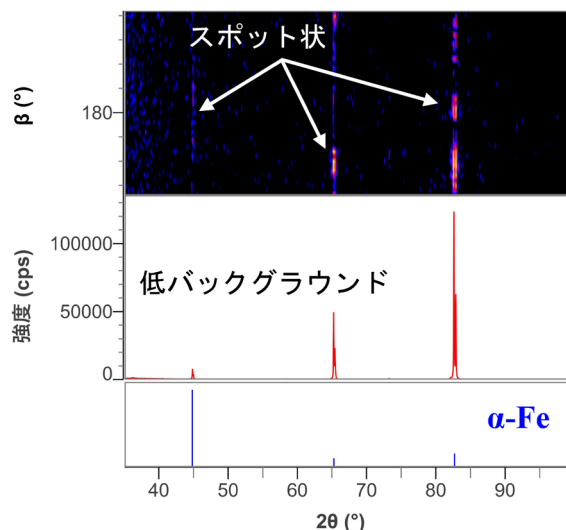


図3. 鉄鋼材料の2次元測定結果。

2.4. 主な仕様

XSPA-200 ERの主な仕様を表1にまとめます。

表1. XSPA-200 ERの主な仕様。

検出方式	直接検出型フォトンカウンティング
検出素子	Si
픽셀 사이즈	75 μ m $\times$ 75 μ m
픽셀 수	32,768
検出面積	9.6 mm $\times$ 19.2 mm = 184.32 mm ²
計数率	> 1 $\times$ 10 ⁵ cps/pixel
対応波長	Cu, Co
検出効率(CuK α)	99%
エネルギー分解能(CuK α)	340 eV (蛍光X線低減モード使用時)

3. おわりに

XSPA-200 ERを搭載することで、デスクトップX線回折装置“MiniFlex”はより高品質なデータを取得することができるようになりました。ここまでご紹介してきたように、XSPA-200 ERの最大の特長は高いエネルギー分解能です。XSPA-200 ERは、Cr, Mn, Fe, Coなどの遷移金属が含まれているサンプル、特に鉄鋼材料や電池材料の分析に有効です。

参考文献

- (1) リガクジャーナル, **54** (2023), No. 1, 17–20.
- (2) 大森雅志：リガクジャーナル, **51** (2020), No. 2, 18–25.