

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20350041

研究課題名(和文) X線回折・XAFS 複合分析イメージング技術の開発

研究課題名(英文) Novel X-ray structure imaging based on the combination of X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure

研究代表者

櫻井 健次 (SAKURAI KENJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・グループリーダー

研究者番号：00354176

研究成果の概要(和文)：本研究では、内部にさまざまな不均一な分布を持つ試料の結晶構造、原子レベルの局所構造、価数、電子状態等の構造情報を複眼的に取得する方法として、X線回折とX線吸収微細構造(XAFS)を組み合わせた新しいX線イメージング技術の開発を行った。結晶—アモルファス混合系の構造イメージング、メタル—酸化物系等の価数イメージング、コンビナトリアルイメージングへの展開を検討した。

研究成果の概要(英文)：In the present research, novel X-ray imaging, which combines X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure (XAFS), has been developed to visualize the inhomogeneous samples in terms of the crystalline structure, the atomic-scale structure, the valence number, the electronic state etc etc... The technique has been applied to the structure imaging of the mixture of crystalline and non-crystalline materials, the valence number imaging of the mixture of metals and oxides, and combinatorial imaging.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2008年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2009年度 | 9,800,000 | 2,940,000 | 12,740,000 |
| 2010年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,800,000 | 4,440,000 | 19,240,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：分析・計測、X線技術、可視化、イメージング、原子レベル構造

1. 研究開始当初の背景

ナノサイエンス、ナノテクノロジーの進展に伴い、微小領域を詳細に解析する技術への期待は高まっている。X線による解析技術は、定量性、再現性に優れ、また非破壊的であり、他の分析手段による検証を保證する点でも優れていることから、イメージング・顕微鏡への展開が望まれている。一般に、イメージング・顕微鏡の技法として、小さなビームを試料上に照射しながら走査することにより像を得る走査型と、試料から出てくる光(X

線)を結像光学系などにより像を得る結像または投影型の大きく2通りがある。X線顕微鏡では走査型が比較的広く用いられている。応募者は、結像(集光)素子を使わず試料からのX線の角度発散を制限する方法による投影型のX線顕微鏡を発明した(図1、特許第3049313号、第3663439号、第3834652号等、K.Sakurai, Spectrochim. Acta B54 1497-1503 (1999)、ぶんせき2003年11号p.644-651、応用物理2004年6号p.754-758)。この方法では、空間分解能は10~20マイクロ

ン程度にとどまるが、100 万画素以上の高解像度の画像を 30 ミリ秒～1 秒程度の高速度で撮像できる (K. Sakurai and H. Eba, Anal. Chem. **75**, 355 (2003)。この技術により、動画の蛍光 X 線イメージングも世界で初めて実現された (K. Sakurai and M. Mizusawa, AIP Conference Proceedings 705 (Synchrotron Radiation Instrumentation 2003, San Francisco, USA) 889-892 (2004))。

放射光を用いる場合、任意の波長 (エネルギー) の X 線を選んで用いることができるので、図 1 のような固定配置のままでも、X 線のエネルギーを掃引すれば、ブラッグの式 $2d \sin \theta = \lambda$ に従い、特定の格子面間隔 d に対応する波長 (エネルギー) で回折条件を満足するため、画像がそのエネルギーで明るくなる。また、X 線吸収端に着目してエネルギー走査を行うと、蛍光 X 線法による X 線吸収微細構造 (XAFS) のイメージング (K. Sakurai and M. Mizusawa, Nanotechnology, **15**, S428-S431 (2004)) を行うことができる。両者を複合させたイメージングにより、さらに高度な分析を行うことができるのではないかと考えた。

粉末 X 線回折法と XAFS 法は相補的であり、両者を併用するメリットは大きい。要求されるサンプルの条件があまりに異なるため、同一試料を両者で検討することはめったにない。本研究では、1 つの不均一な試料について、図 2 に示すように、単なるモノクロメータの走査によって、X 線回折および XAFS の画像群を取得することができる。投影型 X 線イメージングの技術は、このようにして更に発展させることができる。

2. 研究の目的

均一試料の測定を前提とすることが多い X 線回折法と XAFS 法の両者を、応募者が独自に発明した投影型 X 線イメージングの土台の元に統合および複合化することにより、不均一試料を観察することができる新分析法を開発しようとしている。

多くの研究対象はもともと不均一であり、

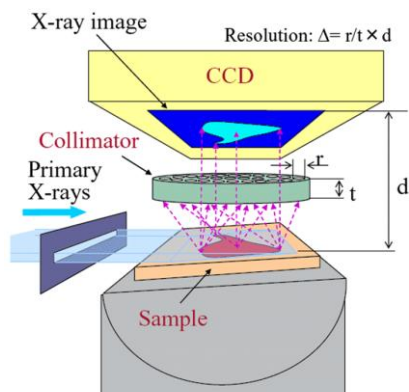


図 1 投影型 X 線イメージングの原理

それをあるがままに見ようとする技術を開発することは意義深い。本研究では、結晶構造、原子レベルの局所構造、価数、電子状態等を指標とするイメージングの実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 反射投影型 X 線顕微鏡の原理

図 1 に投影型蛍光 X 線イメージングの原理図を示す。この方法では、幅の広いビームを用い、全視野に X 線を照射する。試料上の点と 2 次元検出器上の点を画像として対応させるため、コリメータープレート (コリメータの集合体) を用いている。コリメータの内径を r 、厚さを t とすると、試料上の各点から発生する X 線が検出器に到達する成分のコリメーションは r/t となる。試料表面と検出素との距離を d とすれば、空間分解能は近似的に $(rd)/t$ と表される。試料-検出器間距離を小さくすることは、空間分解能だけでなく、検出効率 (光量) の点でも有利になる。そこで、極端な密着配置を可能にするため、0.5 度～1.5 度程度の低角入射のレイアウトを採用している。

(2) XAFS イメージング

物質に X 線を照射し、X 線の波長 (エネルギー) を結晶モノクロメータによって掃引して X 線吸収スペクトルを測定すると、光電効果による内殻電子の励起に対応する特定のエネルギーのところで鋭いジャンプが観測される。このエネルギーを吸収端と呼び、原子種によって異なる値を持つ。その吸収端の高エネルギー側に観測される複雑な変調構造が XAFS である。X 線の吸収に伴い内殻から放出された光電子は、波となって出て行

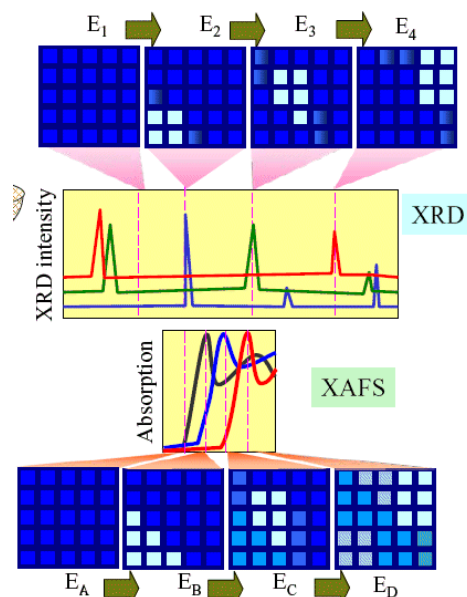


図 2 入射 X 線エネルギー走査による X 線回折および XAFS イメージングによる不均一試料のマッピング

き、その一部は周囲の原子によって散乱され、元の原子の方へ戻ってくる。この行く波と戻る波の干渉がXAFSを生み出すと考えられる。この現象は20世紀初頭に既に見出されていたが、1971年に、Sayer、Stern、Lytleにより提案されたフーリエ変換法により定量的なデータ解析も可能になり、原子レベルの構造解析法としての地位を確立した。

XAFS測定には、連続（白色）X線を結晶モノクロメーターにより分光し、試料を透過させ、その前後のX線強度を2つの検出器で同時計数する透過法のほか、試料からの蛍光X線や電子収率を測定する方法が広く用いられている。滑らかな連続スペクトルを持つ強力なX線源が必要であることから、シンクロトロン放射光（SR）がよく用いられる。

通常XAFSは、試料の平均構造情報であるが、材料の開発研究では不均一系を扱うことが多いため、これまでXAFSによる構造解析は応用面で制約があった。XAFSイメージングを行うことにより、構造の不均一さを詳細に議論することができる。この方法として、前述した投影型蛍光X線顕微鏡技術を用いる。投影型蛍光X線顕微鏡では、画素数1000×1000の蛍光X線像を0.1～1秒程度で得ることが可能であるが(K. Sakurai and M. Mizusawa, Nanotechnology, 15, S428-S431 (2004))吸収端の近傍で入射X線のエネルギーを走査しつつ、X線像を連続取得すれば、蛍光X線法によるXAFSスペクトルを画素の数だけ同時に測定したのと同じことになる。

(3) X線回折イメージング

放射光を用い、任意の波長（エネルギー）のX線を選び、図1のような固定配置のままで、X線のエネルギーを、ブラッグの式 $2d \sin \theta = \lambda$ に従い、回折条件を満足するような条件で走査すれば、特定の格子面間隔dに対応する波長（エネルギー）で、画像がそのエネルギーで明るくなる。この配置では、入射X線と回折X線のなす角度が約90度に固定されているので、図2のように、単色X線のエネルギーを走査し、ちょうど回折条件を満足する時に強いスポットが得られる。

(4) 装置

①ビームライン

X線回折およびXAFSイメージングは、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設(KEK-PF)内にて、多極ウィグラー光源のBL16A1において実施されていた。BL16A1は2006年6月に閉鎖されたが、2007年10月に、6.5 GeV蓄積リング(PF-AR)のビームラインARNW2(Yamamoto, S., Tsuchiya, K. and Shioya, T. (2004) SRI 2003 Proceedings, 235-8)において投影型X線顕微鏡のテスト

を実施したところ、本研究で計画している実験は十分実施可能との見通しを得た。

②CCD検出器

CCD素子として Texas Instruments 製 TC281 を採用した。これは1000×2000の大きさを持ち、X線入射領域と一時蓄積領域（読み出し領域）に2分し、高速フレーム転送を行うことにより、撮像と読み出しを同時進行で行うことができる。

③モノクロメータの走査とアンジュレータギャップの制御

アンジュレータビームラインにおける入射X線のエネルギー走査の方法については、モノクロメータの走査範囲に強度最大があるようにアンジュレータギャップを固定する方法、モノクロメータの角度と、そのときに強度最大となるようにアンジュレータギャップを同期させる方法、アンジュレータのテーパードギャップを用いる方法を検討した。最終的に、アンジュレータの鋭いピークでない、2次ピーク位置にギャップを固定し、モノクロメータの角度を走査する方法を採用した。

(5) 試料に関する条件、撮像条件等の検討
X線回折・XAFS複合イメージングのケーススタディとして、下記のような試料が考えられる。

① 結晶—アモルファス混合系の構造イメージング

② メタル—酸化物系等の価数イメージング

③ コンビナトリアルイメージング

いずれも、XAFSイメージングでは着目する元素の吸収端で入射エネルギーを走査する。X線回折イメージングでは、主成分元素の吸収端より低エネルギーで、回折X線が生じる条件で入射X線を走査する。画像の露光時間は1画像あたり1秒、1つのX線エネルギーで10枚～15枚の画像を取得して後でたしあわせた。

(6) 多層膜モノクロメータ

BL-16A1の多極ウィグラー光源を用い、多層膜モノクロメータによる準単色X線により、蛍光X線イメージングの実験を行っていた。この多層膜モノクロメータをARNW2へ移設し、イメージング実験供用を再開した。動画蛍光X線イメージングの実験を行い、臭化カリウム溶液をシリコンウエハに滴下、乾燥する過程を露光時間1秒ごとに連続的に観察した。カリウムからの蛍光X線像により、水溶液のなかに角張った結晶が形成され、結晶が析出する過程が観察された。

4. 研究成果

(1) 結晶—アモルファス混合系の構造イメージング：ハンレイ岩

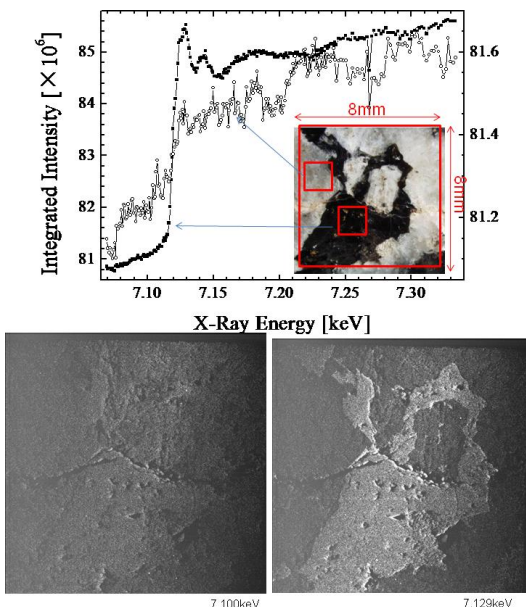


図3 ハンレイ岩のXAFSイメージングの結果

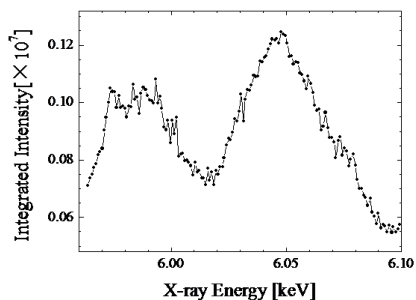


図4 ハンレイ岩のX線回折イメージから得られた粉末X線回折プロファイル

筑波山の斑レイ岩は鉄を含有するにカクセン石と鉄分のない長石が主成分で、巨視的には入り組んだ組織を示す。初期的なEXAFSイメージングの解析を行っている（が、新しいビームラインでの実験を実証するために再度測定を実施した。また、以前は検討していなかった鉍物のX線回折イメージングも同時に試みた。

①試料

観察領域の光学顕微鏡像を図3の挿入図に示す。黒く見える部分がカクセン石、白い部分が長石である。カクセン石の部分には微小な黄色の介在物が見られる。

②結果および考察

XAFSイメージングの結果を図3に示す。グラフは、画像のカクセン石の部分と長石の部分の積分強度を入射X線エネルギーに対してプロットした結果である。カクセン石部分の積分強度のプロファイルは7.114keV付近に急峻な立ち上がりが観察される。7.129keVで極大が見られ、そのあと緩慢に振動するのは、以前に測定した結果を類似している。他方、長石の部分の画像の積分

強度をとったプロファイルは、強度が小さく、明確なFe K吸収端は見られない。したがって、この部分に含有される鉄はほとんどないことがわかる。吸収端より高エネルギーの画像では、鉄を多く含む黒色のカクセン石の部分が観察できている。

6000eV近傍でX線回折イメージングを行った。画像のバックグラウンドを補正した後、積分強度を入射X線エネルギーに対してプロットした結果を図4に示す。5.983keVと6.048keVの2つの回折ピークがみられる。5.983keVでは、250ピクセル程度の範囲に広がる回折X線のスポットが現れ、6.048keVでは、50ピクセル程度の小さな3つの領域に分散して回折X線の輝点が見られる。5.983keVの回折線はカクセン石063反射に近い。6.048keVの回折ピークは介在物によるものと考えられる。図3の蛍光X線画像と比較すると、低エネルギー側のピークは中央左上に縦に伸びたカクセン石の領域付近にあり、高エネルギー側のピークは、このカクセン石と長石の境界部分、左下の大きなカクセン石のなかのくぼみに近い部分にあることから、この介在物は、結晶粒界のような欠陥部に生じやすいとみられる。

(2) メタル-酸化物系等の価数イメージング：銅ミラーの腐食

①試料

試料は、純銅製のミラーを酸で腐食させたものである。酸滴下部分に緑青の腐食が生じている。腐食された部分は中心部がもりあがり、さらにひび割れたような形状になっている。腐食部分と金属部分の境界が溝状に出現している。

②結果および考察

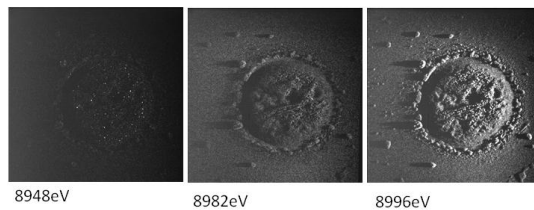
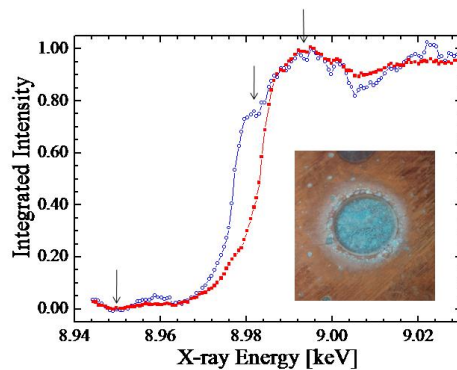


図5 銅ミラー腐食部分のXAFSイメージングの結果

Cu K吸収端の金属部分と腐食部分での

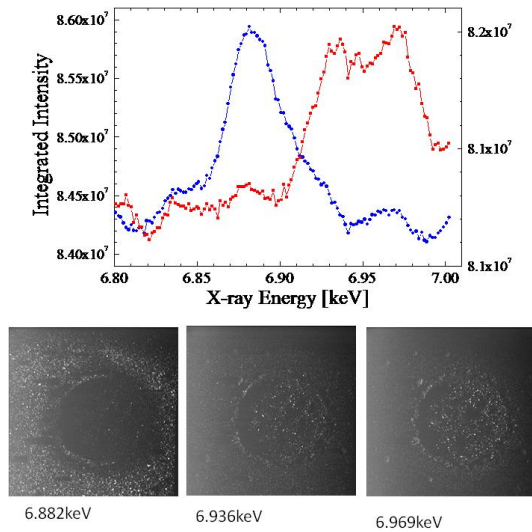


図6 銅ミラー腐食部のX線回折イメージングの結果

画像の強度変化を図5に示す。金属部分ではプリエッジが8.982eVにあり、相対強度は腐食部分よりも大きい。腐食部分では、8.977keVにかすかな平坦部分がある。吸収端より上のエネルギーでは強度振動に差異がみられる。吸収端より低エネルギー側、プリエッジ付近、吸収端より高エネルギー側で得られた画像を下図に示す。金属部分と腐食部の画像のコントラストは小さく、このままでは識別は難しい。

金属部分と腐食部分での画像の強度変化をX線回折イメージングで得られた画像強度の変化を金属部分と腐食部分で比較した結果を図6に示す。金属部分と腐食部分での画像の強度極大となるエネルギーは、金属部分では6.882keVでこれはCu 220反射に対応すると考えられる。腐食部分では、積分強度ピークは金属部分に比較するとブロードで、これはCu₂Oの311反射(d=1.2838Å)に対応する。

金属部分の回折線の輝点の大きさにはばらつきがあり、小さいものは50μm、大きいもので80μm程度ある。腐食部分では、輝点の大きさは60μm程度で金属部分に比較してやや小さい。回折線による輝点は腐食部分全体に分布している。

(3) コンビナトリアルイメージングへの展開：水酸化鉄の結晶構造変化の加熱条件依存性

水酸化鉄は加熱により酸化鉄に変化する。加熱条件の違いによる結晶の変化を調べるため、まず個別の試料の測定を行い、画像の場所ごとの解析を行った。

①試料

水酸化第2鉄(純正化学製)200mgをペレットとし、窒素雰囲気中、焼成温度の異なる条

件で加熱した。焼成温度は250、300、350、400℃とした。昇温速度は10deg/minで4時間加熱し、その後室温まで炉冷した

②結果および考察

粉末X線回折の予備測定の結果、未加熱の水酸化鉄の結晶形はgoethiteであった。250℃の加熱では結晶形は変化がないが300℃以上で加熱した試料では、Fe₂O₃(hematite)が生成していた。未加熱の水酸化鉄試料、加熱により酸化物が生成している400℃加熱試料のイメージング実験結果を述べる。

未加熱の水酸化鉄の試料のXAFSイメージの積分強度は7100eV付近から強度が増大し、7120eV近傍で極大になる。7113eVにプリエッジが見られる。全体の強度変動にはバックグラウンド変化の影響がみられる。吸収端より上のエネルギー領域での強度変化は、振動があるパターンと振動がほとんど見えないパターンがあり、画像の下部分で振動があるパターンが出る傾向がある。

未加熱試料のX線回折イメージングから得られた画像の積分強度のプロファイルでは、5860eV近傍に微小な積分強度のピークがある。いずれの画像の位置でも、積分強度プロファイルはよく似ており、goethite 061またはhematite 300反射が現れる6040eV近傍では、バックグラウンドの周期的な変動が不連続になっているが、回折X線による強度の増大はない。

400℃で加熱した試料のXAFSイメージングから得られた積分強度の入射X線エネルギーに対する変化は、7100eV付近から強度が増大、7127eV近傍で極大を示し、7113eVにプリエッジがある。吸収端より上のエネルギーでの強度振動のパターンが試料の場所によって異なり、規則的な振動を示すパターンとほとんど強度振動がないパターンがある。規則的な強度振動がみえるパターンは、画素の列が左から250~500ピクセルの領域と750~1000ピクセルの領域にある。X線回折イメージングの結果から、5830eVと5840eVに2つの小さなピークがみられた。また、6060eV付近にブロードなピークがあり、これはgoethite 061またはhematite 300反射であると考えられる。これらのピークは、画像の下半分に集中して見られ、試料内の結晶の分布に偏りがあることがわかる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Kenji Sakurai and Mari Mizusawa, X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile, Analytical Chemistry, 査読有、82、2010、3519-3522
- ② 水沢まり, 桜井健次, 投影型X線回

折イメージング法による液体金属ガリウムの凝固・融解時不均一結晶組織の in-situ 観察、分析化学、査読有、59、2010、499-511

- ③ Yang-ping Zhang and Kenji Sakurai, Inter-correlation of impurity trace elements in bloodstone rock: X-ray fluorescence mapping studies, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 査読有、24、2009、1579-1583
- ④ F. Reinhardt, B. Beckhof, H. Eba, B. Kanngiesser, M. Kolbe, M. Mizusawa, M. Mller, B. Pollakowski, K. Sakurai and G. Ulm, Evaluation of High-Resolution X-ray Absorption and Emission Spectroscopy for the Chemical Speciation of Binary Titanium Compounds, Analytical Chemistry, 査読有、81、2009、1770-1776
- ⑤ 水沢まり, 桜井健次、投影型 X 線回折イメージング法による氷の融解・凝固過程の in-situ 観察、X 線分析の進歩、査読有、40、2009、279-290
- ⑥ 江場宏美, 桜井健次、X 線吸収スペクトルによる亜鉛ガリウム酸化物ナノ粒子の結晶性評価、X 線分析の進歩、査読有、39、2008、199-207

[学会発表] (計 17 件)

- ① 桜井健次、空間的に分布のある試料の X 線回折イメージング技術の開発、日本分析化学会第 57 年会、2008/09/10-2008/09/12、福岡大学、福岡市

[産業財産権]

○取得状況 (計 4 件)

名称：酸化チタンの分析方法とこの方法を実施する酸化チタンの分析装置

発明者：桜井健次、水沢多鶴子

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 4674352 号

得年月日：2011/02/24

国内外の別：国内

名称：蛍光 X 線分析方法および蛍光 X 線分析装置

発明者：江場宏美、桜井健次

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 4660748 号

取得年月日：2011/01/14

国内外の別：国内

名称：X 線回折分析装置および X 線回折分析方法

発明者：桜井健次

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 4604242 号

取得年月日：2010/10/15

国内外の別：国内

名称：X 線回折分析方法および X 線回折分析装置

発明者：桜井健次

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 4581126 号

取得年月日：2010/09/10

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/xray/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桜井 健次 (Sakurai Kenji)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・グループリーダー

研究者番号：00354176

(2) 研究協力者

江場 宏美 東京都市大学・準教授 (独立行政法人物質・材料研究機構・外来研究員)

水沢 多鶴子 独立行政法人物質・材料研究機構・研究業務員

小林 俊一 筑波大学大学院生 (独立行政法人物質・材料研究機構・ジュニア研究員)

Hsiang-Han Hsu 筑波大学大学院生 (独立行政法人物質・材料研究機構・ジュニア研究員)

Vallerie Ann Innis Samson 筑波大学大学院生

Martin Jerab Charles Univ in Prague・大学院生 (独立行政法人物質・材料研究機構・ジュニア研究員)

Vysinka Marek Charles Univ in Prague・大学院生 (独立行政法人物質・材料研究機構・ジュニア研究員)

Vaverka Jakub Charles Univ in Prague・大学院生 (独立行政法人物質・材料研究機構・ジュニア研究員)

Yang-Ping Zhang 独立行政法人物質・材料研究機構・研修生

Jonnas Rylund Glesaaen 独立行政法人物質・材料研究機構・研修生

Kevin Oger 独立行政法人物質・材料研究機構・研修生

Mehmet Bicer 独立行政法人物質・材料研究機構・研修生

Emma Chang 独立行政法人物質・材料研究機構・研修生