

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

材料評価のための共焦点型 微小部蛍光X線3次元元素 イメージング



George J. Havrilla

Los Alamos National
Laboratory
Chemical Sciences &
Engineering
Technical Staff Member
Ph.D. in Chemistry

共焦点型微小部蛍光X線は、材料評価のための新しい機器測定法である。共焦点のジオメトリでは、励起領域と検出領域が同じ焦点位置で重なり、従って同じ焦点スポットを共有している。この共焦点配置は、2つのポリキャピラリ、すなわちX線を焦点スポットに集光するポリキャピラリと、焦点スポットから発生するX線を集光する検出器側のポリキャピラリによって実現している。共焦点ジオメトリの利点は、測定体積をx, y, z軸方向に走査できることと、その結果3次元元素分布を描けることである。本稿では、共焦点型微小部蛍光X線顕微鏡の性能とその応用の可能性を示す。

はじめに

共焦点型微小部蛍光X線(Confocal micro x-ray fluorescence: CMXRF)は、材料評価のための比較的新しい分析概念である^[1-7]。CMXRFのパワーは、ポリキャピラリ光学素子を使用することによって生じる。このX線光学素子により、強力なX線フラックスを焦点スポットに照射し、高感度な空間分解元素分析を行うことができる。基本的に、この機器は極めて簡素であるが、2つのポリキャピラリ光学素子を組み込んでいる点が、ポリキャピラリ光学素子を1つしか組み込んでいない一般的なMXRFと異なっている。光学素子の1つで、X線管から出射するX線を空間的に制限し、焦点を合わせる。もう1つの光学素子でX線を集光し、検出器に導く。2つの光学素子の焦点スポットの重複領域が、共焦点領域である。図1の赤い丸が、共焦点領域を示している。共焦点による手法で材料評価を行う利点は、3次元の元素情報を非破壊的に得られることである。これは、材料表面下の元素組成をマッピングできることを意味している。表面下の元素マッピングは、共焦点体積を平面内で移動させ、元素分布のx, yマップを取得することによって行われる。次に、共焦点スポットの試料中の深さを、通常は

50 μm 増加させ、別のx, yマップを取得する。このプロセスを、被分析物の臨界深さに達するまで繰り返す。臨界深さとは、検出されるX線信号がゼロになる前の共焦点体積が探査できる試料の最大深さである。臨界深さは試料に完全に依存しており、焼結ウラン試料の非常に浅い透過深さから、低密度エーロゲル^{*1}の顕微鏡最大作動距離の10 mmにまで及んでいる。次にさまざまなz深さにおけるx, yマップを積み上げて、元素分布の3次元イメージを作成する。被分析物の信号強度は、励起と検出の両方で、被覆層による影響を受けることを認識する必要がある。被覆層の組成は既知であるため、吸収効果はモデル化できる。本報告書では、生の元素信号のみを視覚化している。

*1: 煙などのエロゾル粒子が沈降して互いに触れ合い、そのすきまに気体を含んだような構造のもの、または多孔質の固体で実質の部分がコロイド次元の大きさの構造を持つものをいう。アルミナやシリカを水の臨界温度以上で脱水したもの、結晶水を多く含む鉱物を加熱脱水したものなどがあげられる(共立出版化学大辞典より)。

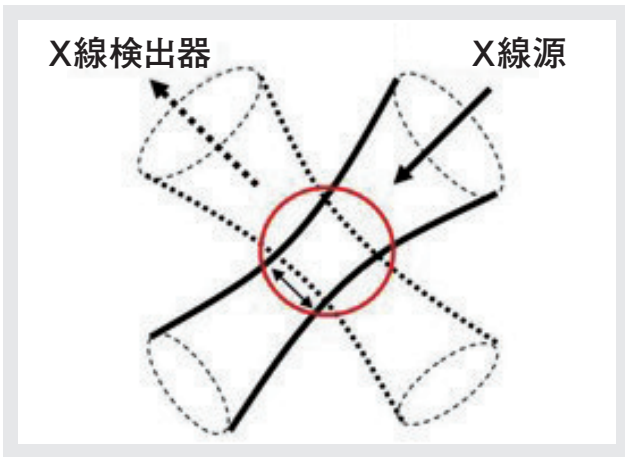


図1 励起焦点スポットと検出焦点スポットの重複部分を示す共焦点概念図

実験

X-ray Optical Systems, Inc.(XOS : 米国ニューヨーク州イーストグリーンブッシュ)が, CMXRF試作機を設計・製作した。試作機を図2に示す。X線管は50 W銀ターゲットX-Beam(XOS)で, ポリキャピラリ光学素子がX線管と直結している。XLG高電圧電源(Spellman High Voltage Co.)から, X線管に50 kV, 0.5 mAを供給している。これによって数多くの配置問題が最小限に抑えられている。検出器は, ピンダイオード検出器のAmptek(マサチューセッツ州ベッドフォード)モデルXR-100CRである。光学素子是一对のポリキャピラリで, 焦点スポットサイズは約30 μm , 作動距離は10 mmである。X線源と検出器の間の角度は約60°で, 通常の90°をはるかに下回っている。この角度の違いは, 試料中への透過深さを向上させるためである。結果として, タンタル箔(厚さ10 μm)断面を用いて測定した共焦点体積の形状は, 30×30×60 μm の, 球状ではなく楕円形状となる。試

料は, x, y, z走査能力を備えたステージ(モデル850G Newport Corp.)上に置かれ, XOSソフトウェアにより制御される。種々のz深さで取得されたx, yマップは, MATLAB(The Mathworks Inc.)を用いて表現される。データの3次元視覚化は, 最も有用かつ視覚的に強力な情報を提供する。データがMATLABに取り込まれると, 各種の有用なデータ処理を行うことが可能となり, 3次元イメージの他にもさまざまな元素イメージを作成することができる。

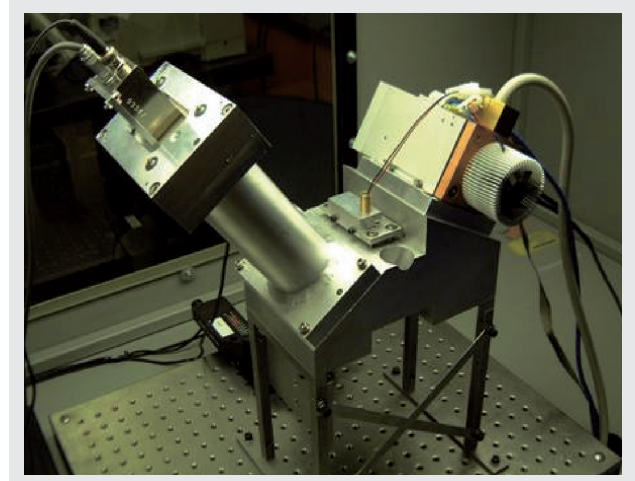


図2 CMXRF試作機の写真

結果

表面下の元素情報の最も簡単な実証例は, 深さプロファイルである。共焦点体積が, 表面の上から指定した深さまでライン走査で移動する。図3は, 塗料片の断面を示したものであり, 表面を通る深さプロファイルが記されている。塗料用顔料の元素プロファイルから, 異なるいくつかの塗料が層を成していることがわかる。

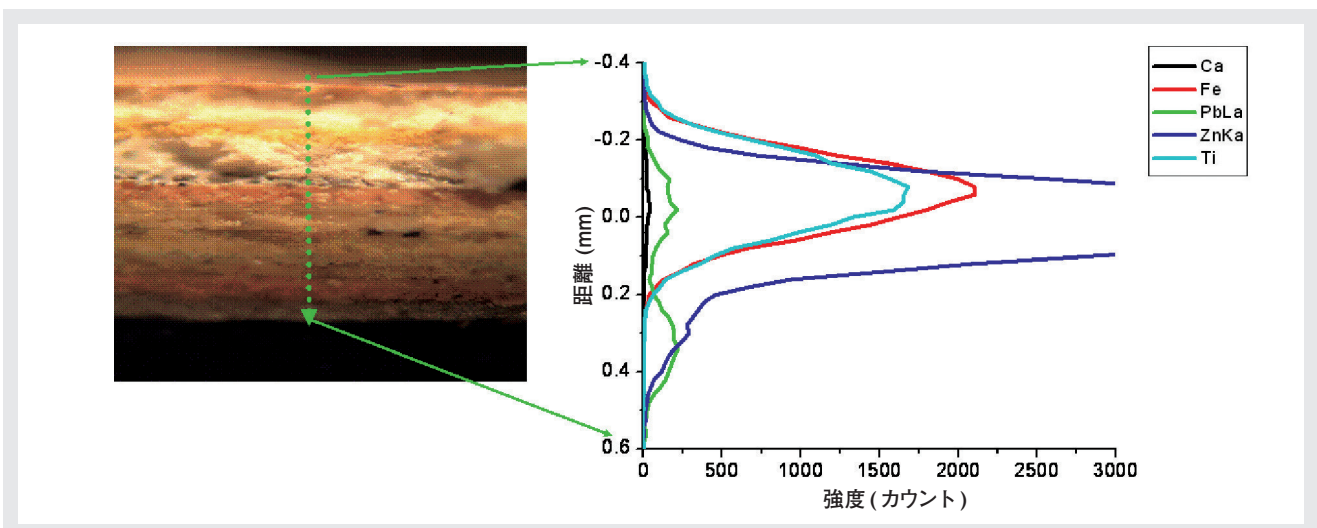


図3 塗料片の断面写真
緑色の破線は, 塗料片上面からの深さプロファイルを示している。塗料用顔料の元素分布を右側に示す。

共焦点体積のz方向寸法が大きいため、厚さ約15-20 μm の個々の塗料層を解像することはできない。塗料の上面層は、鉄とチタンである。明らかに錆が発生しており、鉄が塗料層を移動している。亜鉛はもう1つの上塗り成分であり、鉛は2つの層に現れている。しかし、深さプロファイルの重要な特徴は、600 μm をはるかに超える深さから生の元素信号を検出できることである。特に鉛の信号は、深さ400-500 μm ではっきりと見ることができる。これは、以前の鉛ベースの塗料用顔料が使われていることと、合わせて被覆顔料層を通るPb L α 線の透過力を示している。この元素深さプロファイルは、非破壊的かつ試料調整なしに得られた。生の元素強度データは、塗料用顔料層についての豊富な情報を提供している。個々の層は解像されていないが、塗料の層化並びに一部の深さ情報については十分な情報がある。信号吸収の適切なモデルを用いれば、より実際的な元素強度を得ることができ、それを用いて元素組成を相対的、定性的、かつ定量的により正確に測定することができる。

CMXRFの応用可能性の1つに、環境中の元素分布についての研究がある。モデルシステムの1つは、水に溶解した金属の鉱物表面などの担体上への析出である。水に溶解したコバルトは、大理石の表面に沈殿して酸化し、2+から3+の酸化状態に変化する。この変換は、図4に示すように視覚的に見ることができる。大理石は多孔性であるため、コバルト表層の厚さに加えて大理石への浸透深さも興味深い。図5に示すように、CMXRFは、表面上及び表面下のコバルト分布を示す非破壊元素マップを提供することができる。コバルトは、大理石の表面から大理石素材中に数百 μm 浸透している。コバルトが明らかに析出していない領域が存在している。それらを図6に明示する。この図には、カルシウム、チタン、鉄の元素が含まれている。明らかに、コバルトはこれらの元素の含有物が存在する領域には析出または浸透していない。CMXRF3次元イメージングは、コバルト析出について、他のいかなる技術を用いても得ることのできない独自の情報を提供してくれる。

高性能電池や電気二重層キャパシタ、電極触媒を始めとするさまざまな用途向けに、表面積の大きい多孔質電極を開発する目的は、電極表面積の増加によって性能を高め、用途を増やすことである。Campbell他^[8]の最近の研究では、ニッケルフォーム電極の表面に電着ニッケルナノワイヤを形作るためシリカテンプレートを使っている。当

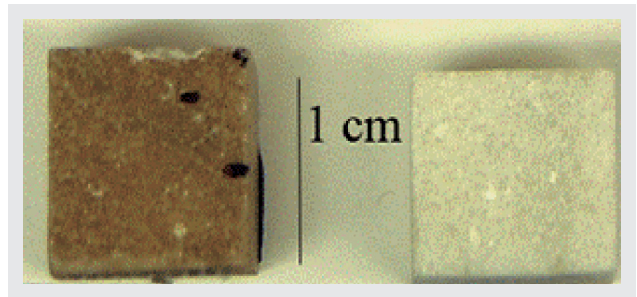


図4 大理石の立方体(右側)とコバルト水溶液に暴露後、空気乾燥したもの(左側)

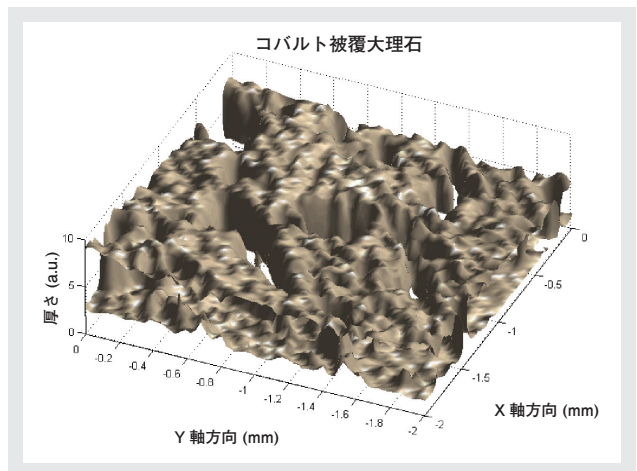


図5 大理石素材に浸透・析出したコバルトの3D元素イメージ

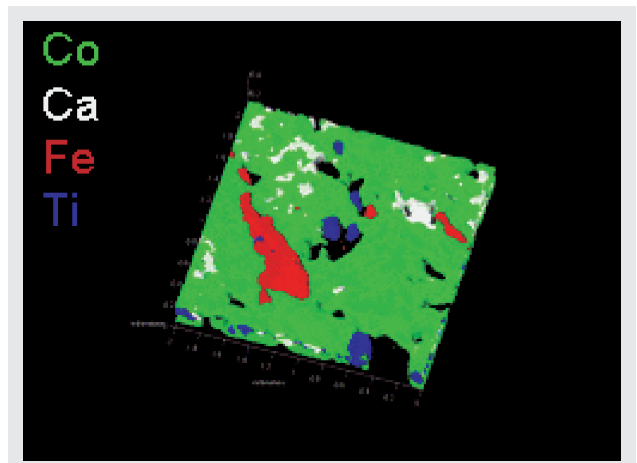


図6 大理石素材上のコバルト(緑色)のCMXRF元素イメージ。カルシウム(白色)、鉄(赤色)、チタン(青色)の領域は、コバルトが析出しなかった別の鉱物相を示している。

初、コバルトナノワイヤの分布をイメージングするために、2次元MXRFが行われていた(元素を対比するためニッケルではなくコバルトが使用された)。MXRF元素マップは、ニッケルフォーム担体の表面上に明らかにナノワイヤが均等に分布していることを示していたが、それでもニッケルフォーム結合部ネットワーク内の被覆に問題があっ

た^[8]。CMXRF元素イメージングは、体積1 mm³のコバルトナノワイヤ被覆ニッケルフォーム担体で行われた。データの3次元イメージを図7に示す。この3次元元素イメージでは、ニッケルフォームが構造体の緑がかった青色のコアとして示されている。ピンク色は、表面上のナノワイヤのコバルト元素分布である。このイメージは生の元素強度のみで示されているが、ニッケル担体フォームの表面を覆うコバルトの分布は均一であるように見える。3次元元素イメージは、ニッケルフォーム結合部の下面を調べるために回転させることもできる。上部を覆う構造による前述した減衰のため、元素信号は深さと共に弱まる。この減衰は、イメージ下部の一部の結合部で見られる。このイメージは、ステップサイズ30×30×50 μmで34×34×34ステップであった。これによってポイントあたり1秒の移動時間を用いて30,000ボクセルのデータが生成された。各x, yスライスを取得するのに30分かかり、すべてのデータを取得するのに13時間かかった。これらの3次元元素イメージは、大量のデータを生成する。しかしこれらの測定から得られた情報を別の技術で再現することはできない。

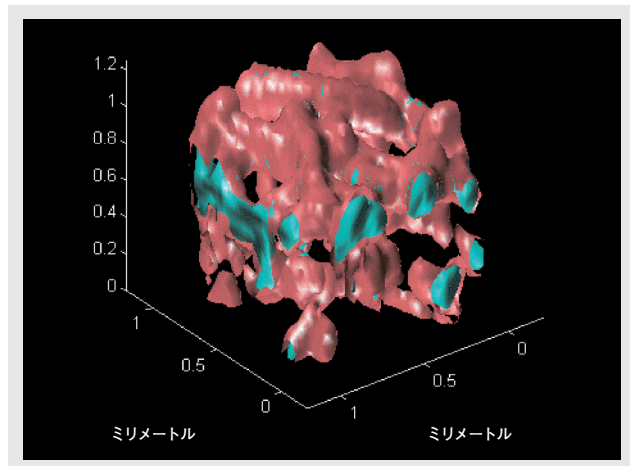


図7 表面にコバルトナノワイヤ(ピンク色)を伴うニッケルフォーム(緑がかった青色)コアの3D元素イメージ

おわりに

共焦点MXRFは、従来の分析機器では得られない材料評価の新しい能力を提供する。単純な元素深さプロファイル、大理石素材上のコバルト析出、ニッケルフォーム担体上のコバルトナノワイヤ分布などのいくつかの例はすべて、他のいかなる元素分析技術でも非破壊では得ることのできない元素及び構造に関する独自の情報を示している。この3次元元素イメージング手法から得られる情報のデータ収集、データ処理及び視覚化を向上させるチャ

ンスは多数ある。データ収集時間が長くても、得られる情報はかかる時間を圧倒している。今後CMXRFの開発が進展し、材料評価への使用が増えることが期待され、その可能性は十分にある。

謝辞

この研究は、チームとしての努力の賜物です。この研究を行うにあたって、ロスアラモス国立研究所のElizabeth Hastings, Brian M. Patterson, Edel Minogue, Velma Montoyaの各氏、及びX-ray Optical Systems, Inc. のNing Gao氏にご助力いただいたことに感謝申し上げます。彼らの支援と尽力なしでは、この研究はなし得なかったでしょう。また米国エネルギー省の環境管理サイエンスプログラムの財政支援にも感謝申し上げます。LA-UR-07-2269

参考文献

- [1] XOS US patents 5,192,869; 5,497, 008; 5,745,547.
- [2] X. Ding, N. Gao and G. Havrilla, *Proc. SPIE*, **4144**, 174-182 (2000).
- [3] M. A. Kumakhov, *X-ray Spectrometry*, **29**, 343-348 (2000).
- [4] Proost et al., *HASYLAB Annual Report 2002*
- [5] Janssens et al., *HASYLAB Annual Report 2002*
- [6] B. Kanngiesser, W. Malzer, I. Reiche, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **211**, 259-264 (2003).
- [7] Z. Smit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **219- 220**, 35- 40 (2004).
- [8] Roger Campbell, Martin Bakker, George Havrilla, Velma Montoya, Edward A. Kenik and Mohammed Shamsuzzoha, *Microporous and Mesoporous Materials*, **97**, 114-121 (2006).