



多様な形状 (板、角柱、円柱、粉末) の 樹脂材料における PDF法を用いた局所構造解析の検討



物性・化学解析部

担当：○宋 哲昊、伊藤 孝憲

c-song@nissan-arc.co.jp

2023. 2. 27

内容

1. PDF解析

- atomic Pair Distribution Function (PDF：原子二体分布関数) とは
- PDFのメリット・特徴
- PDF解析の必要性
- PDF解析の実空間分解能
- 最近の研究分野 (測定試料)

2. 樹脂材料のPDF(本研究)

- FY21の成果概要 (BL8S1)
- 実験目的
- 測定・ $G(r)$ 変換

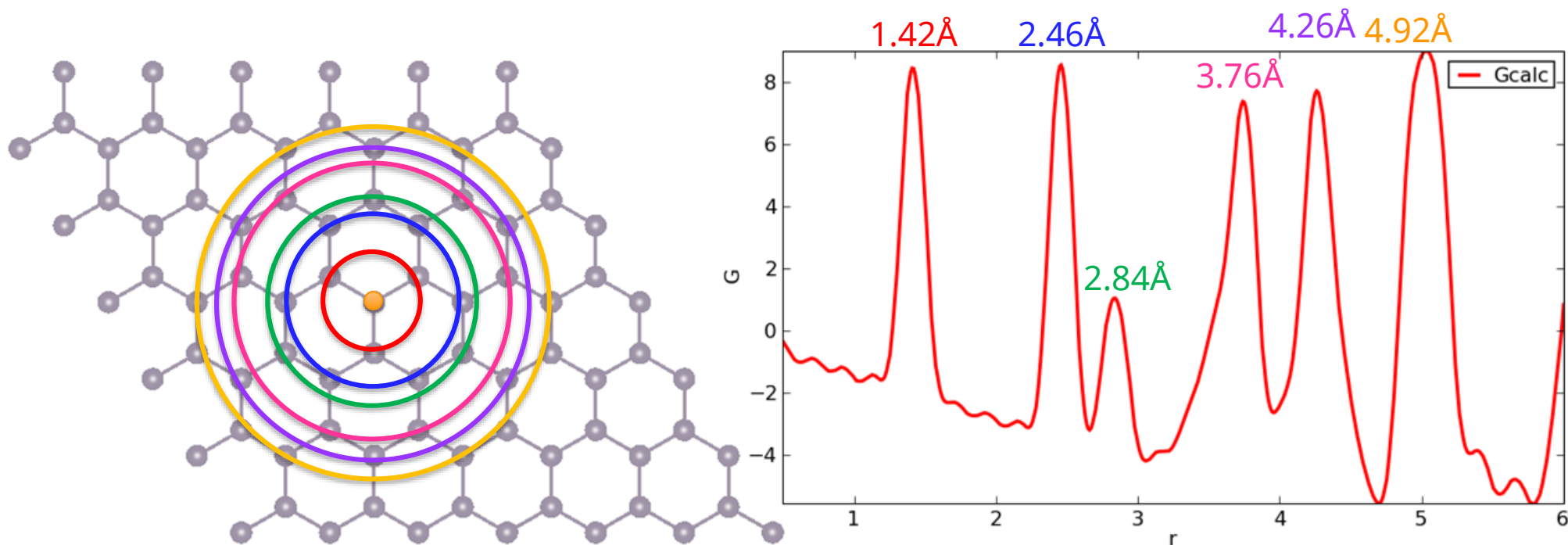
3. 結果

- 測定時間の検討
- 塩水・熱処理の影響
- 形状と測定条件の影響
- GI-XRD vs. 透過法

4. まとめ

PDF (原子二体分布関数) とは

- PDF ($G(r)$) → ある原子から r だけ離れた位置に存在する原子の数、あるいは確率を示す

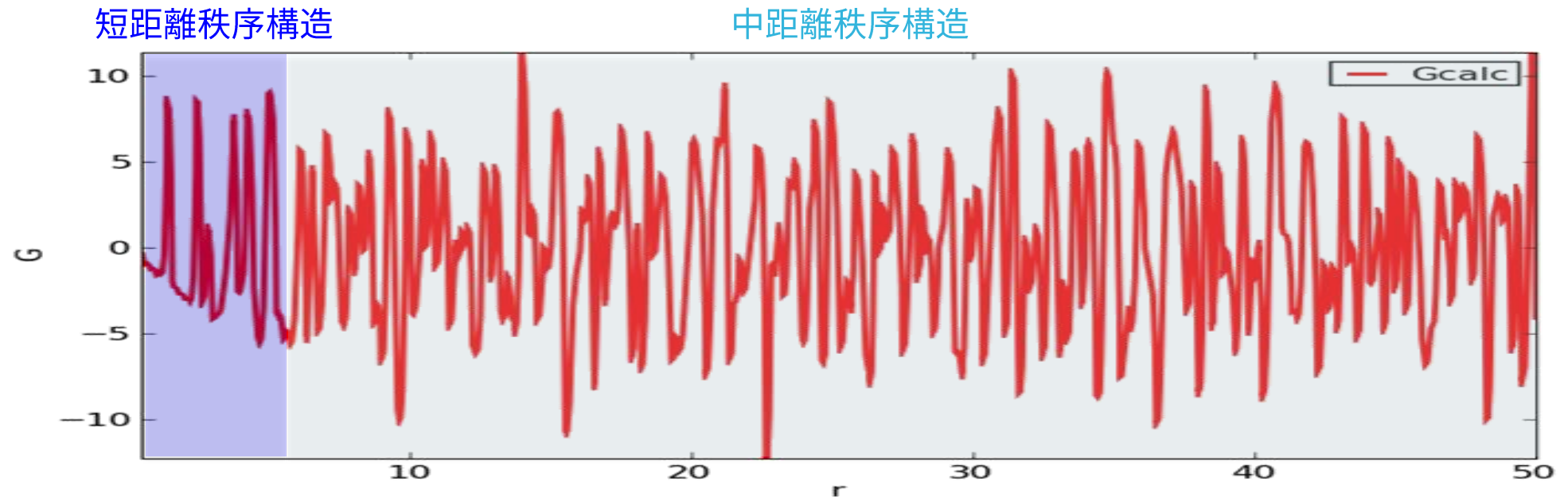


ピーク位置 ⇒ 原子間距離

ピーク面積 ⇒ 原子二体の数 (散乱強度)

PDFのメリット・特徴

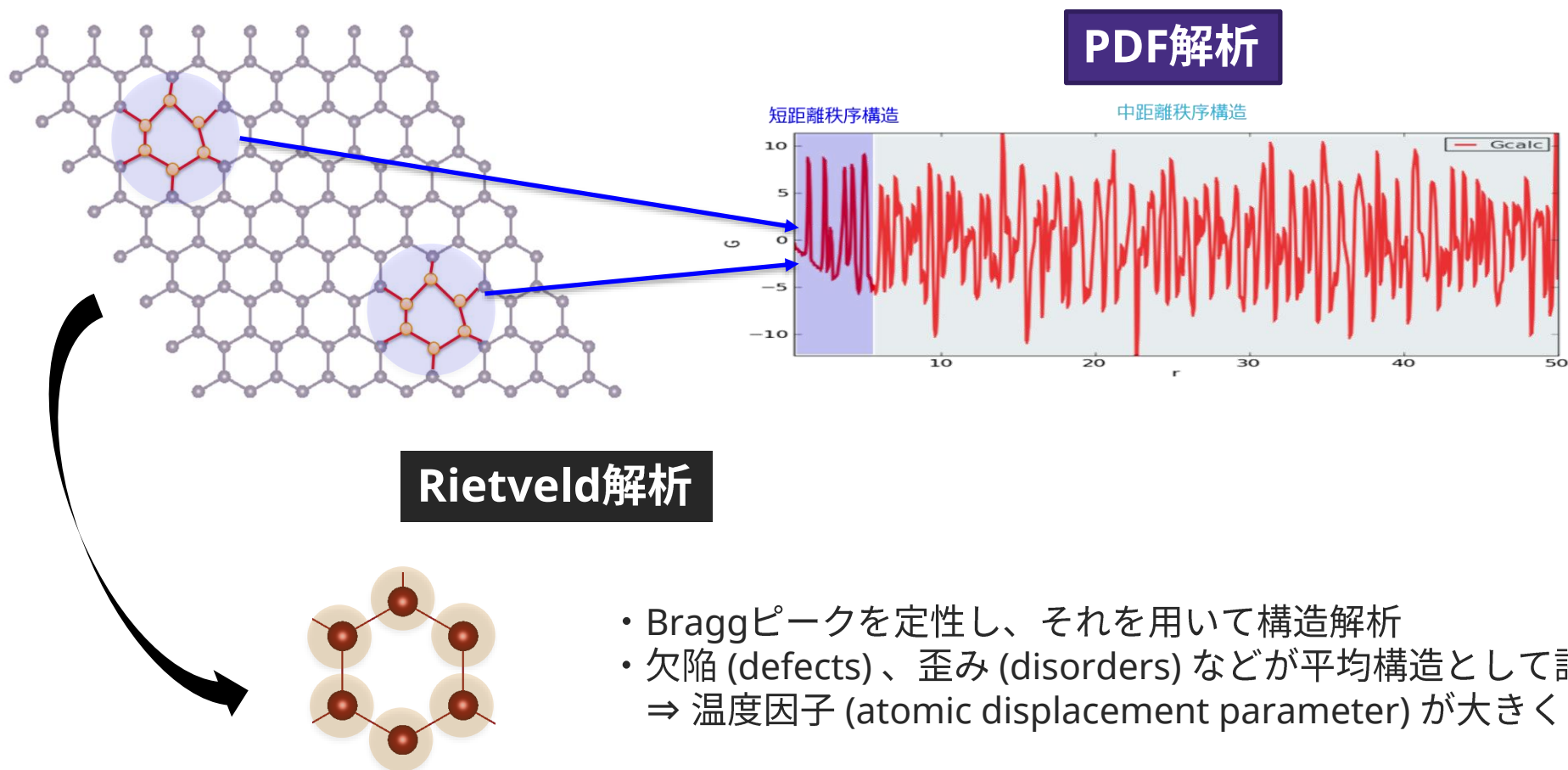
- PDFは全領域の構造情報を提供することが可能



- 非晶質、液体などのランダム系物質の構造解析が可能
- 空間構造対称性の有無に関わらず、1次元構造情報が取得可能
- EXAFS解析との相補研究に有効 (最近接を超えた原子相関が観測できるため)

PDF解析の必要性

- PDF解析は、機能性材料の性能に密接な関係がある欠陥、歪み、ナノ構造について分析が可能

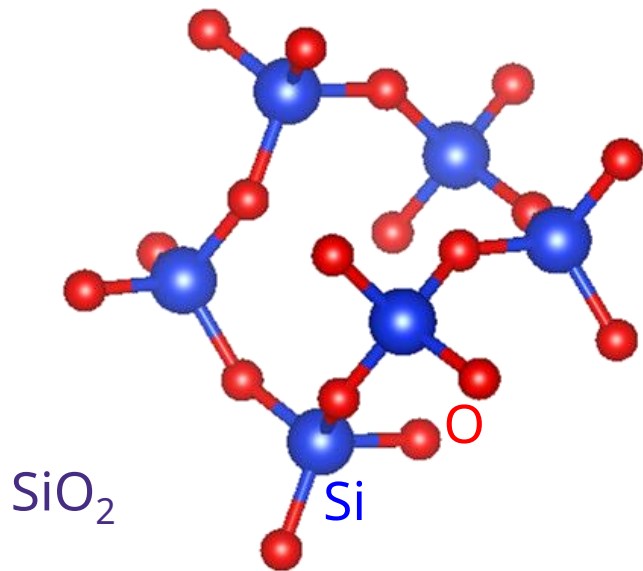


PDF解析の実空間分解能

- 実空間分解能は Q_{\max} に依存する

PDF $G(r)$ 算出の流れ

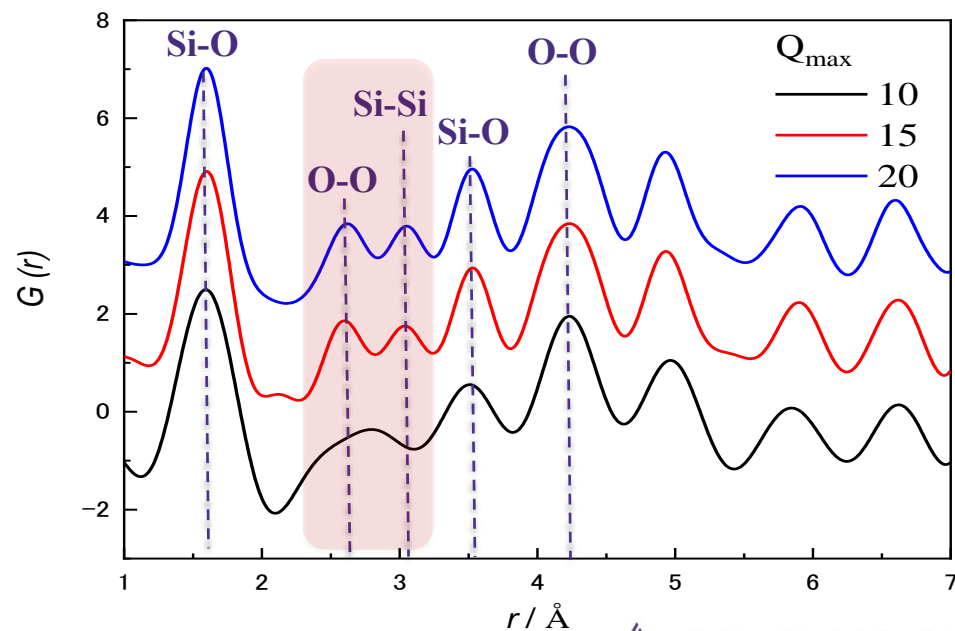
全散乱データ \Rightarrow 構造因子 $F(Q)$ \Rightarrow $G(r)$



$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} F(Q) \sin(Qr) dQ$$

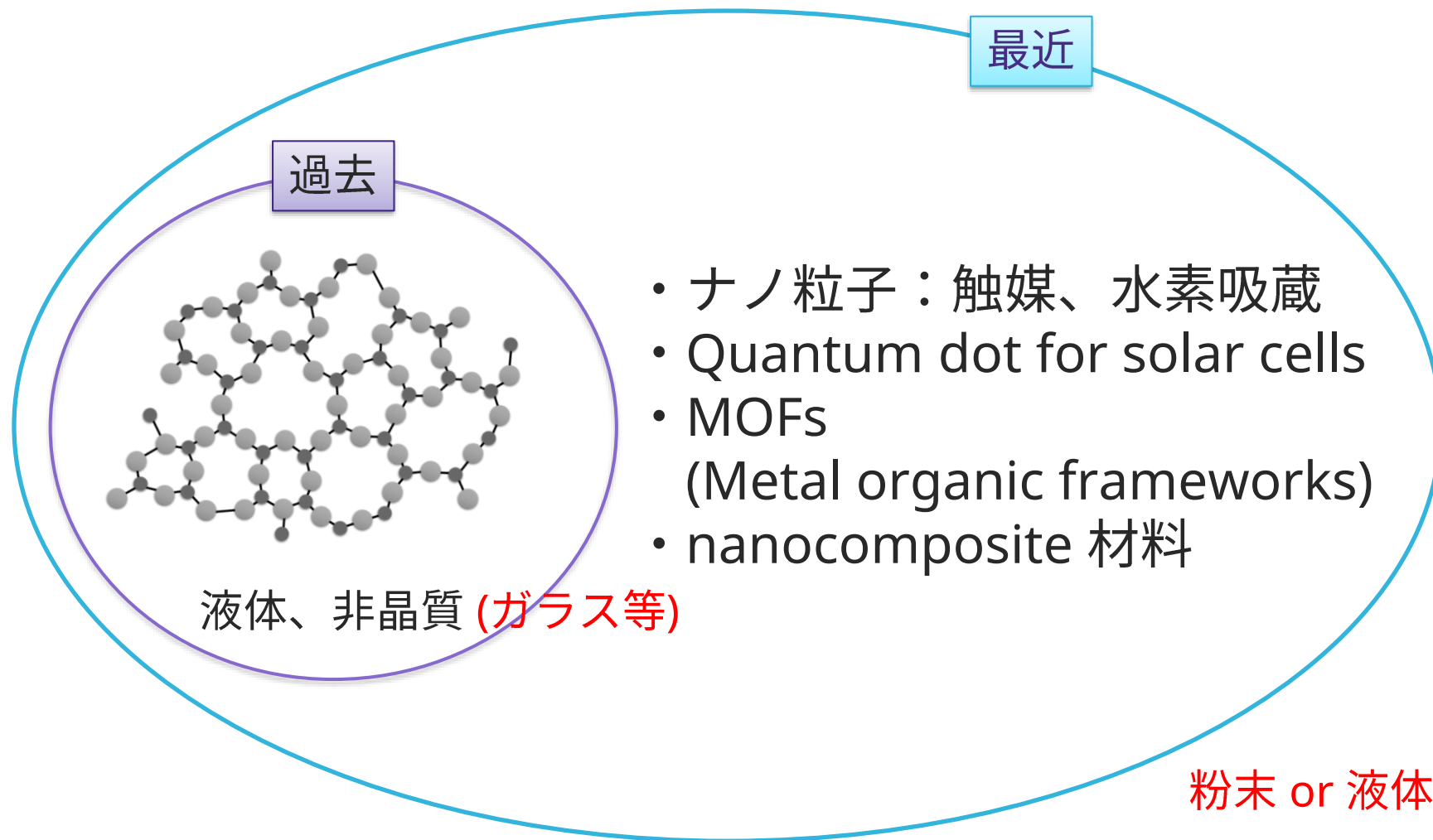
$$Q = \frac{4p \sin \theta}{\lambda}$$

Q : 波数ベクトル
 θ : 回折角
 λ : X線の波長



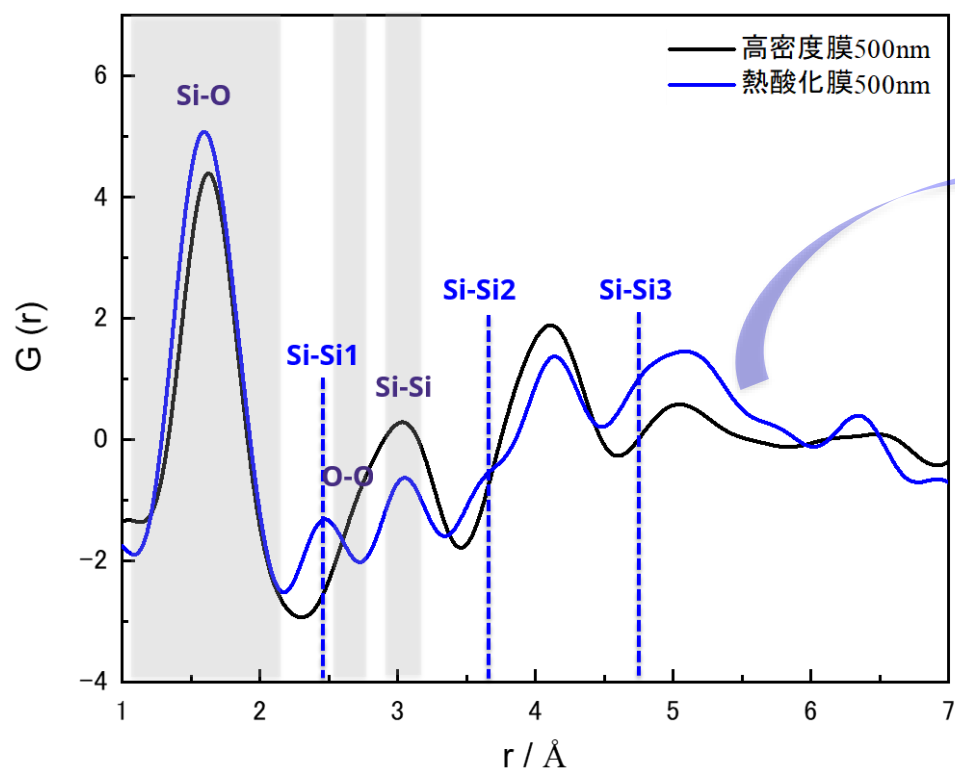
最近の研究分野 (測定試料)

■ 結晶、ナノ粒子、液体、非晶質

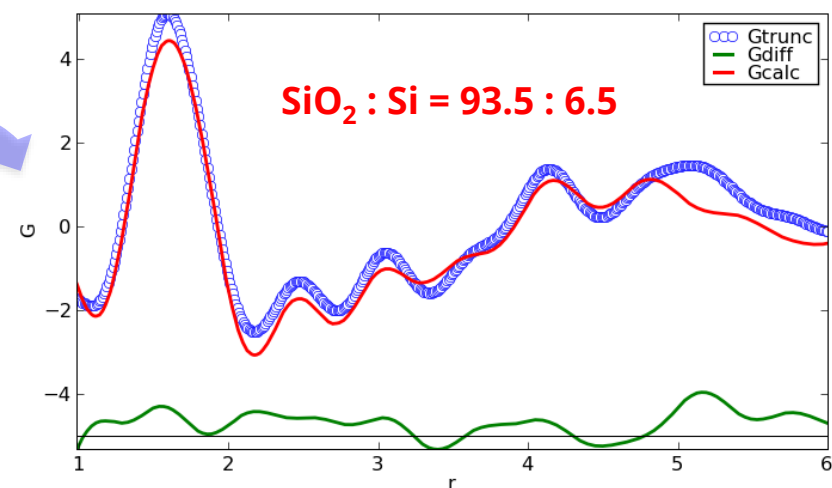


FY21成果概要 (BL8S1)

- GI-PDFを用いて、基板から薄膜を分離せず、薄膜の局所構造評価ができる見込みが得られた



PDF解析：熱酸化膜500nm



<得られる情報>

- 格子定数
- 各元素の位置
- 温度変位因子
- spdiameter (粒子径)
- 各相のwt%

高密度膜には、 SiO_2 結晶由来のSi-O, O-O, Si-Si結合が存在し、熱酸化膜には、 SiO_2 結晶由来の原子間結合とSi結晶由来のSi-Si結合が存在することを確認した

実験目的

- 樹脂材料の形状や測定方法によるPDFプロファイルの検討
：測定材料領域の拡大、測定条件の検討

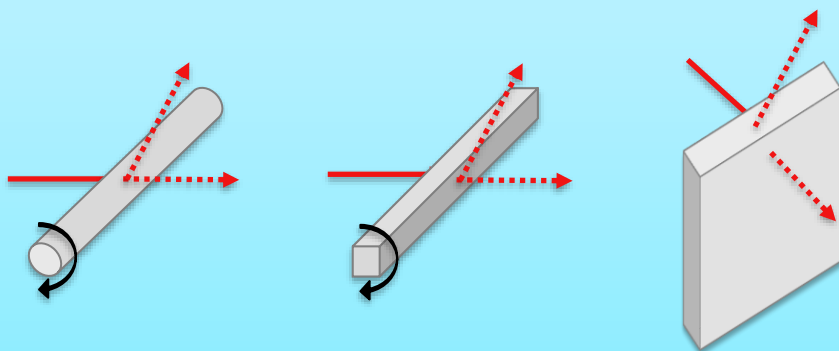
BL5S2 : 透過法

<ポリプロピレン (PP) @角柱>

- 測定時間による統計精度の確認
- 熱処理によるPDFプロファイル変化の確認

<ポリスチレン (PS) @円柱、角柱、板のedge >

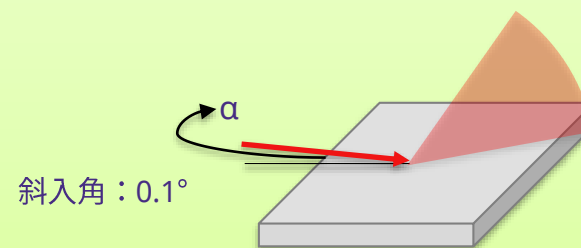
- 形状によるPDFプロファイル差の確認



BL8S1: GI-XRD

<ポリスチレン (PS) @板>

- 表面に敏感であるGI-XRDと透過法との比較
⇒ 表面とバルクの局所構造の差について考察



測定・G(r)変換

◆ 測定

BL5S2@あいちSR (透過法)

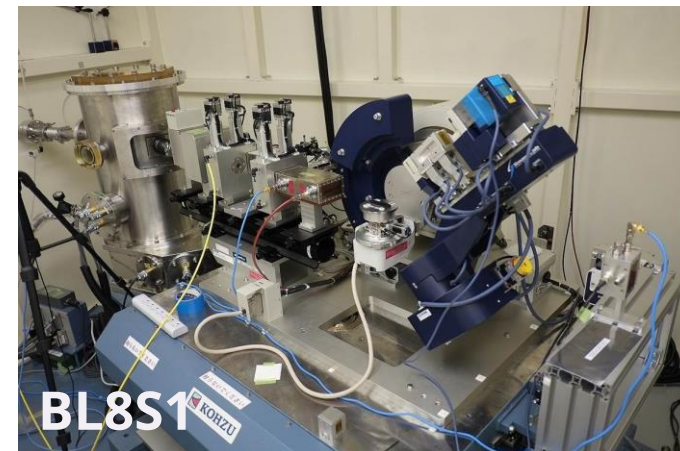
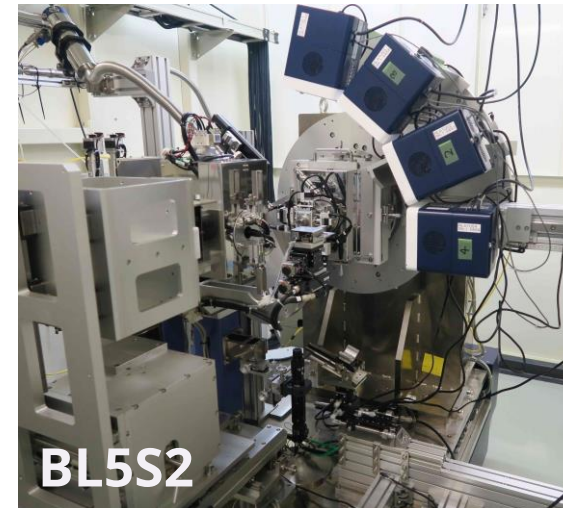
- エネルギー (波数) : 17.7 keV (0.7 Å)
- Q_{\max} : 16.0 Å⁻¹

BL8S1@あいちSR (GI-XRD、 $\theta/2\theta$)

- エネルギー (波数) : 14.37 keV (0.86 Å)
- Q_{\max} : 11.9 Å⁻¹ @GI-XRD

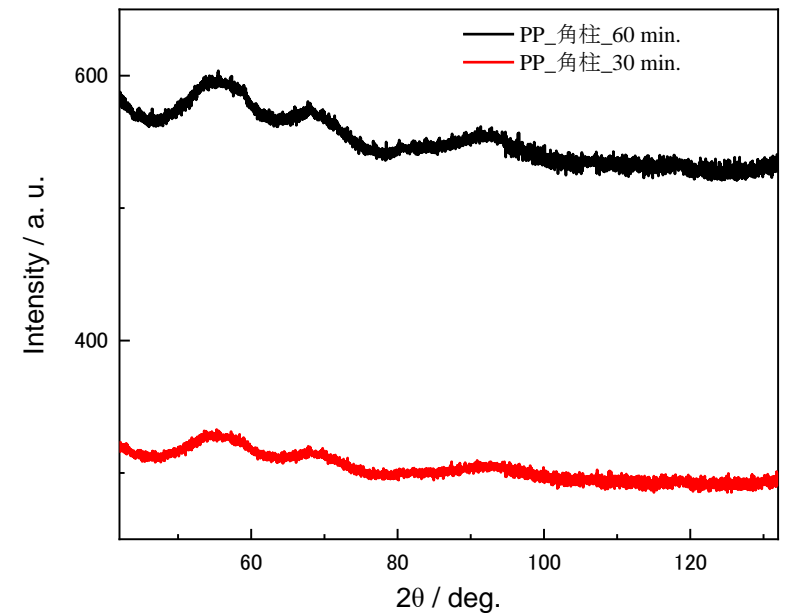
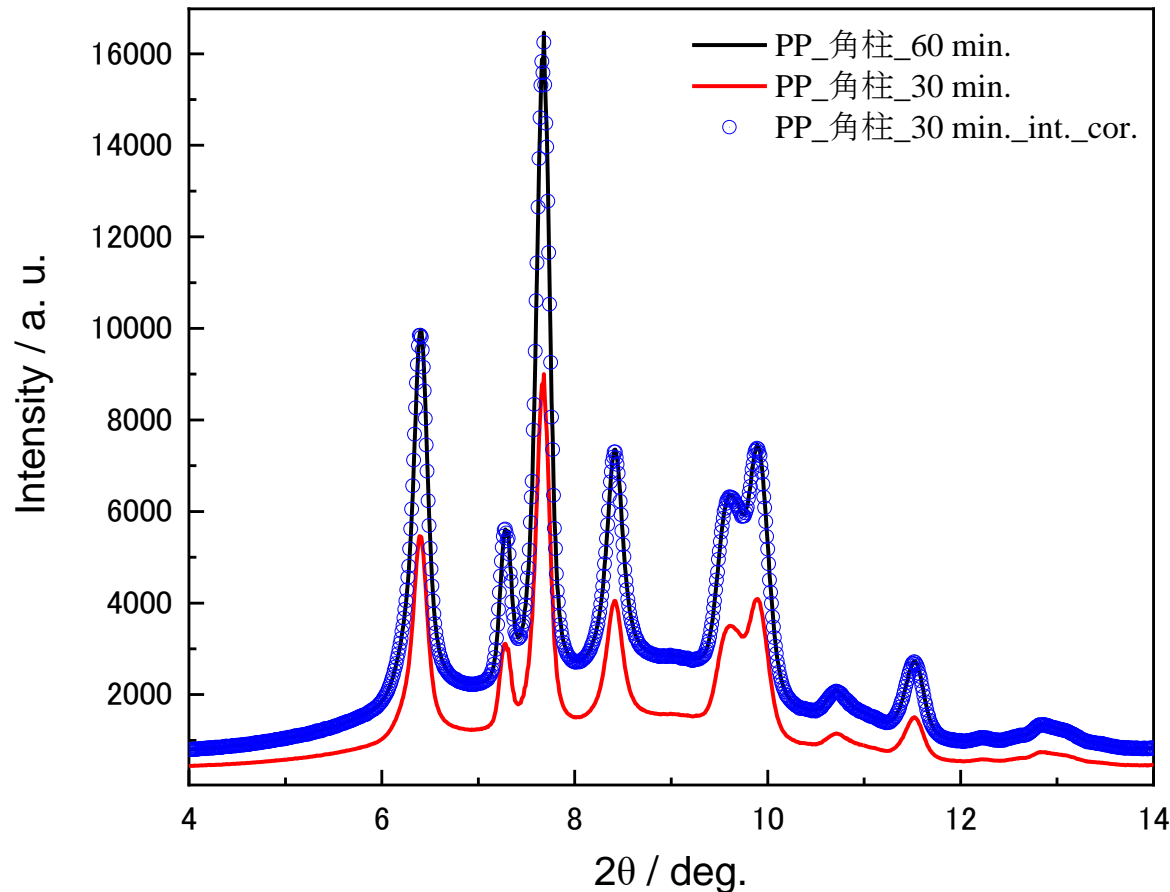
◆ PDF G(r) 変換

G(r) データ：窓関数を利用してフーリエ変換



全散乱データ@PP：測定時間の検討

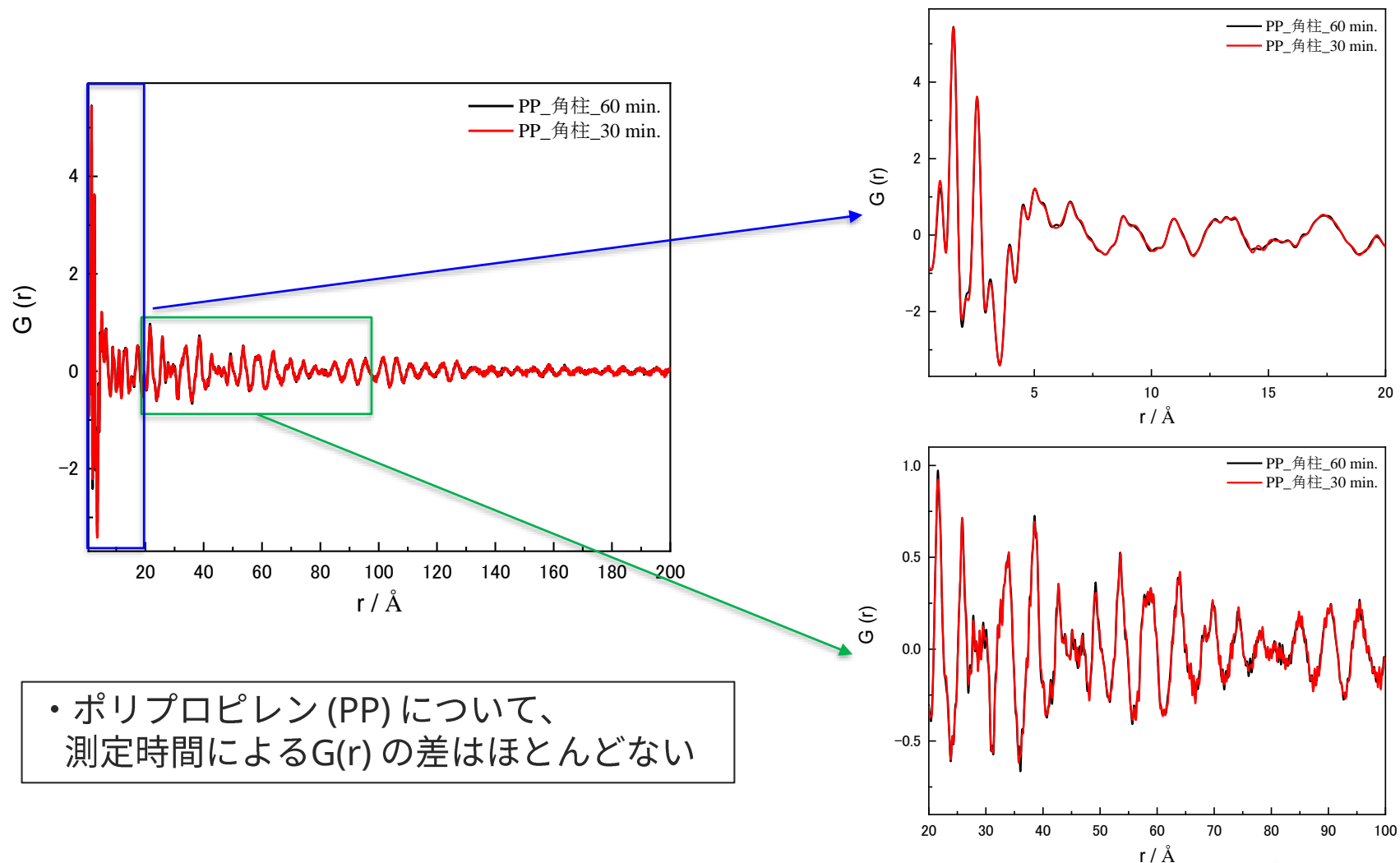
※青丸は30分測定結果を60分測定の最強線に合わせて規格化したデータ



※あいちSRで全散乱測定 (PDF解析) は統計精度を上げるため、1時間測定で実施する
(リートベルト解析をするためのXRD測定時間は15分程度)

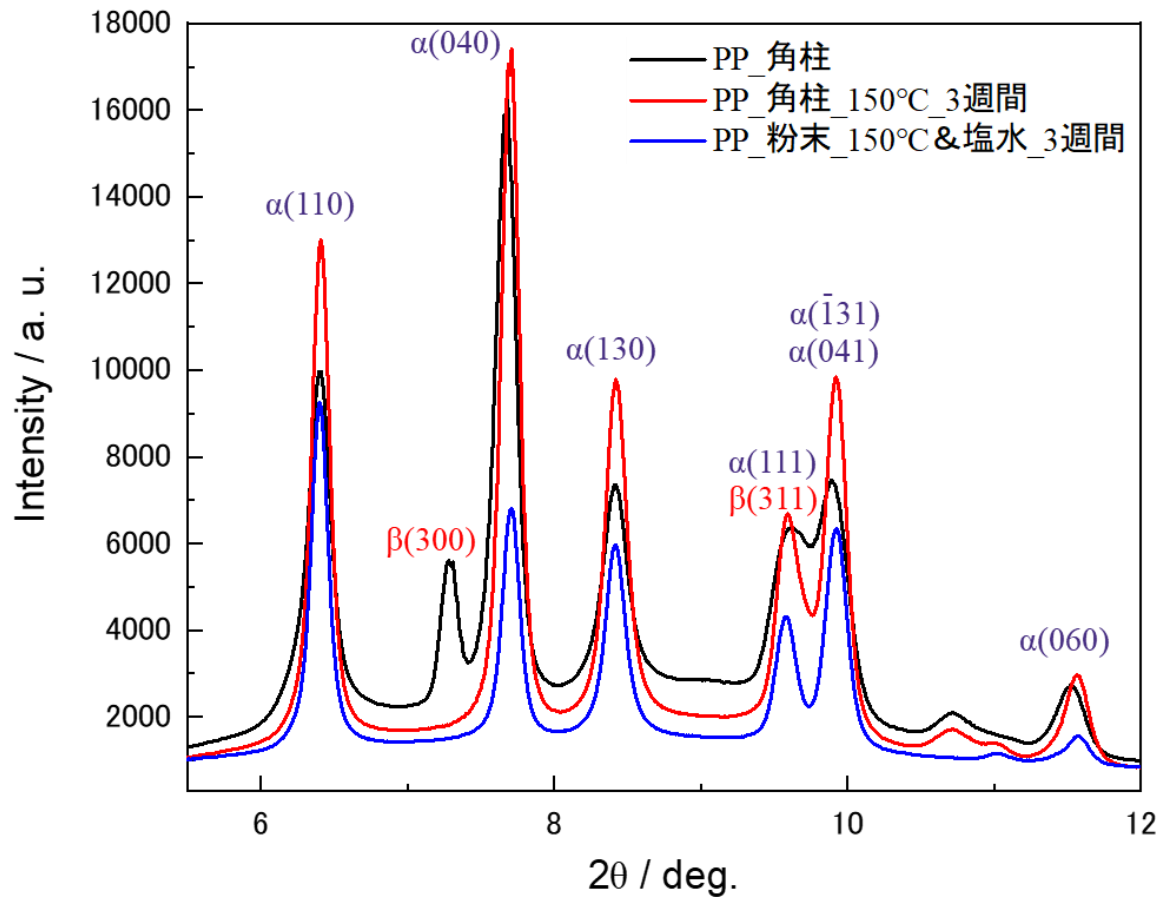
G(r) @PP : 測定時間の検討

- 30分でもPDF解析を行うことができる質のデータが得られた



全散乱データ@PP：塩水・熱処理の影響

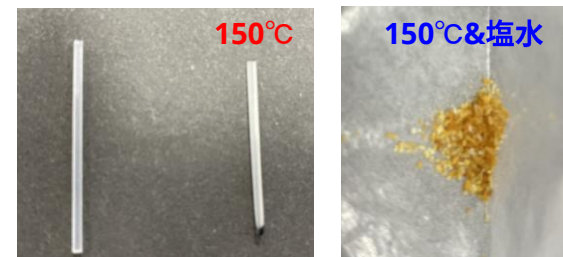
- 塩水有無による構造の差は見られない
⇒ 結晶部の変化は小さい



α : monoclinic

β : hexagonal

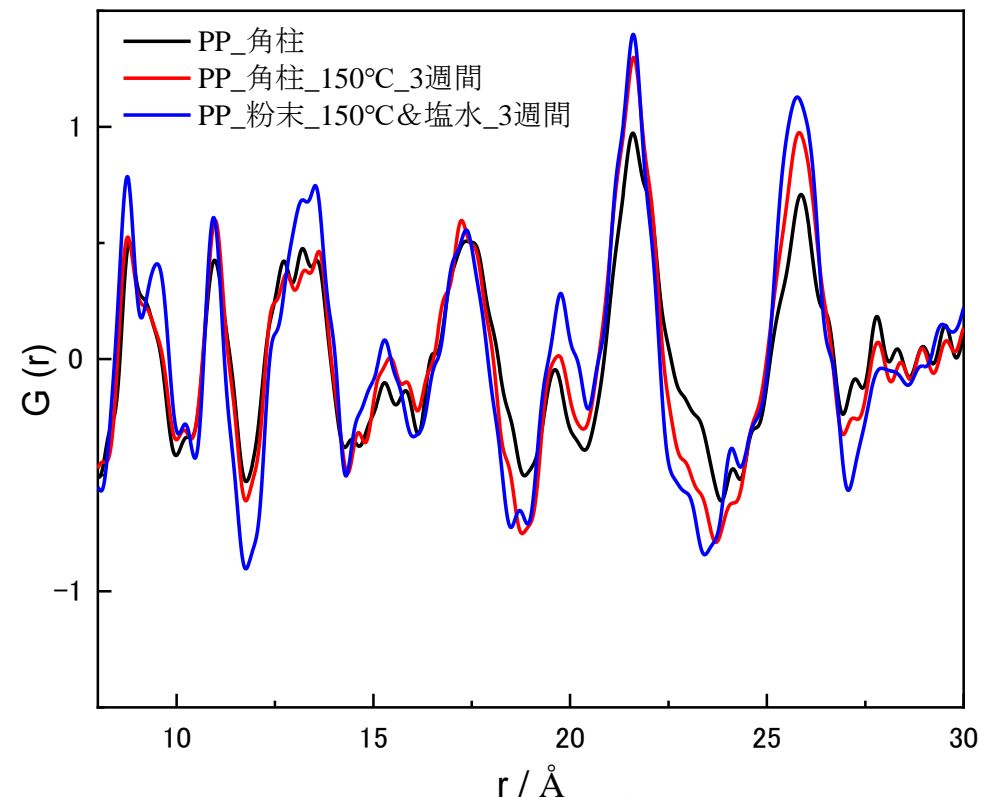
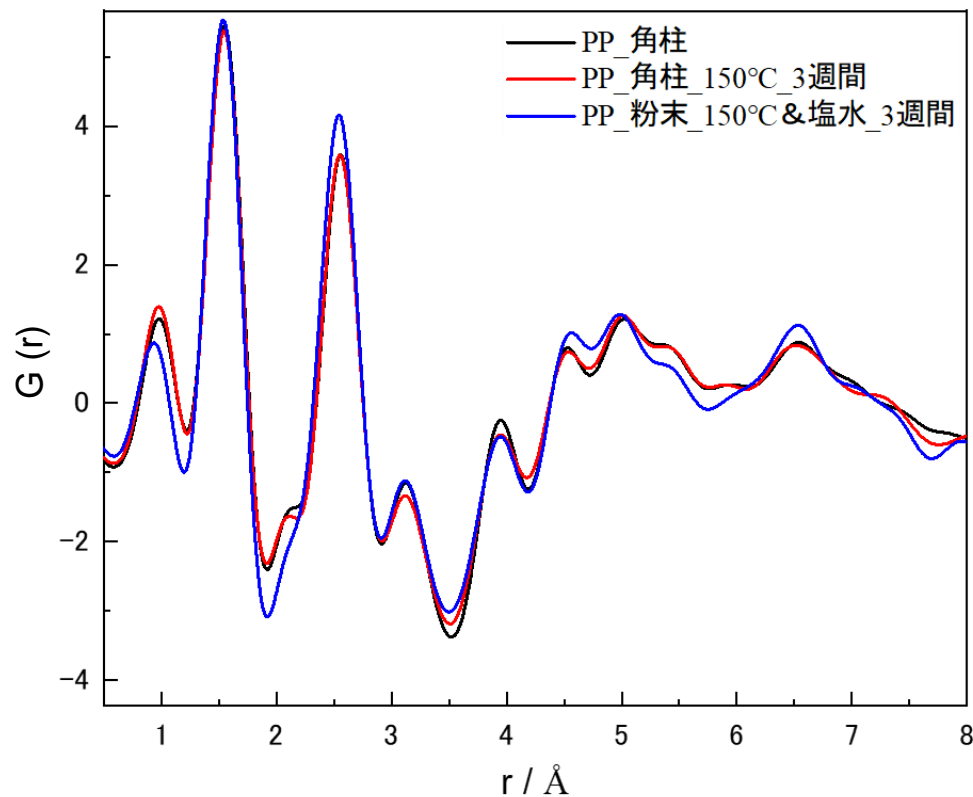
- 熱処理によって、7°付近のβ相由来のピークが消える。
- 塩水・熱処理によって、形態が変わって配向の影響が弱くなった。



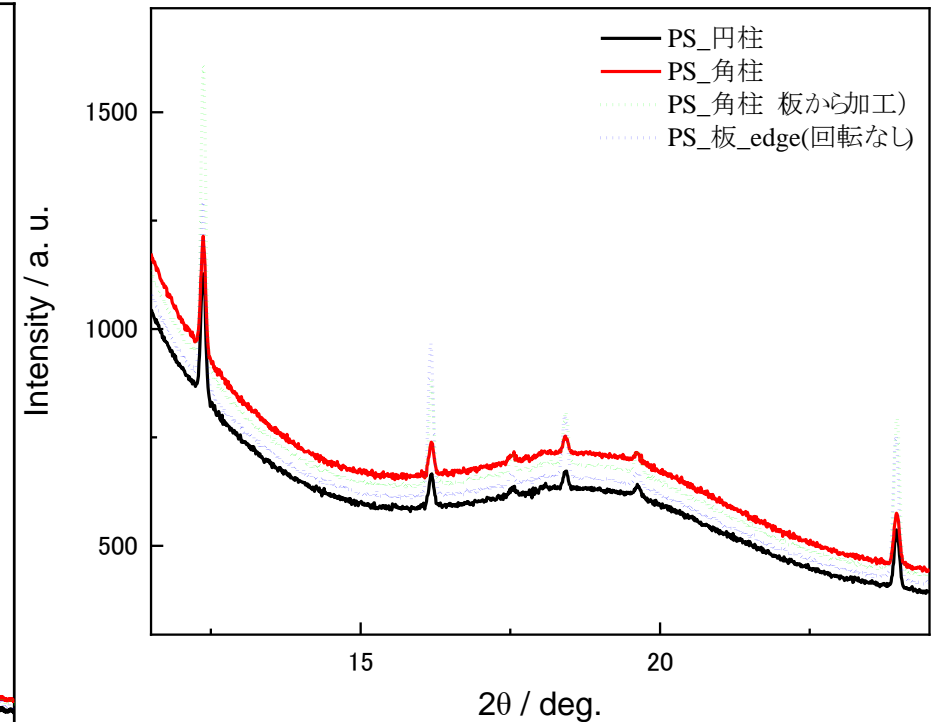
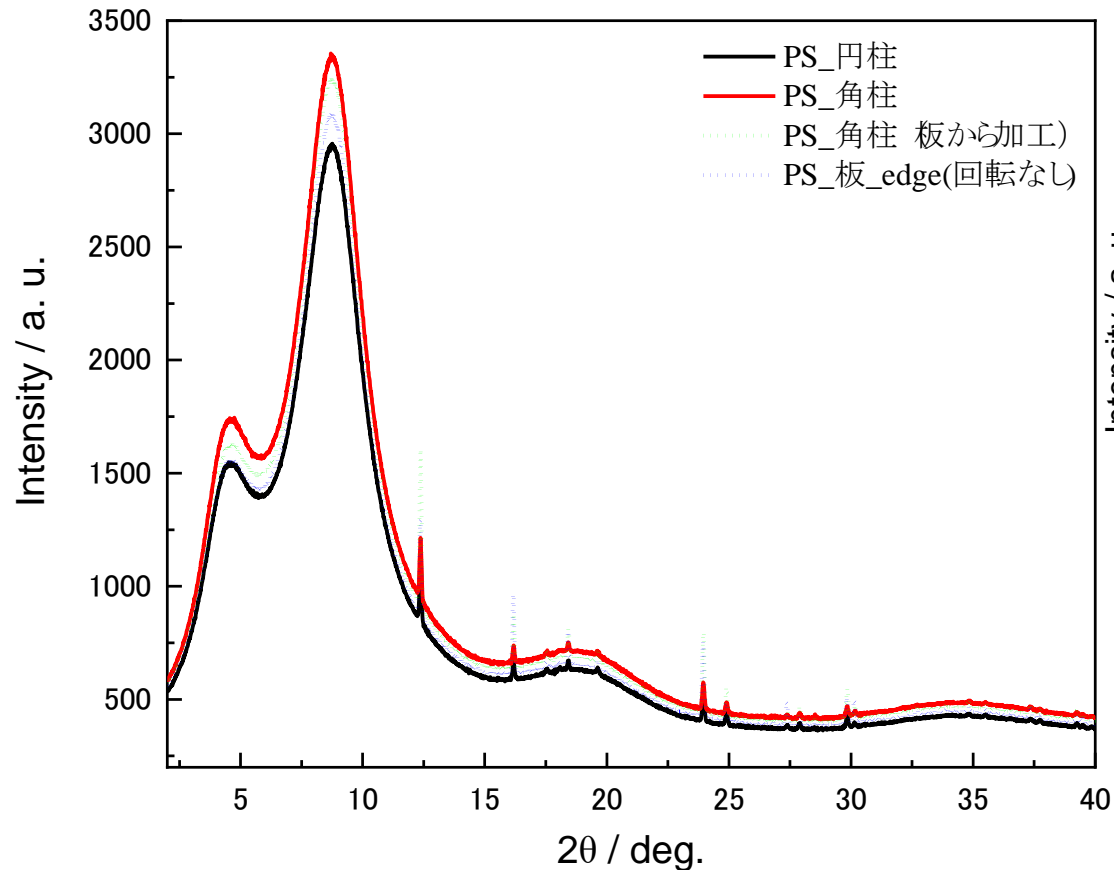
※塩水に浸水したまま熱処理を行った角柱資料は、変質して、粉末で測定を実施

G(r) @PP : 熱処理の影響

- G(r) から、熱処理による短・中距離秩序構造の変化が観測された
特に、塩水有無による局所構造の変化が比較的に大きい
⇒結晶部より、非晶質部の構造変化が大きい可能性がある
- 定量的な論議を行うためには、モデル構築による構造解析が必要



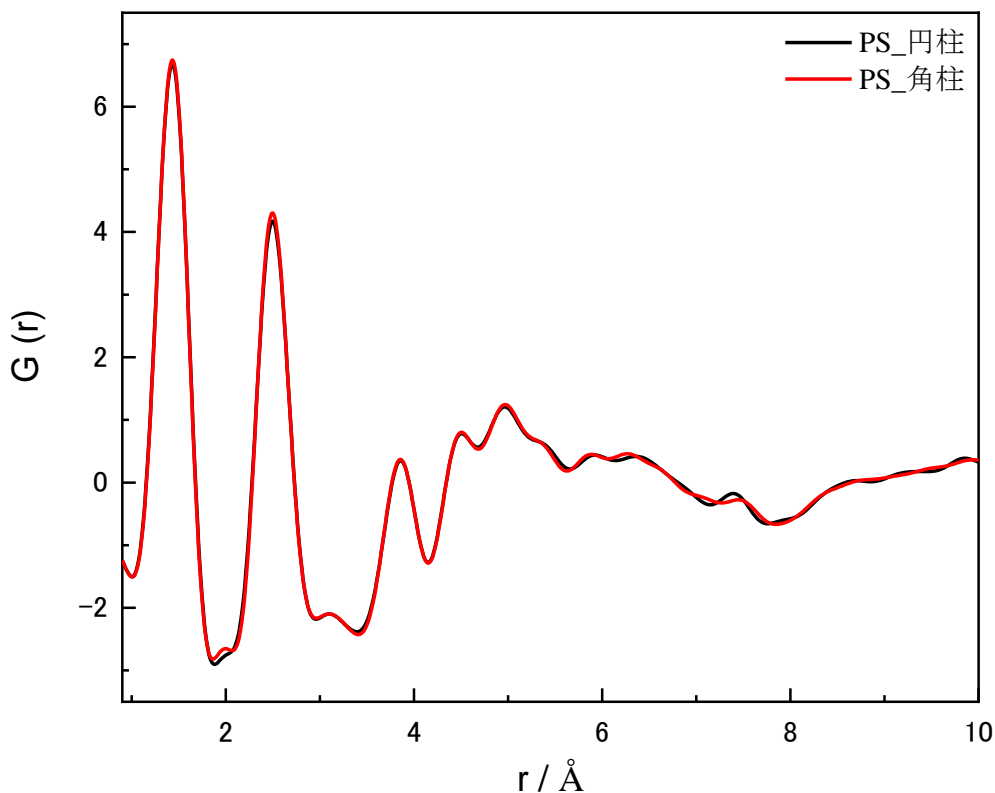
全散乱データ@PS：形状と測定条件の影響



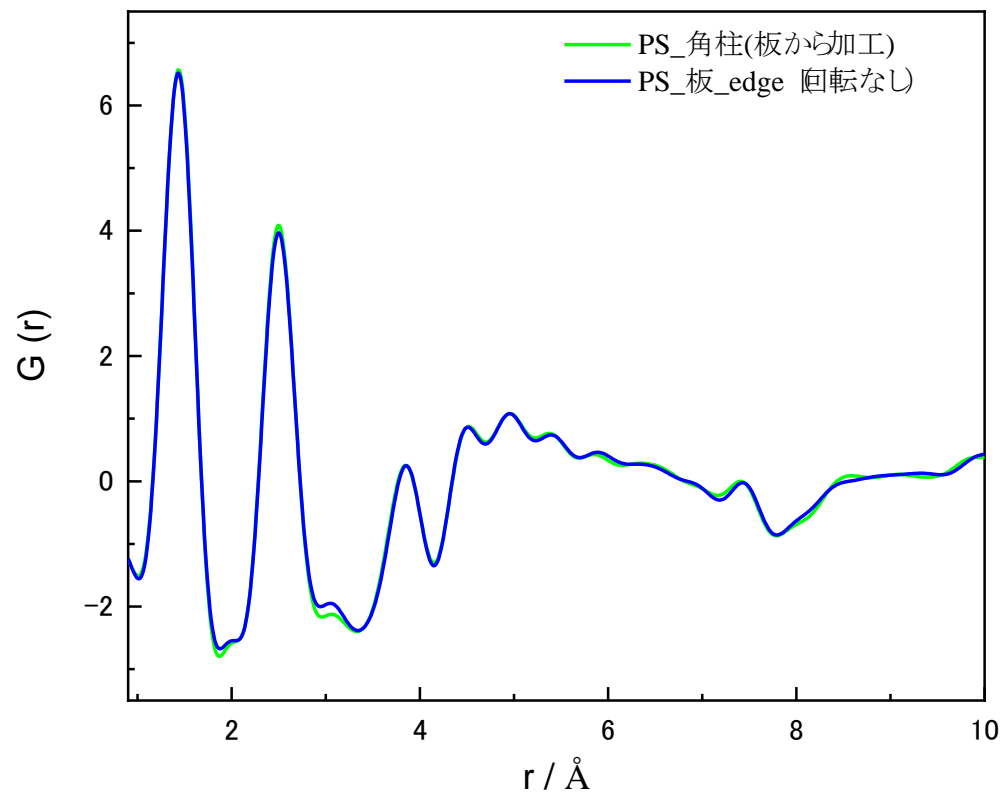
- PSは非晶質相と結晶相が共存する
- 板から加工した角柱と板_edgeについて、ピークの相対強度が異なるのは、回転有無による配向性が生じたと判断

G(r)@PS : 形状と測定条件の影響

■ 均一な系であれば、形状に依存せず評価できることを確認した



• 形状 (円柱、角柱) による、
G(r) の差はほとんどない

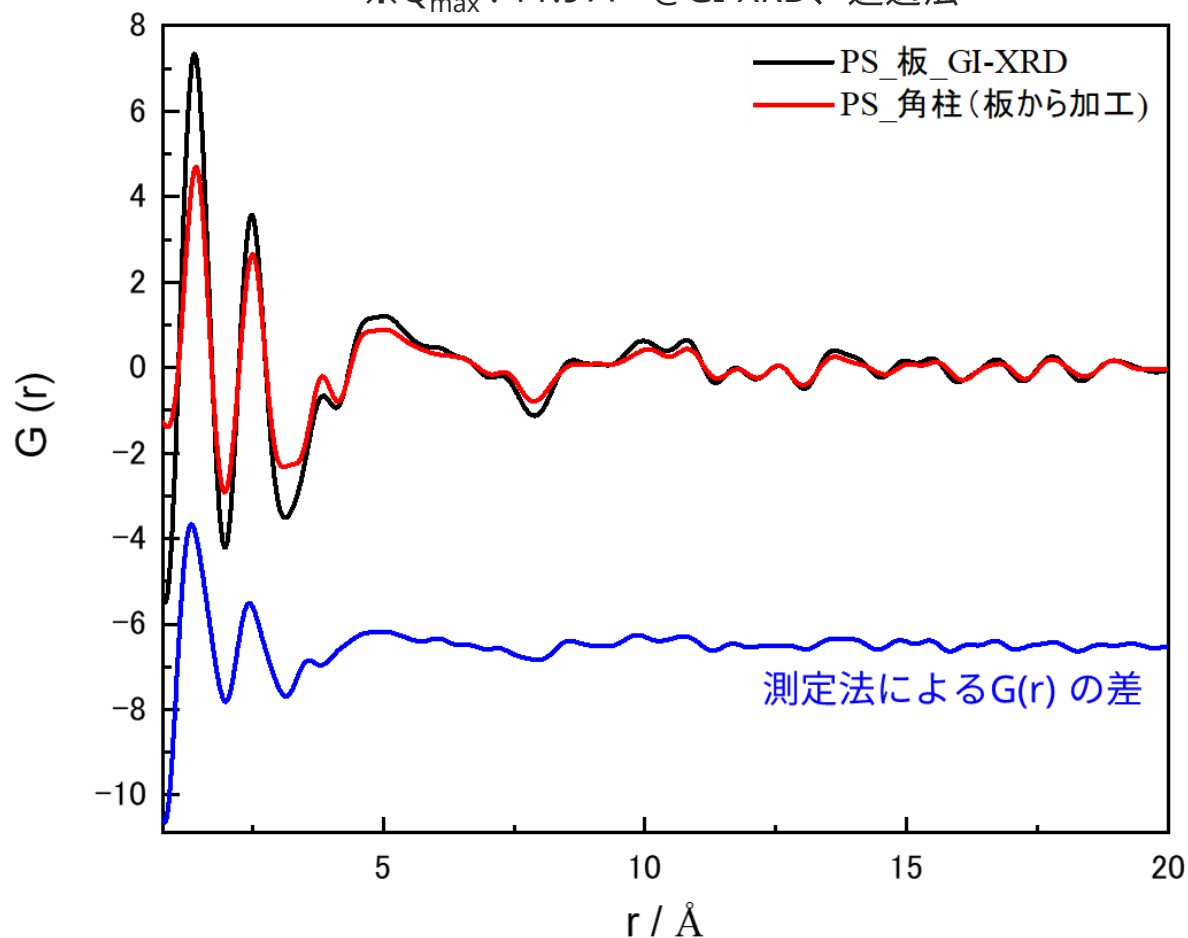


• 測定条件 (回転の有無) による、
G(r) の差はほとんどない

GI-XRD vs. 透過法@PS

- 板のPSは、表面とバルクの局所構造の差があることを示唆する
- 表面の方が、近距離の秩序度 (結晶性) が高い

※ Q_{\max} : 11.9 \AA^{-1} @GI-XRD、透過法



- GI-XRDからのG(r)は、バルクより表面の構造情報が多い
- 測定法によって、 10 \AA 以下の局所構造の差が観測された

まとめ

- 樹脂材料について、多様な形状 (円柱、角柱、板、粉末) と測定法 (条件) による PDFプロファイル ($G(r)$) を検討した

<ポリプロピレン (PP) >

- ・ 30分間の測定でPDF解析ができる十分なデータを収集できたので、測定時間の短縮が期待される
- ・ $G(r)$ から、塩水 & 熱処理によって、結晶部の変化は小さいが、非晶質部の構造変化が大きい事を確認した

<ポリスチレン (PS) >

- ・ 均一な系であれば、形状に依存せず評価できることを確認した
- ・ 透過法とGI-XRDからの $G(r)$ を比較した結果、表面とバルクの局所構造の差が論議できることを確認した

■ 今後の課題

- ・ 多様な樹脂材料の $G(r)$ データベース構築
- ・ モデル構築 (MD, DFT) を用いた局所構造解析 (定量的な解析及び議論)

謝辞

本利用に関してあいちシンクロトロン光センター

コーディネータ

野崎 彰子様、砥綿 眞一様

BL5S2

中西 裕紀様、佐久間 靖博様

BL8S1

山本 健一郎様、酒井 久資様

には大変お世話になりました。
ここに感謝の意を表します。