

粉末X線回折における多次元測定の利用

生天目 由紀子*, 葛巻 貴大*, 白又 勇士*, 長尾 圭悟*

1. はじめに

粉末X線回折測定では、試料の状態や目的に応じて0次元／1次元／2次元の測定モードと光学系を選択する。今から10年ほど前までは、シンチレーションカウンター（以下、SC）による0次元測定が一般的であり、光学系としてはBragg-Brentanoの集中法光学系（以下、BB光学系）、あるいは平行ビーム光学系を組み合わせていた。しかし、半導体検出器の普及により、1次元測定、あるいは2次元測定も選択できるようになり、組み合わせられる光学系の数も年々増加している⁽¹⁾。本稿では、試料が微量成分を含むとき、また試料に粒子や配向の影響があるとき、0次元／1次元／2次元の測定モードや光学系の変更が効果的な例を紹介する。本稿で扱う試料の状態と装置構成を表1にまとめた。なお、測定には最新の粉末X線回折装置SmartLab SEを用いた。

2. 微量成分の検出

粉末X線解析では、回折ピークの角度、強度（もしくは強度比）、そして半値幅や積分幅の情報を利用する。仮に回折ピークの角度と強度の計測が不正確になれば、試料に含まれる結晶相の同定結果や、結晶相の定量値が不正確になる。回折ピークの角度や強度の計測が困難になる例として、微量成分の測定が挙げられる。微量成分は微小ピーク（シグナル）となってベースライン上に観測されるが、一般的にシグナル高さ対ノイズ幅（S/N）比が3以上ないと、ピークの検出が

難しい。つまり、ベースラインのノイズの幅（バックグラウンドベースを基準にした上下の振れ幅）を抑えることが、微量成分の検出にとって重要である。そこで、BB光学系での高速1次元測定と平面多層膜ミラーから得られる発散ビーム光学系（以下、DB光学系）での高速1次元測定の事例について示す。

2.1. 統計変動に対する高速1次元測定の効果

図1にSCで0次元測定した場合の α -Quartzのプロファイルを示した。1つの試料を同じ装置構成で、低速（2°/min）、および高速（20°/min）で測定したとき、高速測定に比べて低速測定のプロファイルのノイズ幅は小さい。このノイズはX線の計数に伴って発生する統計的な変動である⁽²⁾。バックグラウンドが無視できるとき、たとえば、100 countsの計数値に対する標準偏差は $\sqrt{100}$ counts、すなわち10 countsとなり、相対標準偏差は10%にも及ぶ。つまり、1測定点あたりでの計数を増やせば増やすほど、標準偏差が抑えられ、滑らかなデータが得られることになる。つまり短時間で、高強度データを得るために高速1次元検出器が用いることが有効である。

図2には、SCによる0次元測定、および高速1次元測定で得られたTiO₂のプロファイルを示す。この試料にはTiO₂のアナターゼ相に、結晶多形であるルチル相が0.15 mass%含まれている。SCでは検出が困難だったルチル相の微小ピークが高速1次元検出器によって検出された。

X線回折プロファイルは、回折X線が検出された“回折角度”（ 2θ ）と、“強度”からなる。SCは検出面に位置情報を持たないため、0次元測定においては、検出器が載る受光アームの角度がプロファイル上の“回折角度”となる。角度分解能は、受光スリットや、平行スリットアナライザーによって作られる。BB光学系において設定される受光スリット（RS）の幅は、たとえば0.3 mmであり（図3）、このわずかな隙間を通過したX線だけが計数されることになる。測定に時間がかかることが想像できるだろう。

一方、高速1次元検出器には細長い半導体検出素子が多数配置されている。弊社のD/teX Ultra 250の場合、

表1. 本稿で扱う試料の状態と装置構成。

試料	測定次元	光学系
微量成分を含むとき	0次元	集中法光学系（BB）
	1次元	集中法光学系（BB）
	1次元	多層膜ミラーから得られる発散ビーム光学系（DB）
粒子や配向の影響があるとき	1次元	集中法光学系（BB）
	2次元	平行ビーム光学系（PB）-2Dスリット

*株式会社リガク 応用技術センター

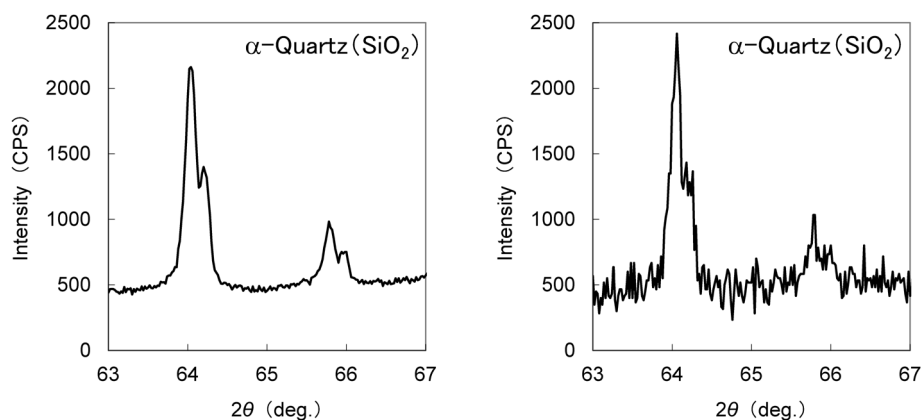


図1. 走査速度2°/min (左) および20°/min (右) で測定した α -Quartzのプロファイル.

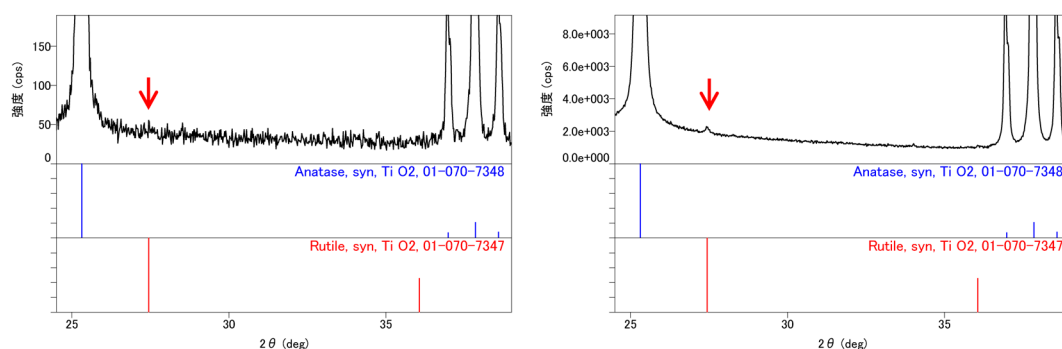


図2. 0次元測定 (左), および1次元測定 (右) で得られた TiO_2 のプロファイル.
(X線出力: 40 kV-50 mA, 走査速度: 1°/min)

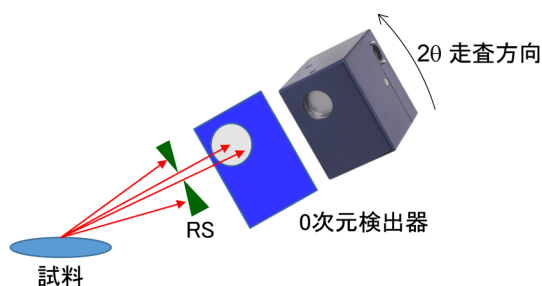


図3. 0次元検出器による測定.

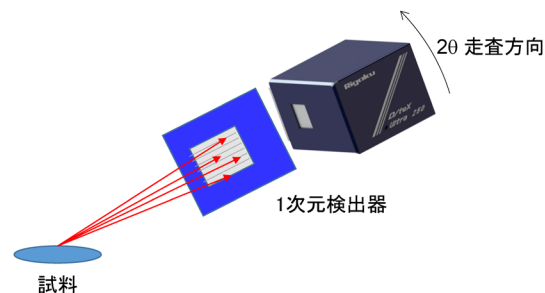


図4. 1次元検出器による測定.

検出面は20 mm×0.075 mmの素子256本で構成される。検出面の 2θ 方向に位置情報があり (図4), 1次元測定では各々の素子が計数したX線の強度を積算して出力する。積算された強度が特定の回折角度での“強度”として出力されるため, 0次元測定と比較して100倍以上の強度が得られる。

2.2. 微量成分の検出に対するDB光学系の効果

高速1次元検出器を用いて計数を増やすだけでは, 微小ピークを検出できない場合がある。X線回折測定では特性X線と呼ばれる, 波長が一樣なX線を使用する。しかし, BB光学系の入射X線には特性X線以外に, 連続X線と呼ばれる様々な波長のX線が連続的な分布を持って混在している。この連続X線が試料に吸収され, 蛍光X線が発せられると, プロファイルの

ベースラインが高くなり, ノイズ幅も大きくなる。DB光学系では, X線発生装置と試料の間に平面多層膜ミラーを配置する (図5)。このミラーにより, 入射X線に含まれていた連続X線が取り除かれ, 特性X線だけに単色化されるので, 蛍光X線の発生が抑制される。結果としてベースラインの上昇が抑えられ, ノイズ幅も小さくなる。

図6には, BB光学系, およびDB光学系で測定したCuと Cu_2O 混合物のプロファイルと, 標準的な回折パターンとの比較を示した。試料にCu元素が含まれるとき, 発生する蛍光X線は $\text{CuK}\alpha$ 線であるため, 受光モノクロメーターでも除去することができない。そのため, BB光学系ではバックグラウンドが上昇し, ベースラインのノイズ幅も大きくなり, Cu_2O の微小ピー

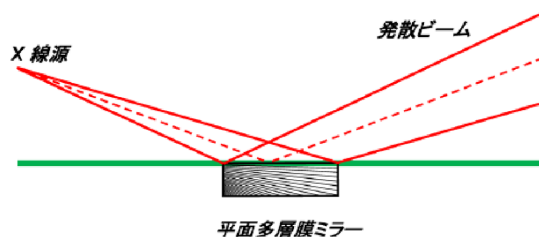


図5. 平面多層膜ミラーから得られる発散ビーム。

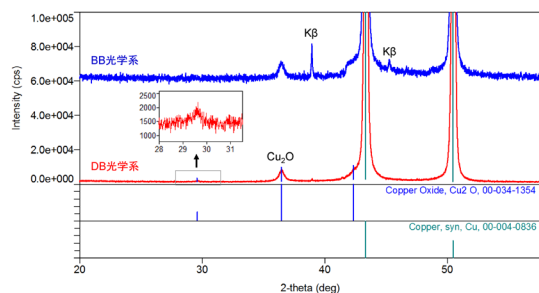


図6. BB光学系、およびDB光学系で測定したCuとCu₂O混合物のプロファイル。

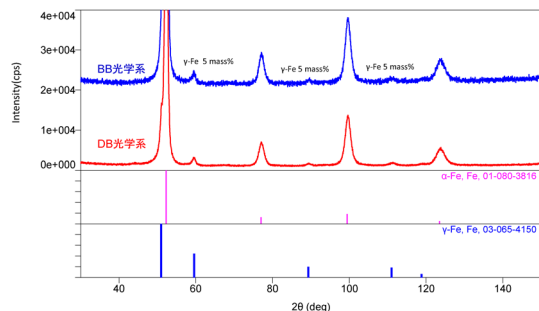


図7. BB光学系、およびDB光学系で測定したα'-Fe相とγ-Fe相の混合物のプロファイル。

クがノイズに埋もれてしまう。一方、DB光学系ではベースラインのノイズ幅が抑えられ、微小ピークの形状が確認できる。

図7には、BB光学系、およびDB光学系で測定したα'-Fe（マルテンサイト）相とγ-Fe（オーステナイト）相の混合物のプロファイルと、標準的なパターンとの比較を示した。残留オーステナイト定量では、ベースラインノイズの改善、解析に使用するピーク本数の確保、そしてX線の侵入深さを考慮して、特性X線としてCoKα線を選択する場合がある。DB法光学系ではベースラインの上昇やピークのノイズ幅が抑えられ、5 mass%のオーステナイト相のピークをBB光学系より明瞭に検出できた。

3. プロファイルへの結晶状態の影響

粉末X線回折測定では、試料に含まれる結晶子が微細であり、かつ結晶子の方向が不均一（ランダム）であることを前提としている。しかし、実際には粉碎できない試料や、劈開性や加工条件により結晶子の方向が揃った（選択配向した）試料も扱う。このような試

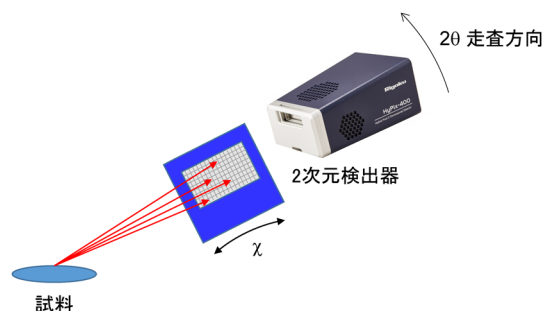


図8. 2次元検出器による測定。

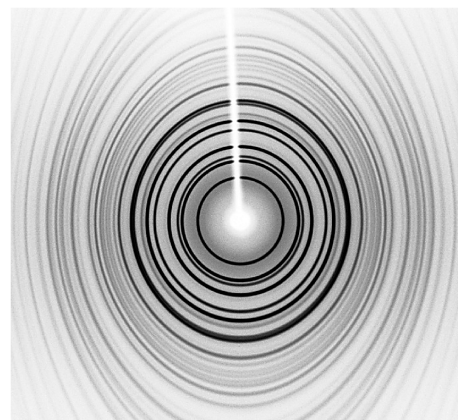


図9. α-Al₂O₃の2次元回折像（R-Axis RAPID IIによる測定）。

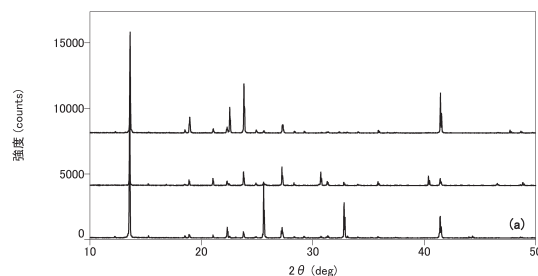


図10. タウリンの詰め替え測定で得られた1次元プロファイル。（強度方向にオフセットをかけている）

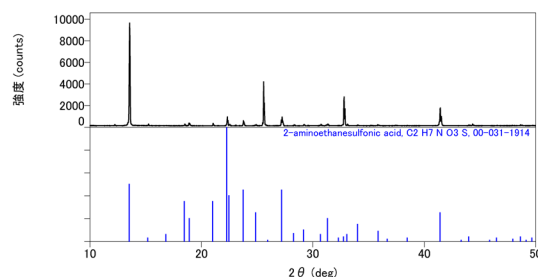


図11. 図10(a)のタウリンのプロファイルと標準的な回折パターンとの比較。

料に対して0次元測定、あるいは1次元測定では、結晶相の同定でさえ難しい場合がある。この場合、2次元測定が有効になる。

2次元測定で用いられる検出器には正方形の半導体検出素子が多数配置されている。弊社のHyPix-400の場合、検出面は0.1 mm×0.1 mmの素子、約37,000個

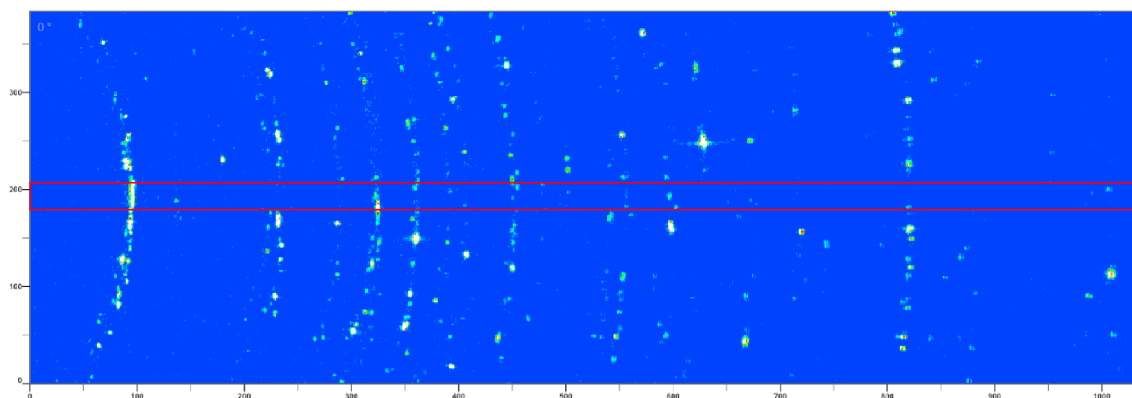


図 12. 図 10(a) のタウリンの2次元回折像.

で構成される。検出面には 2θ 、およびその直行方向である χ 方向（データ上の β 方向）に対する位置情報があり（図 8）、回折 X 線を 2 次元回折像としてとらえることができる。

結晶子が微細であり、かつ結晶子の方向が不均一（ランダム）であるとき、2 次元回折像は濃淡のない環状になる（図 9）。ところが、粒子が粗大になると、2 次元回折像はスポット状になる。また、結晶子が微細であっても、結晶子の配向が生じていれば、2 次元回折像は弧状になる。結晶子の状態を視覚的にとらえることができるという点が 2 次元測定の大きな特徴である。2 次元測定に必要なポイント状の X 線ビームを得るためには、専用の集光素子⁽³⁾やコリメーターを用いる場合がある。SmartLab SE では 2D スリットを用いることで、より簡便に 2 次元測定を行うことが可能となった。ここでは、粗大粒子状の試料、および選択配向した試料に対する 2 次元測定の効果を示したい。

3.1. 粗大粒子状の試料の 2 次元測定

図 10 には、粒子状のタウリンを詰め替え、BB 光学系で 1 次元測定したプロファイルを示した。得られた回折ピークの強度比には再現性がなく、試料のサンプリング次第でピークの強度比が変動していることがわかる。粒子が大きく、かつ少量であるときに、この問題は顕著になる。図 11 に示したタウリンの標準的な回折パターンとの比較からは、結晶相同定さえ難しいことがわかる。

図 12 には、図 10(a) のタウリンを 2D スリットで 2 次元測定した画像を示した。粗大粒子によるスポット状の 2 次元回折像が確認できる。さらに、図 12 の 2 次元回折像上に 1 次元測定での測定範囲を赤枠で示した。1 次元測定の場合、 $2\theta=20^\circ$ で計測できるデバイリングは、全周 $\beta=360^\circ$ のうち、わずか $\beta=3.8^\circ$ 分である（D/teX Ultra 250, $R=300$ mm の場合）。このため、ピークの強度は粗大粒子の影響を受けやすい。一方、2 次元検出器は 1 次元検出器より β 方向の幅が広い。また、試料-検出器間の長さを変えることもできるので、

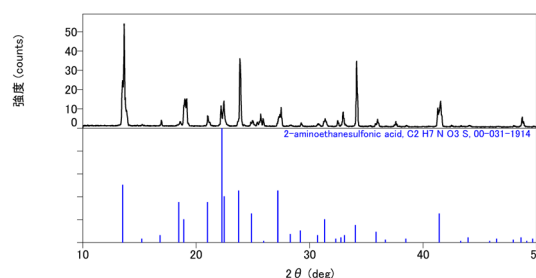


図 13. 図 12 の 1 次元変換プロファイルと標準的な回折パターンとの比較.

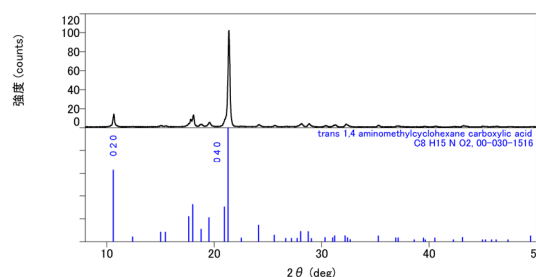


図 14. トラネキサム酸の 1 次元プロファイルと標準的な回折パターンとの比較.

$2\theta=20^\circ$ で計測できるデバイリングは、 $\beta=14.6^\circ$ 分まで広がる（HyPix-400, $R=150$ mm の場合）。図 13 には図 12 の 2 次元回折像を変換した 1 次元プロファイルと、標準的な回折パターンとの比較を示した。変換後の 1 次元プロファイルでは、標準的な回折パターンとの一致度が向上した。以上のように 2 次元測定を利用することで、ピーク強度が変動する原因を視覚的に理解できる。また、2 次元検出器により回折 X 線の検出範囲を広げることで、粗大粒子からなる試料の相同定が容易になることが期待できる。

3.2. 選択配向した試料の 2 次元測定

図 14 には、針状結晶であるトラネキサム酸の 1 次元プロファイルと標準的な回折パターンとの比較を示した。標準的な角度にピークは得られているが、ピークの強度比が一致していない。図 15 には、この試料の 2 次元回折像を示した。[001] 系列の回折像が弧状になっており、結晶が選択配向していることが確認でき

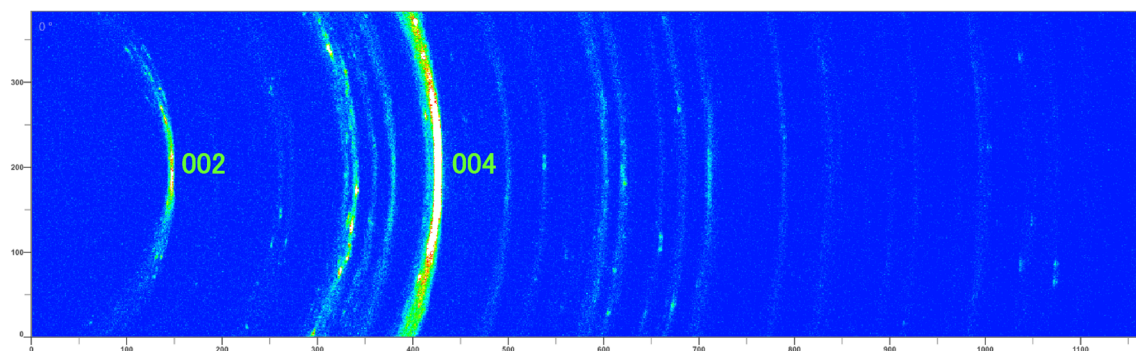


図15. トラネキサム酸の2次元回折像.

る. 2次元測定を利用することで, 標準パターンのピーク強度が再現しない原因を視覚的に理解できる例である.

4. まとめ

多次元測定ができる検出器 (HyPixシリーズ) と, 平面層膜ミラーを搭載したCBOユニット (CBO- α) や2Dスリットといった新しい光学素子の登場により, 装置構成を簡便に切り替えることができるようになった. これにより, 測定者は試料の状態や目的に応じて

最適な測定次元と光学系を選択できる. 本稿では, 微量成分の検出には, BB法, およびDB法による高速1次元測定, 粗大粒子や選択配向した結晶子には簡易2次元測定が有効な例を紹介した.

参考文献

- (1) 刑部 剛: リガクジャーナル, **47** (2016), No. 2, 7-11.
- (2) 中井 泉, 泉 富士夫: 粉末X線回折の実際, 第2版, 朝倉書店, (2009).
- (3) リガクジャーナル, **38** (2007), No. 2, 27.