

粉末X線回折法 基礎講座

第1回 シリーズ概要

長尾 圭悟*

1. はじめに

2000年代後半までは、汎用的な粉末X線回折装置で使用する検出器は、シンチレーションカウンタのみであった。その後、X線回折装置を構成する要素技術は目覚ましく進化し、1次元検出器、次に2次元検出器が登場、また、超薄膜の積層技術を利用した多層膜ミラーなどの新しい光学素子も次々に登場している。解析ソフトウェアの機能的も著しく向上した。例えば、結晶子サイズや格子定数を算出するにしても、全パターンフィッティング⁽¹⁾やFP (Fundamental Parameter) 法⁽²⁾の適用、結晶子サイズ分布や結晶子の異方性⁽³⁾の考慮など、新しいアルゴリズムやパラメーターを組み込んだプログラムが簡便に利用できるようになった。

1次元測定・2次元測定（後述）ではシンチレーションカウンタでの測定条件とは異なる部分があり、質の高いデータを得るための最適な測定条件を考える上で注意する点が変わってきている。集中法を用いた0次元検出器での測定のみが記載された参考文献を読んでも、質の高いデータを取得するためのノウハウが記載されていることは少なく、また、最近の装置構成や解析評価項目に対しては適用できなくなっている場合がある。そこで、この粉末基礎講座シリーズでは多結晶粉末・バルク試料を対象とし、数回にわたり、X線回折の測定・解析の基礎とノウハウを最新のアプリケーションを交えて解説していく。

この回では粉末X線回折法の原理と装置、何が評価できるかなどの概要を解説する。

2. 粉末X線回折法で粉末・バルク試料の何が分かるか

2.1. Braggの回折条件

回折とは別の「反射」⁽⁴⁾という現象があり、試料表面が鏡面状態である平滑な試料に対し、特に低角でX線が入射した場合に、この反射の強度は高くなる。入射角度が大きくなると指数関数的に反射強度は減衰する。しかし、鏡面状態ではない粉末試料でも図1のように第1層の電子と第2層の電子で反射したX線の光

路差 ($2d \sin \theta$) が使用しているX線波長の整数倍になると強め合い、特定の方向でのみX線が観測される。これがX線の回折で、X線の回折する方向は、式(1)に示すBraggの回折条件で規定される。ここで、 d は格子面間隔、 θ は入射角、 λ はX線波長である。入射したX線と回折したX線の波長が同じであるという点に着目されたい。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \cdots \cdots (1) \quad (n \text{ は整数})$$

2.2. X線回折法の特徴

X線回折法は試料中の結晶構造情報を得る手法である。ダイヤモンドとグラファイト (C)、また、酸化チタン (TiO_2) であるルチルとアナターゼなどは、化学式は同一であっても結晶構造が異なるので、X線回折プロファイルから両者を見分けることができる。また、鉄の錆が観測されている箇所があり、その部分の錆が何であるか知りたいという要望は昔からある。X線回折法を用いることにより、ヘマタイト (Fe_2O_3)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ゲイサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$)、レピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$) などの酸化鉄、水酸化鉄の同定、つまり錆の化合物を特定できる。

他のX線回折法の長所を下記に示す。

- ・非破壊分析であり、測定後に別の分析に利用可能
- ・大気中で測定可能であり、試料調製が簡便
- ・照射幅は ϕ 数十 μm から十数mm四方であるため、得られた結果は試料の照射領域の平均情報であると言える

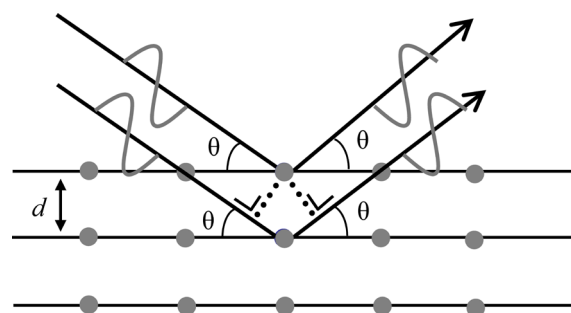


図1. Braggの回折条件。

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

表 1. 粉末 X 線回折装置での評価項目.

評価法名	何が分かるか
定性分析	回折パターンとデータベースを照合して、化合物を同定する.
定量分析	試料中に含有している化合物の含有率を求める.
結晶化度解析	結晶成分と非晶質成分の比率を求める.
結晶子サイズ解析 (格子歪を含む)	結晶子サイズ (粒子を構成する単結晶) のサイズを求める. 結晶子サイズと併せて、結晶が歪んでいる程度 (格子歪) を求める.
結晶構造解析 (リートベルト解析)	モデルとなる初期構造を用いて、格子定数、原子位置や占有率、温度因子を精密化し、試料の結晶構造を評価する.
その場分析	試料の温度、湿度、雰囲気、負荷状態、充放電状態などを変化させ、その場で X 線回折プロファイルを取得し、上記の評価を行う.
粒径・空孔径解析 ⁽⁷⁾	小角領域の散乱プロファイルから、試料中の粒子もしくは空孔のサイズとその分布を解析する. 非晶質でも評価可能.
配向 (集合組織) 解析 ^{(8), (9)}	配向している試料に対して X 線の入射方向を変化させ、回折が強く観測される位置から、その配向の方位と強さを解析する.
残留応力解析 ^{(10), (11)}	試料に対する X 線の入射方向を変化させ、圧縮もしくは引張りに起因する格子面間隔 d の変化によるピークシフトから、試料中の残留応力値を解析する.
PDF 解析 ⁽¹²⁾	回折プロファイルから二体分布関数 (Pair Distribution Function) のプロファイルを作成し、原子間距離や配位数を評価する. 非晶質でも評価可能.

2.3. 粉末 X 線回折装置での評価項目

定性分析以外にも様々な評価を行うことができる. 表 1 に粉末 X 線回折法での評価項目一覧を示す. 粒径・空孔径解析の項目を除けば、強度を取得するための試料と X 線の相互作用の現象は全て「回折」である (粒径・空孔径解析では散乱現象⁽⁵⁾が基になる). X 線回折では、格子定数、結晶子サイズ、残留応力、結晶中の原子位置・占有率⁽⁶⁾などにより、ピークの幅や位置、強度比が変化する. この点が X 線回折法で様々な評価が行える理由である.

3. X 線回折装置

3.1. X 線回折装置の構成

X 線回折計は大きく分けて 3 つのパートからなり、図 2 のように X 線発生部 (入射側)、試料部、検出部 (受光側) で構成される. 近年のゴニオメータの形式は試料水平ゴニオメータが主流で、試料は常に水平であるために粉末試料の脱落やバルク試料の保持について、あまり気にする必要がない. 液体・ゲル試料や、加圧成型が難しい粗大粒を有する粉末試料などには特に有用である. 試料部の中央にあるステージは取り外しが可能で、目的に応じて、“アタッチメント”と呼ばれる機能を付加するパーツを載せ替えて様々な評価を行うことが可能である.

3.2. 入射側光学系

実験室系 X 線回折装置の X 線発生源には、封入式管球と回転対陰極があり、両者では X 線の発生出力が異

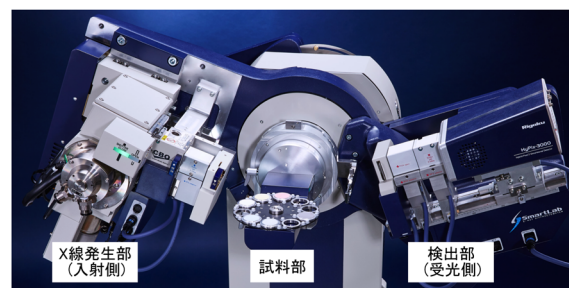


図 2. X 線回折装置.

なる. 一般的に回転対陰極のほうが 5~7 倍、高い強度が得られる.

高い強度が得られたほうが、微小ピークの検出に有利である. 目指すピーク強度 (counts) に対して、より速い走査速度を用いることができるため、測定時間を短縮できる.

SmartLab の場合、X 線発生部の下流側 (右側) には多層膜ミラーがあり、目的に応じて様々なタイプのミラーを搭載可能である. このミラーのユニットを CBO (Cross Beam Optics) と呼んでいる⁽¹³⁾. 2020 年現在、CBO (平行ビーム)、CBO- α (発散ビーム)、CBO-E (集光ビーム) があり、Cr 波長 (平行)、Co, Cu 波長 (平行、発散、集光)、Mo 波長 (平行、集光)、Ag 波長 (集光) に対応している. CBO ラインナップの違いを図 3 に示す. 通常、平行ミラーは試料表面で回折した X 線を検出する反射法と、試料を透過した回折 X 線を検出する透過法の両方が可能である. また、発散ミラーは反射

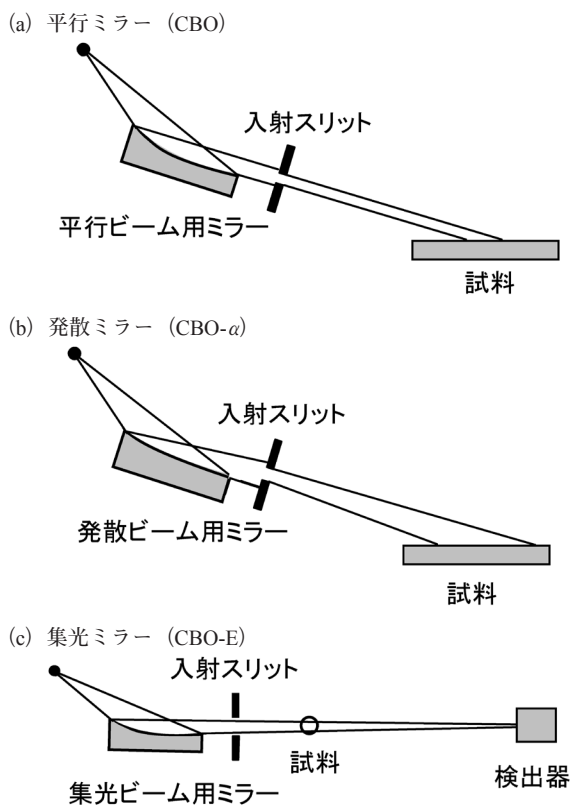


図3. SmartLab用ミラーの種類.

法, 集光ミラーは透過法で使用される.

測定目的に応じて, 適切な波長や光学素子を使い分けることにより, 質の高いデータを取得することが可能になる.

3.3. 検出器と測定次元

X線回折での測定には, 0次元, 1次元, 2次元測定の3種類がある. 測定次元の違いを図4に示す. 0次元測定では, 検出器に 2θ 位置の情報がなく, X線が検出面の中心に入っても, 端部に入っても強度の情報が得られない. 従い, 分解能を得るためには検出器の前にスリットが必要になる (通常は0.15 mmもしくは0.3 mm). 1次元検出器の各素子は細長いストリップ状であり, ストリップの長手が 2θ 方向に垂直となるように並んでいる. 1次元スキャンでは, ある 2θ 位置の強度を, 搭載されている素子が代わる代わる測定する. 2θ 位置の情報を有しているため検出器の前で受光スリットを絞る必要がない. 受光スリット幅の差異が強度差に繋がるため, 0次元測定に比べて, 数十倍高い強度が得られる⁽¹⁴⁾. また, 1次元スキャンで得られたプロファイルは分解能 (ピーク幅) も良好で, 1素子の走査方向のサイズが100 μm であれば0次元測定での受光スリット0.1 mm相当の分解能が得られる. 現在では粉末試料の測定において, この1次元スキャンが事実上, 標準になっている. 2次元測定では, 1

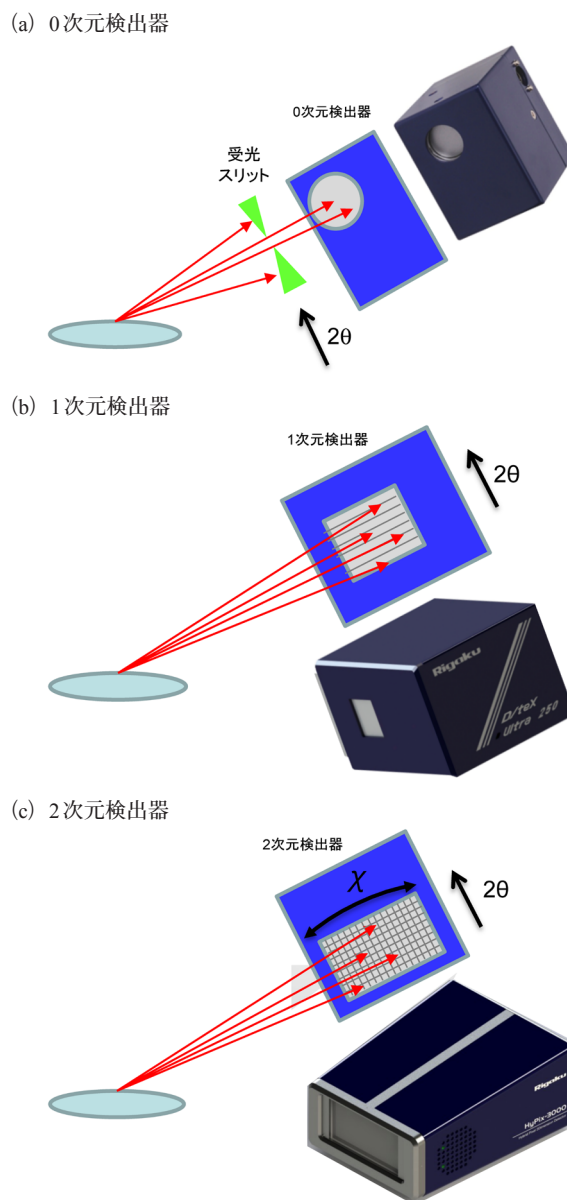


図4. 検出器と測定次元の種類.

素子が100 μm 程度のピクセルが縦横に整列している検出器を用い, 測定に使用する検出エリアが0次元, 1次元検出器よりも広い. これにより, 広い範囲のデバイ環を直接観測することができ, 配向や粗大粒など試料の状態の把握が容易になる⁽¹⁴⁾. 試料と検出器の距離が近いことにより, 空気によるX線の減衰を抑え, 高い強度が得られる.

3.4. 制御・解析ソフトウェア

現在, 販売されている統合X線解析ソフトウェア SmartLab Studio II⁽¹⁵⁾は測定プラグインと, データ取得後に使用する解析プラグイン (各ソフトをプラグインと呼んでいる) の両方を有する「統合」ソフトウェアである. 従って, 解析する時に新たな解析ソフトウェアを立ち上げる必要もなく, 測定プラグインから

(1) 分析目的の選択

パッケージ選択ウィザード - 分析目的

分析目的を選択してください。

- ☒ 粉末・バルク・フィルム試料の定性分析・構造評価
- ☐ 多結晶薄膜試料の定性分析
- ☐ 微小領域の測定
- ☐ 薄膜試料の膜厚・膜構造評価
- ☐ 薄膜およびバルク単結晶試料の結晶性評価
- ☐ バルクおよび薄膜試料の配向評価
- ☐ ナノ材料の粒径・空隙・長周期構造評価
- ☐ バルク試料の残留応力評価
- ☐ 歪調測定

(2) 試料種類の選択

粉末試料の定性分析 - 試料の種類

試料の種類を選択してください。

- ☐ 表面が平坦で、X線が透過しない試料（粉末試料板に充填した粉末試料、平板状試料など）
- ☒ 表面に凹凸のある、X線が透過しない試料（凹凸のあるバルク、ゲル状試料など）
- ☐ X線が透過する試料（フィルム、キャピラリーに充填した粉末など）

(3) 提示された光学系

粉末試料の定性分析

汎用(PB)パッケージアクティビティを選択します。

分析目的
粉末・バルク・フィルム試料の定性分析・構造評価

試料の種類
表面に凹凸のある、X線が透過しない試料（凹凸のあるバルク、ゲル状試料など）

パッケージアクティビティを読み込むには、完了ボタンをクリックしてください。

図 5. SmartLab Studio II ウィザード画面。

解析プラグインへのデータの受け渡しもスムーズである。

上述のように新しい光学素子・検出器が次々に登場し、設定できる構成が多岐にわたっている。SmartLab Studio II ではウィザード機能があり、評価の目的を選択し、ウィザード形式で設問に答えていくだけで、光学パーツの組み合わせの中で最適な光学系を提示する機能がある（図 5）。

SmartLab では各素子に ID 情報を有するフォトリフレクタが付いており、これを読み取ることによって装置に何の素子が付いているのかを把握できる。この機能を利用して、光学系調整や実際の測定を実行する際に既に条件が組まれていれば、間違った素子が付いていたとしても交換を促すメッセージが表示されるようになっている（図 6）。

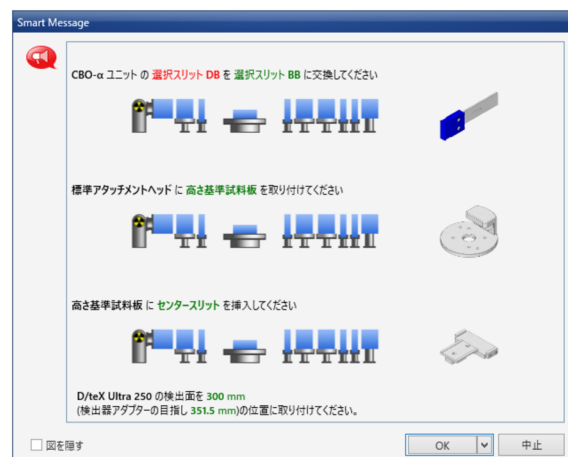


図 6. 光学系調整時のメッセージ。

4. X線回折計でよく測定される粉末・バルク材料と適用される評価項目

X線回折計で評価される材料は多岐に渡るが、筆者の経験に基づいて、よく測定される粉末・バルク試料とその試料に対してよく行われる評価項目を表 2 にまとめた。当然ではあるが、各材料の特性やパフォーマンスに影響を与える項目がよく評価される。表中の「定性」には、単なる回折パターンの確認を含む。また、「定量」の項目は結晶成分の定量を指しており、非晶質成分の定量は「結晶化度」の項目に含まれる。「構造情報」は初期構造モデルを使用しない d 値の算出を指す。

どの材料でも、品質管理向けの測定でなければ、まずは回折パターンの確認を行う。複数の結晶相が存在していれば定量分析が可能であるが、正しい定量値を与えるには粉末状が望ましい。バルク状の試料でも X 線が侵入する深さ内で各結晶相が均一に分布していれば正しい定量分析は可能であるが、層構造になっていると X 線の吸収の影響で表層側にある結晶相ほど定量値が高く算出される点に留意されたい。バルク材料では配向（集合組織）解析や残留応力に着目する場合が多い。

5. おわりに

以上、粉末 X 線回折法の原理、装置、評価できる項目について述べた。第 2 回以降の粉末基礎講座では、質の高いデータを取得するための測定条件、表 1 に挙げた、定性分析、定量分析、結晶化度解析、結晶子サイズ解析、結晶構造解析、その場分析、粒径・空隙解析について解析原理と測定条件、さらにノウハウや注意点などを、アプリケーションを交えて紹介していく予定である。

表2. X線回折計でよく測定される粉末・バルク材料と適用される評価項目.

測定試料	定性	定量	結晶化度	結晶子サイズ	構造情報	精密結晶構造解析	その場分析	粒径・空孔径解析	配向(組織)評価	残留応力	PDF解析
医薬品	○	○	○	△	—	○	○	—	△	—	△
インク材料	○	△	—	—	—	—	—	○	—	—	—
液晶	○	—	—	—	○	—	○	—	○	—	—
紙・パルプ	○	○	△	—	—	—	—	—	—	—	—
環境粉塵	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
金属錯体	○	—	—	△	○	○	○	△	—	—	—
軽金属材料	○	△	—	—	—	—	○	—	○	○	—
鉱物	○	○	△	—	△	○	△	—	—	—	—
触媒材料	○	—	—	○	—	○	○	○	—	—	○
食品	○	△	○	—	△	—	○	○	○	—	—
磁性材料	○	—	—	○	—	○	△	△	○	○	—
スラグ	○	○	△	—	—	—	—	—	—	—	—
切削工具	○	—	—	—	—	△	△	—	○	○	—
セメント	○	○	○	—	—	○	△	—	—	—	—
セラミックス	○	○	△	△	—	○	○	—	△	○	○
繊維	○	—	○	△	△	—	△	○	○	—	—
鉄鋼材料	○	○	—	○	—	○	△	—	○	○	—
電池正極材	○	△	—	△	—	○	○	—	—	—	○
電池負極材	○	—	—	○	—	○	○	○	—	—	○
ナノ粒子	○	—	—	○	—	—	△	○	—	—	○
ポリマー	○	—	○	△	△	—	△	○	○	—	—
メッキ膜	○	—	—	○	—	—	—	—	○	○	—
誘電体	○	○	○	△	—	○	○	○	△	○	△
油脂	○	—	○	△	△	—	○	—	△	—	—

○よく評価する

△時々評価する

—殆ど評価しない

参考文献

- (1) 第5版 実験化学講座11 回折, 丸善 (2006) 4章.
- (2) R. W. Cheary and A. Coelho: *J. Appl. Cryst.*, **25** (1992), 109–121.
- (3) リガクジャーナル, **42** (2011), No. 2, 13–17.
- (4) 桜井健次, X線反射率法入門, 講談社サイエンスフィク, (2009).
- (5) 日本結晶学会誌, **41**, (1999), 213–226.
- (6) 中井 泉, 泉 富士夫: 粉末X線解析の実際, 第2版, 朝倉書店.
- (7) リガクジャーナル, **35** (2004), No. 2, 37–42.
- (8) リガクジャーナル, **41** (2010), No. 2, 1–8.
- (9) リガクジャーナル, **50** (2019), No. 1, 9–15.
- (10) 田中啓介・鈴木賢治・秋庭義明: 残留応力のX線評価, 養賢堂, (2006).
- (11) リガクジャーナル, **45** (2014), No. 1, 1–8.
- (12) リガクジャーナル, **50** (2019), No. 1, 1–8.
- (13) リガクジャーナル, **47** (2016), No. 2, 7–11.
- (14) リガクジャーナル, **48** (2017), No. 2, 19–23.
- (15) リガクジャーナル, **46** (2015), No. 1, 23–24.