

粉末X線回折法 基礎講座

第3回 質の高いデータを取得するための試料調製およびスキャン条件

大森 雅志*

1. はじめに

粉末X線回折法 基礎講座第2回では、質の高いデータを取得するための「装置構成の選択」に関して述べた⁽¹⁾。第3回では、「試料調製」および「スキャン条件」に着目する。

「試料調製」時に考慮すべき事柄として「試料ホルダーの選択」、「試料の粒径による影響」、「試料の凹凸および偏心による影響」が挙げられる。

粉末X線回折法による粉末試料の測定では、一般的にガラス試料ホルダーに試料を充填するが、試料の性質・組成・形状に応じて最適な試料ホルダーが異なる。最適な試料ホルダーを選択することにより、角度分解能が良く、バックグラウンドの低いプロファイルが得られる。また、配向の影響を抑制できる等のメリットも得られる。

試料調製として試料の粉碎が挙げられる。試料の粉碎度合いによるプロファイルの違いや、粉碎ができない試料の測定方法に関して述べる。最後に、試料調製が失敗している場合として、試料の凹凸や偏心がある場合のプロファイルに関して述べる。

「スキャン条件」に関する事柄として「スキャン範囲」、「ステップ」、「スキャンスピード」の3種類が挙げられる。デフォルトのスキャン条件で測定している場合が多く見受けられるが、短い時間で目的とする結果を得るためには、試料の種類に応じて、最適なスキャン条件を設定する必要がある。

本稿では、ノウハウや注意点を交えながら、「試料調製」、「スキャン条件」に関して説明する。

2. 試料調製

2.1. 試料ホルダーの選択

粉末試料を測定する試料ホルダーとして深さ0.5 mmのガラス試料ホルダー（図1(a)）がよく用い

られる。しかし、試料の種類によっては適切な試料ホルダーを選択しないと、試料ホルダー由来の回折ピークの発生や正しいピーク強度比が得られず、誤った定性結果や定量結果が導き出される場合がある。正しい解析結果を得るためには、測定する試料の元素種、形状、性質に応じて試料ホルダーを使い分ける必要がある。以下では、深さ0.5 mmのガラス試料ホルダーの選択が適していない場合を述べる。また、2.1節で紹介する試料ホルダーの写真を図1にまとめた。

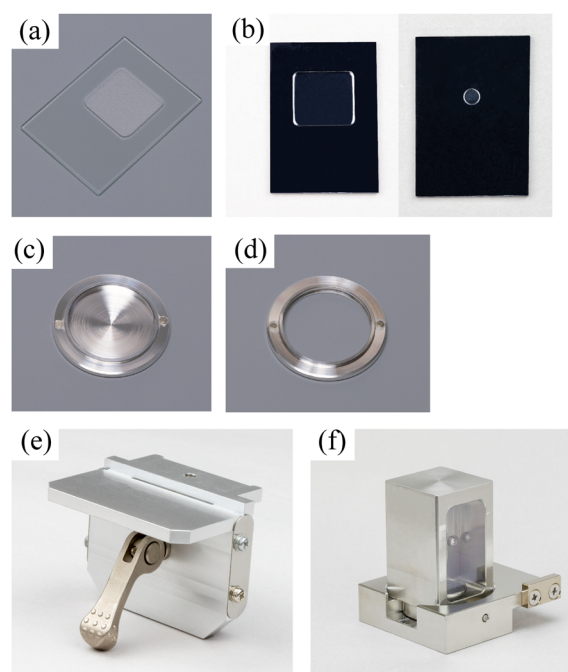


図1. 試料ホルダーの写真。

- (a) ガラス試料ホルダー、(b) 無反射試料ホルダー、
(c) Al試料ホルダー底あり、(d) Al試料ホルダー底なし、
(e) Z軸機構付きブロック試料ホルダー、
(f) 気密試料ホルダー

*株式会社リガク 応用技術センター

(a) 吸収係数が小さい試料を測定する場合

軽元素のみで構成される、吸収が少ない試料に対しては、X線の侵入深さ（有効厚）を考慮する必要がある。有効厚は試料の組成により異なり、有機物や炭素粉末等の軽元素を用いた場合に大きくなる。入射X線が1%の強度まで減衰されるための試料厚を表1に示す。

表1. 入射X線が1%の強度まで減衰されるための試料厚（バルク試料の場合）（波長：CuK α ）⁽²⁾。

元素種	C	Al	Fe
有効厚 (mm)	4.54	0.34	0.019

試料を透過する光路長が表1に示した値よりも大きい場合、試料ホルダー由来の回折線が検出される場合がある。また、粉末試料の場合、充填密度がバルク材料と比較して低くなる。そのため、X線が試料を透過しやすく、試料ホルダー由来の回折線が検出されやすい。

ガラス試料ホルダーに吸収係数が小さい試料を充填し、測定した場合、試料を突き抜けて $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ にガラス由来のブロードなピークが検出される。そのため、試料ホルダー由来の回折線が検出されないようにするためには、無反射試料ホルダー（図1(b)）やAl試料ホルダー底あり（図1(c)）を使用する必要がある。ただし、図2に示すように、Al試料ホルダー底ありを使用した場合、アルミニウム由来の回折線が $2\theta = 38.2^\circ$ （深さ0.2 mmの場合）に検出されるので、高角度側まで測定する場合は注意が必要である。

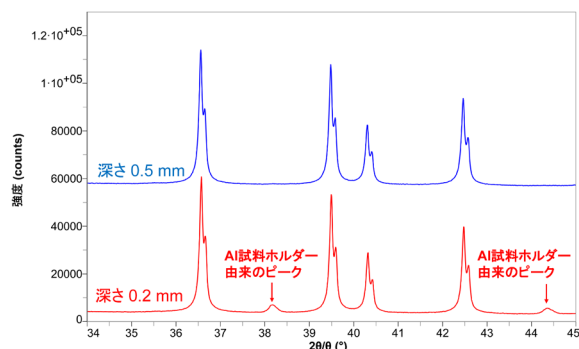


図2. Al試料ホルダー由来の回折線が検出される例。（波長：CuK α ，試料：SiO₂粉末）

また、試料の深いところで回折するため、吸収によるピークシフトや半値幅の増大がみられる。そのため、吸収が小さい試料を深い試料ホルダーで測定するのは適さない。潜り込み量を減らす方法として、深さ0.2 mmの浅い試料ホルダーを使用する方法がある。図3に深さの異なる試料ホルダーを用いて測定したカーボン粉末のプロファイルを示す。深さ0.2 mmの試料ホルダーを用いた場合、深い試料ホルダーを用いた場合と比較して、ピーク形状がより対称で半値幅が小さくなっていることが分かる。

面間隔や結晶子サイズを正確に求める方法として、内部標準相を使用して幅補正をする方法がある。特に、カーボン試料の場合は日本工業規格（JIS R7651）が存在し、内部標準相としてシリコン粉末を用いる手法が一般的に用いられている^{(3),(4)}。

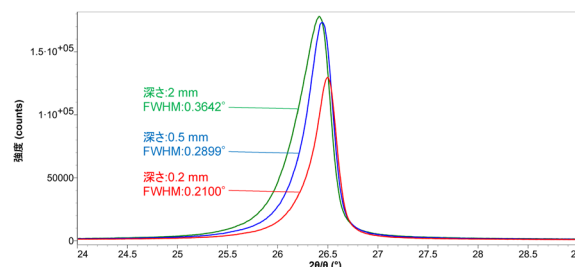


図3. 吸収係数が小さい試料を深さの異なる試料ホルダーを用いて測定したプロファイル。（波長：CuK α ，試料：カーボン粉末）

(b) 配向や粗大粒の影響が大きい場合

キャピラリーやフィルムを用いた透過法による測定を利用する。ガラス試料ホルダーと比較して、試料成型時の押し圧が少なく、配向の影響を受けにくい。また、回転させることで配向および粗大粒の影響を低減できる。

透過法で高い回折強度を得るためには、X線が試料により十分に回折され、かつ、透過可能な試料が好ましい。具体的には、X線の透過率が1/3程度になるように試料を充填する。一方、試料の偏心誤差を小さくすることにより、角度分解能が向上する。キャピラリーの場合は径を細くする、回転時の芯振れを抑える必要がある。また、フィルムを用いた透過法による測定の場合は試料の充填量を少なくし、厚みを薄くする必要がある。

図4にキャピラリー径の違いによるプロファイルの違いを示す。角度分解能に関しては、キャピラリー径が太くなるにつれて半値幅が増加する。一方、回折強度に関しては、キャピラリー径が0.5 mmの場合に最も高くなった。これは、キャピラリー径が0.3 mm、0.5 mm、1 mmの場合に、透過率はそれぞれ49%、35%、8%であり、0.5 mmの場合に最も1/3に近いことが理由と考えられる。

図5に示すように、フィルムを用いた透過法による測定の場合、高角度側の回折強度が減少し、角度分解能も低下する。これは、回折角が大きくなると、試料を透過するX線の光路長が長くなることが原因である。そのため、 $2\theta = 40^\circ$ 以上の高角度側の測定には適さない。

反射法における配向抑制の手法として、Al試料ホルダー底なし（図1(d)）を使用した試料充填が挙げられる。Al試料ホルダー底なしは背面から試料を充填するバックプレス方式により試料が充填され、試料

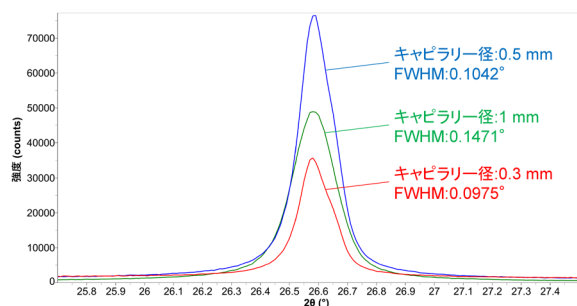


図 4. キャピラリー径の違いによるプロファイルの違い。
(波長: $\text{CuK}\alpha$, 試料: SiO_2 粉末)

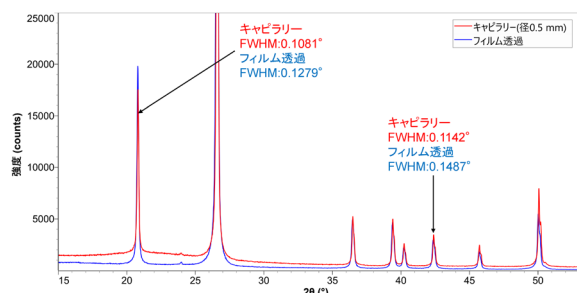


図 5. キャピラリーとフィルム透過の比較。
(波長: $\text{CuK}\alpha$, 試料: SiO_2 粉末)

成型のための摺り切り操作がないことにより、配向が抑制される。また、プレス機を用いる為、人為的な誤差要因が少ない。そのため、偏心誤差が小さい、試料作製時の押し圧のばらつきが小さい、詰め替え再現性が高いといったメリットがある。

(c) 試料が少量の場合

無反射試料ホルダーの背面の $\phi 5 \text{ mm}$ のくぼみ (図 1 (b)) および図 6 (a)) を使用する。無反射試料ホルダーからの回折 X 線は検出されないため、入射 X 線の試料からはみだしを考慮することなく P/B 比 (Peak/Background) の高い測定が可能である。

無反射試料ホルダーがない場合、ガラス試料ホルダーの中心部に充填する (図 6 (a))。試料幅が小さくなるので、発散スリットおよび長手制限スリットは狭める必要がある。ただし、図 6 (b)) に示すように、ガラス試料ホルダーを用いた場合、 $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ にガラス由来のブロードなピークが検出され、P/B 比が低くなる点に注意が必要である。

(d) ブロック試料を測定する場合

試料位置の調整が必要となる。試料部に上下稼働の軸がある場合は試料台に試料を載せて高さ調整を行う。上下稼働の軸が無い場合は試料ホルダーに上下稼働の軸を持つ Z 軸機構付きブロック試料ホルダー (図 1 (e)) の上にコンパウンドや両面テープを用いて試料を固定する。試料面に凹凸や湾曲がある場合、試料偏心により分解能の悪化やピークシフトがみられる。また、試料から入射 X 線がはみ出した場合、コン

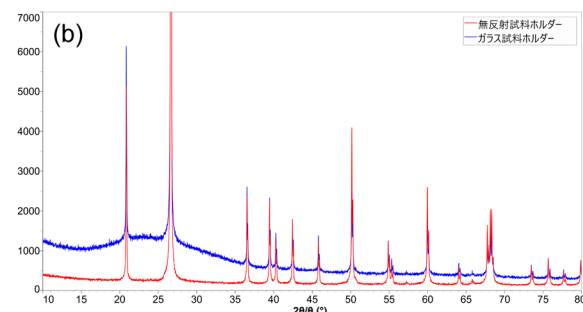
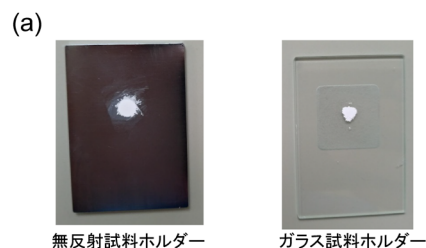


図 6. 少量の試料 (3 mg) を (a) 充填した試料ホルダーの写真と (b) 測定プロファイル。
(波長: $\text{CuK}\alpha$, 試料: SiO_2 粉末)

パウンドや両面テープ由来の回折ピークが検出されるので注意が必要である。

(e) 湿度や酸素により変化する試料

試料を大気に暴露することなく測定をする必要がある。グローブボックス等を用いて酸素や水分を除去した雰囲気下で気密試料ホルダー (図 1 (f)) に試料を封入し、装置にセットすることで、大気の影響を受けることなく測定が可能となる。

気密試料ホルダーのラインナップとしてナイフエッジ有無の 2 種類がある。ナイフエッジ有の場合は低角度側の散乱線の影響が小さくなるが、 $2\theta = 60^\circ$ 以上における高角度側の強度が減衰するので、測定角度範囲に応じて選択する必要がある。

以上、試料の種類ごとに適した試料ホルダーについて述べた。図 7 のフローチャートにまとめたので、参考にしていただきたい。

2.2. 粒径による影響

粉末法 X 線回折では試料が微細結晶であることが好ましい。粉体にできる試料では、メノウ乳鉢やボールミルを用いて $10 \mu\text{m}$ 程度まで粉碎することが望ましい。試料を指の間ですり合わせて粒を感じない程度を目安とする。

図 8 に粒径の異なる石英 ($\alpha\text{-SiO}_2$) のデバイ環を示す⁽⁵⁾。粒径が大きくなると、回折に寄与する結晶の数が減少し、デバイ環が斑点状になる。さらに大きくなると、明確な環がなくなる。粉末 X 線回折法ではデバイ環の一部のみを検出する為、粒径が大きい場合、デバイ環の切り出し位置によって得られる強度が異なることになり、詰め替え再現性が低くなる。

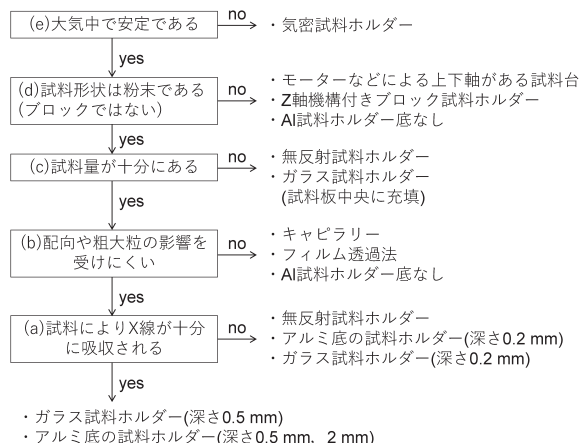
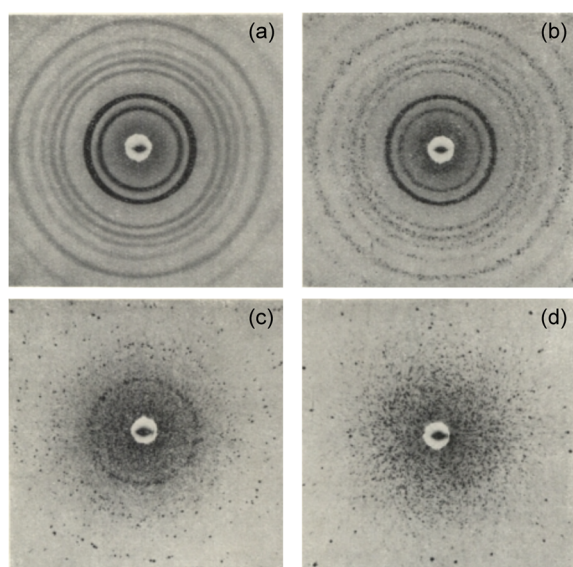


図7. 試料ホルダーの選択に関するフローチャート.


 図8. 粒径の異なる石英 (α -SiO₂) 粉末のデバイ環⁽⁵⁾.
 粒径 (a) < 10 μ m, (b) 30 μ m, (c) 60 μ m, (d) 90 μ m

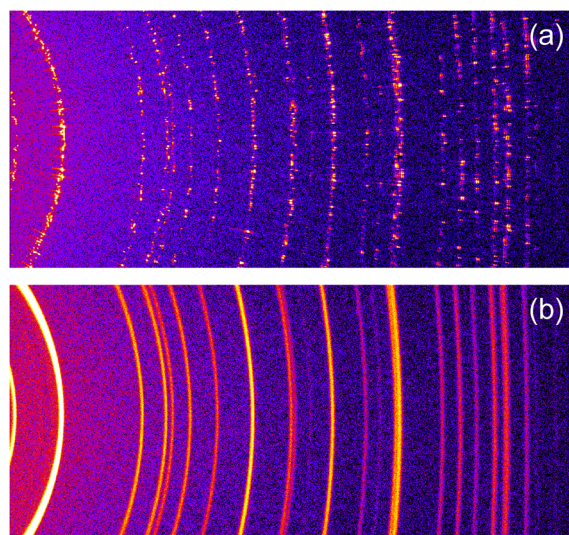
粒径3 μ m以下に粉碎した場合、粒表面の非晶質が増加する(磨砕効果, grinding effect). その結果、X線強度の減少や結晶子サイズの減小がみられる⁽⁶⁾.

粉碎できない試料の場合、回転試料台を用いるのが好ましい. 図9に面内回転の有無によるデバイ環の違いを示す. 面内回転機構を持つアタッチメントを使用すると、強度が均一なデバイリングが得られ、粗大粒子の影響を低減できることが分かる.

2.3. 凹凸および偏心による影響

試料表面はできるだけ平面にし、さらにその面をゴニオメーターの回転中心に一致させる必要がある. 一般的なゴニオメーターでは試料台の基準面に試料ホルダーや試料を押し当てることにより、試料が正しく設置できる.

そのため、試料充填時に試料ホルダーの基準面と試料面が一致するように詰めることが重要である. 試料面が下にずれていれば回折X線は低角度側にシフト


 図9. 面内回転の有無による2次元プロファイルの違い.
 (a) 面内回転無し, (b) 面内回転有り
 (波長: CuK α , 試料: SiO₂粉末)

し、逆に上にずれていれば、高角度側にシフトし、角度が低いほどシフト量も大きい. 試料位置の偏心量と回折角のシフト量の関係を図10に示す. ゴニオ半径が小さい卓上機ほど偏心による回折角のシフト量が多いのが分かる. 試料による偏心誤差を防ぐためには、Z軸の上下機構による試料の位置調整が有効である.

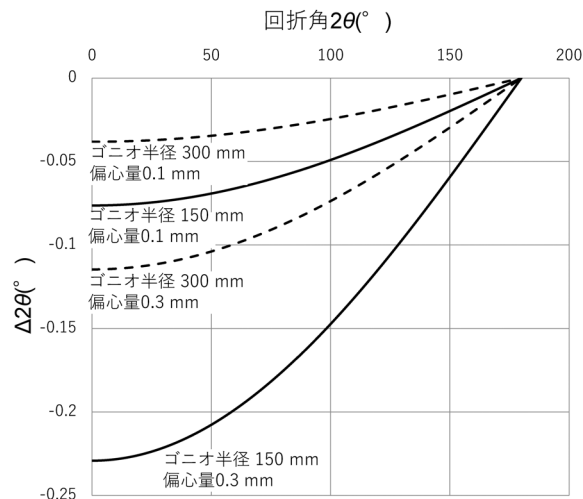


図10. 試料の偏心による回折角誤差.

3. スキャン条件

適切なデータの取得条件に関して述べる. 前述のとおり、データの取得条件として「スキャン範囲」, 「ステップ」, 「スキャンスピード」の3種類が挙げられる. 解析に必要なスキャン範囲、ピーク形状を再現できるステップを決定した後、目的のピーク強度に合わせたスキャンスピードを設定するのが一般的である.

3.1. スキャン範囲

低角度側の回折ピークをスキャン範囲に含めない場

合、自動検索により正しい定性結果が得られない可能性がある。未知物質を測定する場合は、1次元スキャンの場合であれば、予め低角度側から50°/min程度でテストスキャンし、最も低角度側の回折ピークを含むスキャン範囲を設定する必要がある。ただし、測定開始角度を低く設定し過ぎると、入射X線を試料からはみ出さないようにするため入射スリットの幅を狭くする必要があるが、得られる回折強度が低くなる。そのため、最も低角度側の回折ピークが検出される 2θ 角の少し低角度側から測定するのが好ましい。

定性分析において回折ピークの本数が多いほど、信頼性の高い解析が可能となる。そのため、より高角度側までの測定が必要となる。一般的には、有機物の場合は $2\theta = 60^\circ$ 程度、無機物の場合は $2\theta = 90^\circ$ 程度まで測定する。

3.2. ステップ

測定点一点当たりの計数値 (counts) が大きいほどS/N比の高いデータが取得できる。また、ステップと計数値は比例の関係となる。図11に同じスキャンスピードでステップのみを変化させて測定したプロファイルを示す。ステップが適正值よりも小さい場合、測定点一点当たりの測定時間が短くなるため計数値が小さくなり、統計変動の影響を大きく受けたプロファイルとなる。

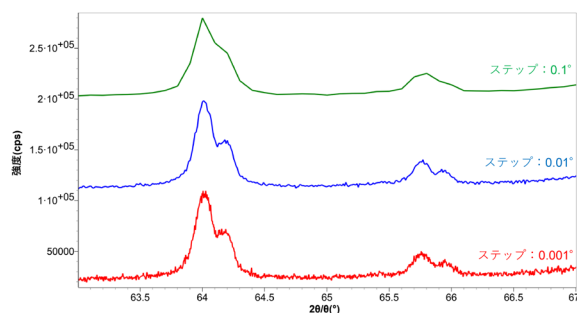


図11. ステップによるプロファイルの違い。
(波長: CuK α , 試料: SiO $_2$ 粉末)

一方、ステップが適正值よりも大きい場合、ピーク形状の再現が困難となり、正確なピーク強度とピーク位置を求められない。適正なステップはプロファイル中の最もシャープなピークの半値幅の1/7～1/10を目安とする。

3.3. スキャンスピード

1次元測定の場合、50°/min程度でテストスキャンを行い、定性分析では最強線が約3,000 counts以上、定量分析では最強線が10,000 counts以上となるようにスキャンスピードを決定する。

含有量が低い相のピーク強度は必然的に低くなる。微小ピークが検出できるかはP/B比により決定される。そのため、スキャンスピードを遅くし、計数値を大きくする必要がある。図12に微小ピークの検出例を示す。スキャンスピードが大きい場合、統計変動の影響で微小ピークが判別しにくくなっている。適切な光学系を選択し、バックグラウンドの強度を下げ、統計変動の要因を低減する方法も有効である。

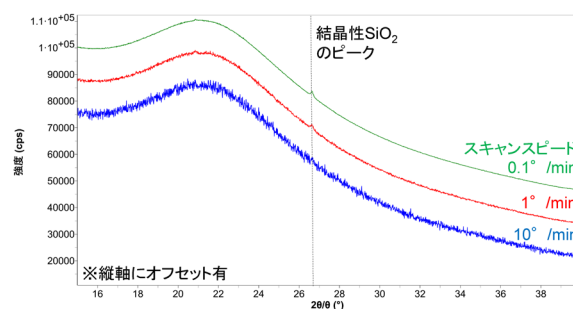


図12. 微小ピーク検出の例。
(波長: CuK α , 試料: 非晶質SiO $_2$ 粉末に結晶性SiO $_2$ 粉末を0.1 wt%混合したもの)

4. おわりに

以上、粉末基礎講座第3回では、「試料調製」および「スキャン条件」に関して具体的な測定例を交えながら述べた。第2回の「装置構成の選択」と第3回の内容を合わせて実践することにより、試料の種類や測定目的に適した測定条件を選択することができる。

特に、第3回における内容は、既設装置にアタッチメントや光学素子を追加することなく、測定結果を改善させる手法を示したものである。「試料調製」および「スキャン条件」を最適化することにより、より良いデータが短時間で得られるようになるので、実践していただきたい。第4回では「定性分析」について、解析原理やノウハウ、注意点を交えて紹介していく予定である。

参考文献

- (1) 大森雅志: リガクジャーナル, 52 (2020), No. 113, 18–25.
- (2) 株式会社リガク: X線回折ハンドブック (第6版).
- (3) 稲垣道夫: 炭素, (1963), No. 36, 25–34.
- (4) 岩下哲雄: 炭素, (2008), No. 231, 30–41.
- (5) H. P. Rooksby: Journal of the Royal Society of Arts, 90, No. 4623, 673–706.
- (6) R. L. Gordon and G. W. Harris: Safety in Mines Research Establishment, 138 (1956), 1–67.