

講座

粉末回折法の使い方(1) –装置の選び方と使い方–

井田 隆

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭が丘 10-6-29

How to Use Powder Diffraction Method (1) – Selection and Use of a Powder Diffractometer –

Takashi IDA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

Received April 3, 2008; E-mail: ida.takashi@nitech.ac.jp

This article is the first part of a series of introduction to powder diffraction method, intended to suggest a guide to select and use a powder diffractometer and its attachments. It is shown that use of a conventional powder diffractometer with Bragg-Brentano geometry is generally reasonable and recommendable.

Key Words: Powder Diffractometer, X-ray Generator, Monochromator, Bragg-Brentano Geometry, Scintillation Counter

1. はじめに

粉末回折法はセラミックスや金属などの材料分野をはじめとして、構造物性科学、無機構造化学、鉱物学などの諸分野で広く用いられているキャラクタリゼーションの方法である。

最近では粉末回折法により精密な構造解析や電子密度解析が行われる例も多くみかけるようになったが、それでもなお現時点で粉末回折法の使用目的として最も頻度が高いのは、同定および定性分析であると言われている。これはある意味では当然のことで、既知あるいは新規の物質を合成した場合に、本当に目的の物質が得られたか(同定)、またもし不純物が含まれているとしたらそれがどのような物質であるかを確認すること(定性分析)は常に重要である。結晶性の物質では、ほとんどの場合に数本の粉末回折ピークの位置が一致すれば同じ物質とみなすことができるので、この目的では必ずしも高度な解析手法は必要とされない。粉末回折法は物質を同定するための手段として簡便で確実性の高い優れた方法であると言える。

セラミックスや金属などの実用的な材料の多くは小さい結晶粒が集合した多結晶体であり、原料にも結晶性の粉末が用いられる場合が多い。固相反応(焼成)によって物質を合成する場合には、処理温度や時間(典型的には数時間から数日間)を系統的に変化させて粉末回折パターンの変化を調べる実験がしばしば行われる。反応が進むにつれて原料の回折ピークが消え、目的物質の回折ピークが成長するような変化が観察され、この結果から最適な合成条件を決定できる。一段階では反応が十分に進まない場合に、生成物を細かく粉砕して焼成をやり直す作業を、測定される粉末回折パターンから目的の物質が得られたと判断されるまで繰り返す場合もある。

標準的な粉末回折測定で用いられる試料は、原則的には10 μm以下の粒径で数百mg以上の量の粉末、あるいは数cm²以上の平滑な表面を持つように加工された多結晶体試料である。粒の大きい結晶のキャラクタリゼーションを目的とする場合には、結晶を粉砕してから試料として用いる。フラックス法により成長した結晶のキャラクタリゼーションに

粉末回折法を用いることは、ためらわれる場合が多いかもしれないが、固相反応と同様に、フラックス法においても原料組成や反応条件を最適化するために粉末回折法を応用することが有意義な場合も多いと思われる。

本講座では主に市販の粉末 X 線回折計の標準的な使用法を念頭において、どのように粉末回折法を使えば良いか、具体的には、装置の選び方と日常的な使い方、試料の調製のしかた、測定条件の設定のしかた、データの解釈のしかたについて、背景となる事柄をふまえて説明する。

2. 粉末 X 線回折装置の選び方と使い方

今回は、特性 X 線を用いた実験室型の粉末 X 線回折装置を新規に購入したり目的に応じて付属品を取り付けることを計画する場合、あるいは他の研究室の装置を借りて使う場合に参考になるように、装置や付属品の選定のしかた、日常的な使用における留意点について説明する。

市販の実験室型粉末 X 線回折装置は、X 線の発生から検出器にいたるハードウェアと測定制御ソフトウェア、解析ソフトウェアが一体となったシステムである。測定の目的によって適したシステム構成のしかたが異なる場合はありうるが、標準的な測定に用いられるハードウェアの基本的な構成はほぼ共通である。Fig.1 に示すように、粉末回折装置のハードウェアの主要部分は、X 線発生装置とゴニオメータ、検出系

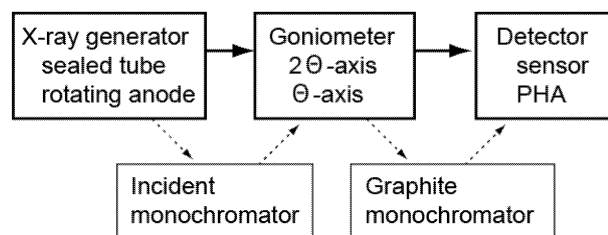


Fig.1 Typical configuration of a laboratory X-ray diffractometer.

から構成される。特に精密な測定を行うために分光器 (monochromator) が用いられる場合があるが、分光器は必須の付属品ではなく、これを使うことが常に有利だとは限らない。このことについては後述する。

2.1 X線発生装置

実験室で使われる X 線発生装置には封入管型と回転対陰極型の 2 種類がある。いずれも真空中で加熱されたタングステンフィラメントから放出される電子を高電圧で加速し、ターゲットとなる遷移金属板に電子が衝突したときに発生する特性 X 線を利用するものである (Fig.2)。粉末回折計ではターゲットとして Cu が用いられる場合が多いが、試料に Ni や Co が含まれると蛍光 X 線の影響でバックグラウンドがやや高くなる傾向があり、目的によってはターゲットを Co や Fe, Cr などに交換する場合もある。Cu の K 吸収端のエネルギーは 8.98 keV なので、Cu の特性 X 線を利用するために加速電圧は最低でも 8.98 kV 以上である必要があるが、実際には 30 ~ 60 kV の電圧が用いられることが多い。

発生する X 線の強度は加速電圧と放電電流の積に概ね比例し、封入管と回転対陰極型の典型的な出力はそれぞれ 0.3 ~ 3 kW, 12 ~ 18 kW 程度である。X 線源が強ければ、それだけ短時間に必要な精度のデータを得ることができるはずだが、検出システムが正確に検出できる X 線の強度には上限がある。通常検出システムを用いた一般的な測定では封入管の強度でも十分であり、データ収集の効率を向上するためには、むしろ後述するように最近の進歩が著しい高性能な検出器を用いる方が効果的だと思われる。

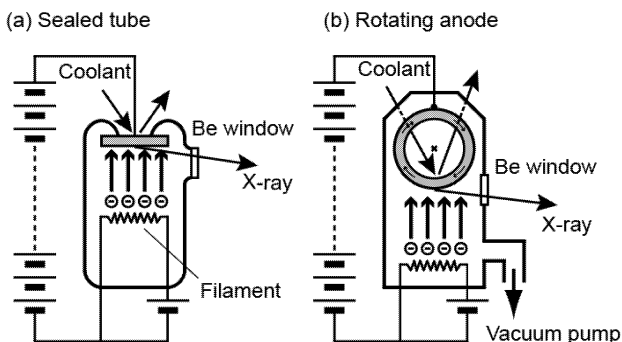


Fig.2 Schematic illustration of (a) sealed tube and (b) rotating anode X-ray generators.

X 線発生用の封入管は、Fig.2(a)のように電子放出用のフィラメントとターゲットが真空排気されたガラス管に封入された構造を持つ。封入管は放置すれば管内の真空度が悪化するので、使い始めや未使用期間が長い場合には、比較的低い放電電流で段階的に加速電圧をあげていくエージングの操作が必要になる。弱く放電することにより、封入管内でイオン化した残留ガス分子がフィラメントの表面に衝突し、衝撃によりフィラメント表面から脱離(スパッタ)したタングステンのクラスターが管内に膜を形成する過程で残留ガス分子を取り込み、真空度が回復すると考えられている。未使用期間の長さに応じた適切なエージングのスケジュールが知られている (Table 1) のので、X 線発生装置の使用記録を残すためのノートを用意しておいて、使用するたびに必ず記録しておくようにすると良い。電源を投入してから所定の電圧と電流に変化させるときも、電圧と電流をなるべくゆっくりと上げていくよ

Table 1 Schedule of aging for X-ray tube[1].

Voltage / current	Unused period over 30 days	Unused period over 7 days
20 kV / 5 mA	10 min	10 min
30 kV / 5 mA	30 min	5 min
35 kV / 5 mA	5 min	5 min
40 kV / 5 mA	5 min	5 min
45 kV / 5 mA	5 min	5 min

うにした方が良いでしょう。市販されている X 線発生装置では、自動的に適切な速さで電圧/電流を変化させたり、適切なスケジュールでエージングを行うプログラムが搭載されている場合が多い。しかし、エージングの過程でスパッタリングにより生成したタングステンの膜が X 線を取り出すためのベリリウム窓に付着すると、利用できる X 線の強度が低減し、これが封入管の寿命を縮めることになる。経験的には、封入管を良い状態に保つために X 線発生装置はなるべく定期的に使用の方が良いように思われる。封入管は消耗品であるが、使い方によってかなり寿命に違いがでてくるといわれている。

Fig.3 に示すように、標準的な封入管のターゲット上で X 線が発生する部分の大きさは、1 mm × 10 mm の面積を持つ。粉末 X 線回折法では、フィラメントの伸びる方向と垂直に、普通はターゲット面から 6° 傾いた方向に放射される X 線を用いる。この場合 X 線発生部は概ね 0.1 mm × 10 mm の大きさの細長い線の形をしているように見える。この X 線の取り出し方のことを線焦点 (line focus) と呼ぶ。なお、これと垂直な方向に X 線を取り出せば発光点の見かけの大きさはおよそ 1 mm × 1 mm となり、この取り出し方のことは点焦点 (point focus) と呼ばれ、単結晶回折法で用いられる。粉末回折法では線焦点配置をとることにより、X 線源が 0.1 mm の細長い形に見える状態で測定を行うということが、高い分解能を実現できる一つの要因になっている。

X 線発生装置に投入されたエネルギーのほとんどは熱に変換されるので、ターゲットを冷却する効率によって出力が決定されると考えても良い。封入管ではターゲットに高速の水

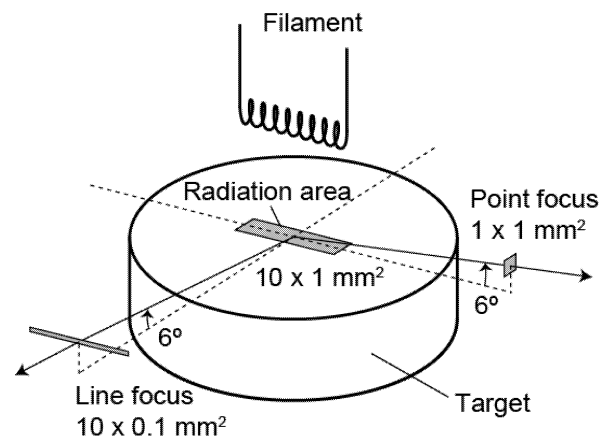


Fig.3 Line focus and point focus modes of sealed X-ray tube.

流を吹き付けることにより冷却が行われ、冷却水送水装置の能力により安定に使用できる X 線の強度が決まる面がある。実際に経験する X 線発生装置のトラブルは、送水装置や冷却水の配管の問題による場合が多い。日常的にも冷却水が正常に供給されるかについては特に気を配るべきである。

回転対陰極型の X 線発生装置は、Fig.2 (b) のように円筒型のターゲットを高速に回転させることによって冷却の効率を高め、大出力を得ることができるよう工夫されたものである。装置内を排気するためにはターボ分子ポンプなどの真空ポンプが用いられる。真空を破ってから必要な真空度に到達するための再排気には半日から数日間を要する場合があるので、未使用時でもなるべく真空ポンプは稼働した状態にする。

Cu ターゲットから発生する特性 X 線には、波長約 1.54 Å の $K\alpha$ 線と波長 1.38 Å の $K\beta$ 線が含まれる。これらが混在していると、それぞれの特性 X 線に対応した異なる位置に回折ピークが現れてデータの解釈が困難になるので、通常回折計では検出器の手前の位置に薄い Ni 箔フィルターか、あるいは湾曲グラファイト分光器(モノクロメータ)を設置して Cu $K\beta$ 線による回折線を除去する。

$K\alpha$ 線はさらにピーク波長 1.5406 Å の $K\alpha_1$ 線と 1.5444 Å の $K\alpha_2$ 線が強度比 2:1 で混合したものであるが、二つのピークは近接した位置にあるので、標準的な粉末回折計ではこれらを区別せずに両方とも検出する仕様となっている。結晶性の良い試料の回折パターンを測定した際に生の回折強度図形を見れば、各回折ピークが $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の 2 本のピークに分裂していることが確認できる。ただし、試料の結晶性が良くないときには、試料固有の回折ピークが幅広いものとなり、 $K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ ピークが見た目に区別がつかないときもある。通常は、データ処理の段階で $K\alpha_2$ 線に由来する余分なピークが除去される。

厳密に $K\alpha_2$ 線を除去することを目的として、X 線発生装置と回折計の間に分光器を設置した回折計も市販されている。この分光器を入射側分光器(インシデントモノクロメータ)と呼び、ヨハンソン型分光器とヨハン型分光器が代表的である。いずれの分光器も Fig.4 のようにローランド円(入射側および出射側焦点位置と反射位置の 3 点を通る円)の 2 倍の曲率で湾曲させた結晶を用いる。これは、ブラッグの回折条件から結晶による回折が格子面に対して対称な反射しか許されないことによる。

ヨハンソン型分光器は表面がローランド円の曲率で研磨された形状を持つところがヨハン型と異なっている。ヨハンソン型では分光結晶の表面で回折されたビームが赤道面(軸に垂直な平面)上では厳密に焦点を結ぶが、ヨハン型では結晶の表面がローランド円からずれているので、わずかに焦点がぼやけることになる。ただし分光結晶がローランド円の 2 倍の曲率で湾曲していることの方が、結晶の表面がローランド

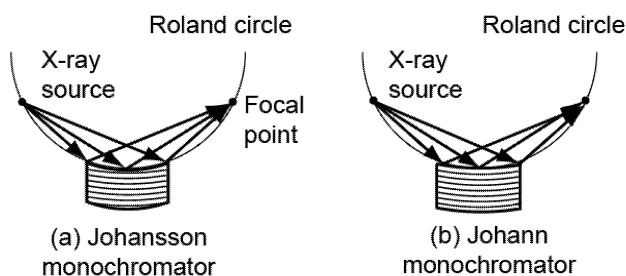


Fig.4 Schematic illustration of (a) Johansson-type and (b) Johann-type curved crystal monochromators.

円上に乗っていることよりも、分光器としての集光条件を満たすためには重要である。

いずれにしても入射側分光器を使うと強度が犠牲になることが避けられないので、大出力の回転対陰極型 X 線源か高効率の検出器と組み合わせて用いられることが多い。なお、 $K\alpha$ 特性 X 線の分光強度特性(ピーク波長から少しずれた X 線の強度が波長によってどのように変わるか)は既に詳しく調べられているが[2], 分光器を使う場合には調整のしかたによって出射ビームの分光特性が変わりうるので、文献の値をそのまま使えるとは限らない。適切な校正実験を行えばこの問題は解決できるはずであるが、高精度な校正実験は困難をともなう面もあるので、目的によっては分光器を使うこと自体が好ましくないという考え方もある。

2.2 ゴニオメータ部

ほとんどの実験室型粉末回折計の光学系にはブラッグ-ブレンターノ型のデザインが採用されている(Fig.5)。試料としては、粉末試料を平板状のガラス試料板に充填したものを用いる場合が多い。板状に成形された多結晶試料をアルミニウム製の試料ホルダに固定して測定する場合もある。検出器と試料は同じ軸を中心に回転させて測定を行うが、検出器を回転させる機械的な軸を 2θ 軸、試料を回転させる軸を θ 軸と呼ぶ場合が多い。これらの回転角を精密に制御する装置をゴニオメータと呼ぶ。

ブラッグ-ブレンターノ型の回折計では検出器の回転(2θ)に連動して、必ず半分の角度(θ)で試料を回転させながら回折 X 線の強度測定を行う。平板状の試料の場合、X 線発生装置から放射された入射ビームが、平板状に成形された粉末試料の表面でブラッグ条件を満たすように反射したとすると、X 線源と対称な位置で近似的に焦点を結ぶことが利用されている。Fig.6 は、ブラッグ-ブレンターノ型回折計で(a)低角反射の場合と(b)高角反射の場合について回折ビームが近似

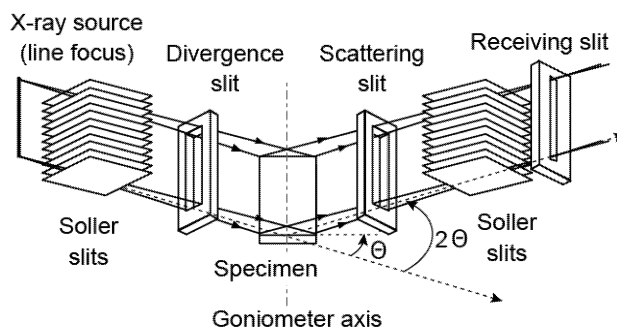


Fig.5 Bragg-Brentano geometry of powder diffractometer optics.

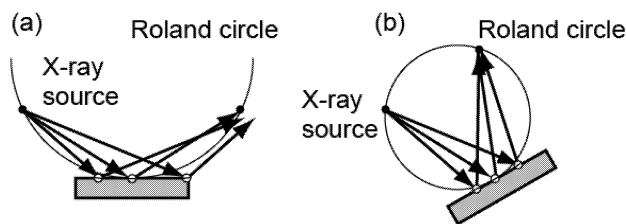


Fig.6 Para-focusing geometry of Bragg-Brentano diffractometer in cases of (a) low and (b) high diffraction angles.

的に焦点を結ぶ様子を模式的に示している。粉末試料では、結晶粒がランダムに配向しており、試料上のどの位置でもブラッグ条件を満たす配向をした結晶粒が必ず存在すると仮定できる。ブラッグブレンターノ型回折計では、光源-試料間、試料-検出器間の距離は変化しないが、試料を検出器と連動させて回転させることによりローランド円の大きさが変化する。平板状の試料を用いるために、Fig.4(b)で示したヨハン型の結晶分光器と同様に近似的にしか焦点は結ばれないが、回折角が高くなるほど厳密な集光条件からのずれが小さくなる。

ブラッグブレンターノ型回折計では、平板試料からの回折による集光を利用しているため、検出器の手前に設置された受光スリットにより、試料の表面付近で回折されたブラッグ条件を満たす反射 X 線が選択的に測定される性格を持っている。実際に、集光条件を利用しない回折計と比べると、試料からの蛍光 X 線や、試料に不純物として含まれるアモルファス成分からの散乱、薄膜試料の場合にも支持基板からの散乱の影響を受けにくい面がある。

ゴニオメータとしては、回転軸が水平で検出器と試料を縦方向に回転させる縦型ゴニオメータが普及している。検出器を水平面内で回転させる水平型ゴニオメータも市販されており、このタイプのゴニオメータでは重力による機械部品のたわみの影響が回転角に依存しないので、本質的には信頼性の高いデータを得やすいと言われている。しかし、縦型ゴニオメータに比べて水平型では装置の設置面積が広くなることや、試料板を常に垂直に立てて測定しなければならず、粉末試料が試料ホルダから脱落しやすいというデメリットがある。また、X 線発生部と検出器とを試料に対して対称に回転させる(バンザイ型)ゴニオメータも市販されており、この場合は試料が常に水平に保たれ、測定中に粉末試料が脱落する心配が皆無になるが、荷重を支えるゴニオメータや架台がやや大掛かりなものになる。

ブラッグブレンターノ型回折計の光学系では、Fig.5 に示したように上流側から順に入射側ソーラスリット、発散スリット、散乱スリット、回折側ソーラスリット、受光スリットが挿入される。ソーラスリットは薄い金属箔を積層した構造を持ち、通常は装置に固定された状態になっている。他のスリットは目的や試料に応じて変更される。測定の際にどのようにスリットを変更するべきかについては後で説明する。

ブラッグブレンターノ型粉末回折計のデザインは非常に単純な構成であるが、集光条件を効果的に利用することにより、高い分解能と十分な強度、低いバックグラウンドを得ることができる優れたデザインである。また、長い間使われてきたものなので、信頼性の高い装置を入手しやすいというメリットもある。

2.3 検出系

X 線の強度を測定する方法として、一定の時間に検出される X 線の光子の数を数えるパルス計数型と、X 線強度の時間による積分に比例した値を記録する積分型のものがある。Fig.7 にパルス計数型検出系のブロック図を示す。X 線は検出器(sensor)によって電気的なパルスに変換され、前置増幅器(preamplifier)によって信号が増幅された後、パルス高分析器(pulse height analyzer; PHA)を介して定時計数回路(timer/counter)によりカウントされる。標準的な粉末 X 線回折計では、パルス計数型の検出器としてシンチレーションカウンタを用いる場合が多い。最近では、半導体アレイなど微細な検出素子が集積された検出器を用いることにより測定を効率化した回折計も市販されている。

K β 線を除去するためのグラファイトモノクロメータは受光スリットの下流側、検出器の直前に設置される。この目的では Fig.2(b)のヨハン型分光器と同様に高配向熱分解グラファイト(highly oriented pyrolytic graphite; HOPG)をローランド円の半径の 2 倍の曲率で湾曲させたものが用いられる場合が多い。グラファイトモノクロメータを設置する主な目的は K β 線の除去であるが、白色 X 線や散乱光によるバックグラウンドを低減する効果もある。ただし、入射側分光器と同様に、回折側グラファイトモノクロメータも調整のしかたによっては実質的に X 線の分光強度分布が変化してしまう可能性があることには注意すべきであろう。

X 線のセンサとして用いられるシンチレーションカウンタは Fig.8 のように光電増倍管(photomultiplier tube; PMT)の受光部にシンチレータを密着させた構造を持つ。シンチレータにはふつう NaI にタリウム(Tl)をドープしたものが使われる。NaI は潮解性を持つので、直接空気に触れないように密閉された状態で組み付けられている。X 線が照射されたシンチレータは蛍光を発生し、この蛍光が光電増倍管によって電気的なパルスに変換される。光電増倍管には 700~1000 V の電圧を加えて使用する。

Fig.7 に示したように、光電増倍管が発生する信号パルスはパルス高分析器で特定の高さのパルスのみが選別された後にカウントされる。パルス高分析器のことをシングルチャンネルアナライザ(single channel analyzer; SCA)と呼ぶこともある。パルス高分析器ではピークパルス高さに対してベースパルス高さ BL(base line)と許容されるパルス高さの範囲 WIN(window)を相対値で指定して、パルス高さの下限 BL から上限 BL + WIN の範囲にあるパルスのみを選び出す。特定の高度を持ったパルスのみをカウントすることは、ノイズの影響を排除するために効果がある。

精密構造解析やピーク形状分析の目的では、回折 X 線の強度を正確に測定することが重要である。パルス計数法は一般的には精密に強度を測定できる信頼性の高い方法であるが、

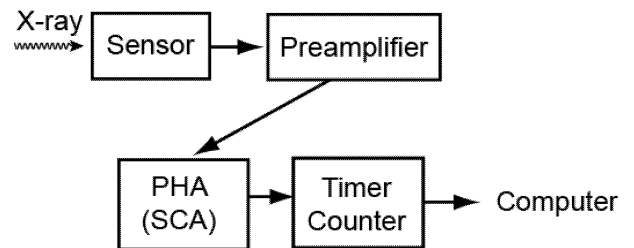


Fig.7 Block diagram of standard x-ray detection system.

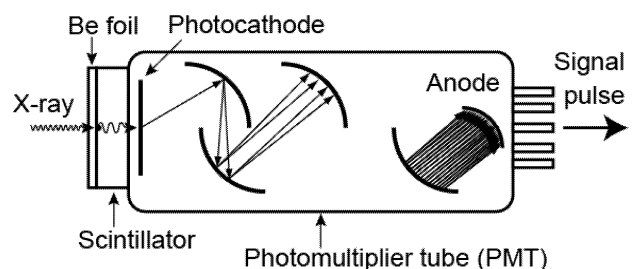


Fig.8 Structure of scintillation counter.

検出系の反応(レスポンス)時間は有限(典型的には約 1 μ s)なので、回折 X 線の強度が高すぎるとパルスが数え落とされる現象が生じ、例えば一秒あたりのカウント数が数万を超えると数え落しの影響が無視できないものになる。回折計に数え落とし補正の機能が備えられている場合もあるが、補正が必要な場合には統計精度も低下する[3]。高出力の X 線源を用いる場合には注意が必要であろう。

最近では、微小な半導体検出素子を一次元あるいは二次元的に配置した X 線検出器が製品化されるなど、X 線検出器に関する進歩が著しい。一次元あるいは二次元検出器に対して、従来のシンチレーションカウンタは、ゼロ次元(点)検出器と呼ばれる場合がある。ブラッグブレンターノ型回折計の場合には、受光スリットと点検出器の組み合わせは、そのまま一次元検出器に置き換えられる。一次元検出器は平板状なので常にすべての素子が集光(ローランド)条件を満たすわけではないが、検出器の中心が回折条件を満たすように移動させながら測定すれば、検出器の端でも集光条件から大きくはずれるわけではない。この場合、概ね検出素子数(たとえば 100)倍検出効率が向上し、迅速測定の目的だけでなく、微量試料の測定や入射側分光器を用いた精密測定などの目的でも有効であると言われている。一次元検出器は、受光スリットと点検出器に比べて、原理的に集光条件によりバックグラウンドを低減させる能力がやや劣るものになるので、その意味でも入射側分光器と組み合わせて用いる効果が高いと思われる。

3. まとめと補足

古くは X 線回折測定には写真法が使われていたが、X 線検出器を用いる粉末回折計としては、ブラッグブレンターノ型のデザインが長く使われてきた。このデザインは単純だが非常にうまく機能しているように思われる。汎用性が高く伝統的に使われてきたデザインであり、使用目的に応じた有用な情報を得やすいというメリットもある。単純な構成なので、装置の特性について理論的にも詳しく調べられており[4]、データの解析に使うことができるソフトウェアも豊富である。比較的新しい装置では機械部品の工作精度が向上されるなど、目立たないが本質的に改良されている面もある。

本稿では紹介しなかったが、線源としてシンクロトロン軌道放射光(KEK-PF, SPring-8 など)や中性子ビーム(JAEA など)

を用いる粉末回折測定装置を共同利用実験設備として利用することが可能である。軌道放射光を用いる粉末回折測定装置は、高感度なデバイセラーカメラ(KEK-PF BL-1B, SPring-8 BL02B2 など)と高分解能回折計(KEK-PF BL-4B2 など)の 2 種類に分類される。軌道放射光を用いたデバイセラーカメラでは、試料が微量な場合でも正確な構造情報を短時間に得ることができる。高分解能型軌道放射光粉末回折計は、組成や温度の違いによる構造のわずかなずれを精密に評価する目的や、複雑な結晶構造を正確に決定する目的などで有効である。中性子回折は、X 線では見えにくい軽元素の位置や、磁気的な構造秩序を評価できるという意味で重要であり、将来はさらに広い範囲で利用されることが期待されている。測定の目的が合致すれば、これらの線源は非常に強力な手段を提供するものとなるだろう。

X 線検出器に関する最近の進歩は著しく、本稿では紹介しなかった新しい技術も多く提案されている。X 線の発生や高出力化に必要なコストを考慮すれば、新しい技術を利用して検出器の感度やデータ収集の効率を高めることは理にかなっており、将来は新しいタイプの X 線検出器がさらに普及することが予想される。

参考図書

粉末回折法に使われる装置に関して参考になる図書を以下にあげる。

- 1) 菊田惺志, 「X 線回折・散乱技術 上」, 東京大学出版会, **1992**.
- 2) 日本化学会編, 「第 4 版実験化学講座 10 回折」, 丸善, **1992**.
- 3) 藤井保彦編, 「丸善実験物理学講座 5 構造解析」, 丸善, **2001**.

References

- 1) Rigaku, *Instruction manual for sealed X-ray tube*, Manual No. MJ910BE4 [Japanese].
- 2) G. Holtzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Hartwig, E. Forster, *Phys. Rev. A*, **1997**, 56, 4554.
- 3) T. Ida, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 964.
- 4) T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.*, **1992**, 32, 982.