

分析機器解説シリーズ(101)

- ◆ X線回折装置とその応用 P1
株式会社 島津製作所 小柳 和夫・松尾 正之
- ◆ 中央分析センター（筑紫地区） 装置利用状況 P7
- ◆ 中央分析センター伊都分室 利用状況 P7
- ◆ お知らせ P8

分析機器解説シリーズ(101)

X線回折装置とその応用

株式会社 島津製作所 小柳 和夫・松尾 正之

X線回折装置（以下XRDとする。）は測定試料に単色のX線を当て、この時得られる回折X線を測定して試料の結晶情報を得る非破壊測定装置である。

XRDの動作原理となるX線回折現象は1912年にVon Laueにより写真フィルムへの記録という形で初めて実証された。同年、この実験結果に基づいてW. L. Braggによってプラッグの法則（Bragg Law）が導かれ、X線回折現象が初めて数式として表された。これを元にして1940年代にX線回折装置が、市販の装置として初めて製作され、その後いろいろな発展を経て現在に至つ



写真1 X線回折装置の外観

ている。この装置によって得られたX線回折パターンを解析することにより、物質の定性分析（同定分析）、定量分析、残留応力測定、結晶粒子径、格子歪み、結晶化度の測定なども行える。

1

結晶とは

一般に固体物質では原子や分子が図1のように規則的に並んだ構造を有しており、これを結晶と呼ぶ。これに対してガラスのように規則的な配列を持たない固体物質をアモルファスと呼ぶ。結晶はそ

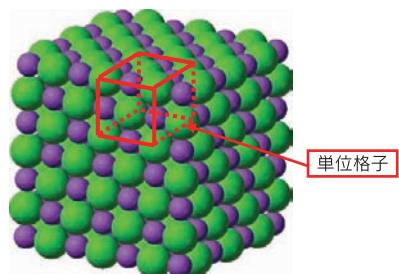


図1 NaClの結晶構造

の原子や分子からなる最小の構造単位（平行6面体）を規則的に配列することにより構成される。この最小の平行6面体のことを単位格子と呼ぶ。

この単位格子の形状から、結晶構造を持つ物質は、以下の7種類の結晶系に分類される。

- ・立方晶系 (Cubic)
- ・正方晶系 (Tetragonal)
- ・斜方晶系 (Orthorhombic)
- ・菱面晶系 (Rhombohedral)
- ・六方晶系 (Hexagonal)
- ・单斜晶系 (Monoclinic)
- ・三斜晶系 (Triclinic)

さらに、結晶の対象性などを考慮して表現すると図2のような14種類の結晶格子（ブラベー格子）となる。

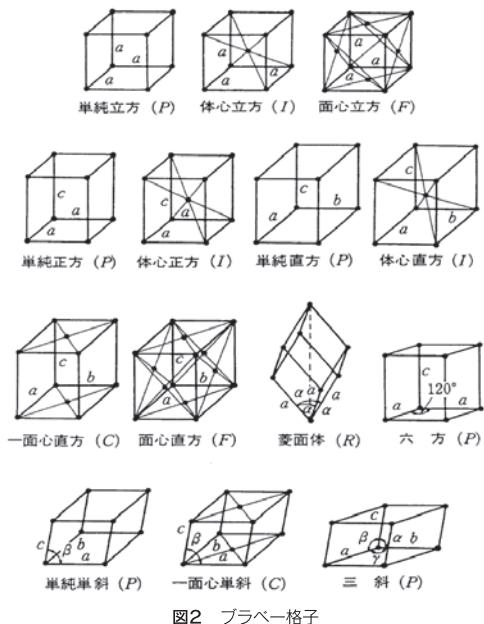


図2 ブラベー格子

2 測定原理

X線を測定試料に照射した時、結晶格子面の各場所より2次的に発生する散乱X線の干渉が起こる。これらのX線が互いに強め合う時、その方向に回折線が観測される。これらの回折線は、右記の式に示されるプラツグの法則に基づいて発生する。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ここで、d : 格子間隔

θ : 入射X線角度 (=回折X線角度)

λ : X線の波長

n : 整数 (1, 2, 3, ...)

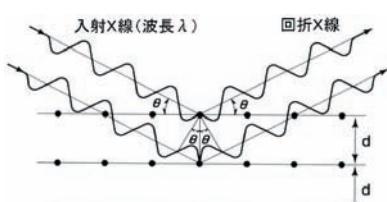


図3 プラツグの法則

3 装置構成

X線回折装置の装置構成は以下のようになる。

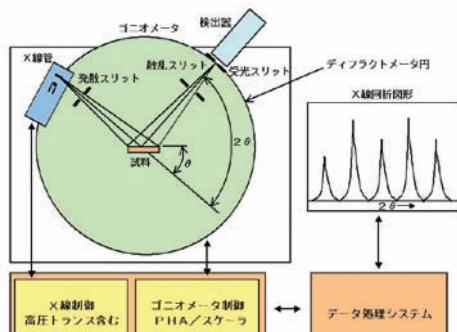


図4 X線回折装置の構成

1) ゴニオメータ

図4のように試料上のX線照射中心を軸に試料を回転させるθ軸と検出器を中心回転する2θ軸で構成されている。X線管の焦点位置と受光スリットはディフラクトメータ円上に位置する。

通常の粉末法などではX線照射方向に対する試料の傾きθの角度に対し、2倍の角度で検出器を動かす。以前はθ、2θ走査面を水平に配置した横型ゴニオメータが主流であったが、最近では粉末試料がこぼれにくい縦型ゴニオメータ（X線管を垂直に置き、θ、2θを垂直に動かす。）や試料水平型ゴニオメータ（試料面が水平になるように置き、X線管と検出器を動かす。）が主流となってきた。



写真2 縦型ゴニオメータと試料水平型ゴニオメータ

2) X線管

X線管は主に熱電子を放出するフィラメントと冷却水により常に冷却されたターゲットからなり、図5のような構造をしている。

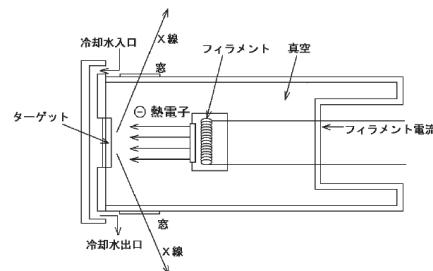


図5 X線管の構造

フィラメントは約3 Aのフィラメント電流によって加熱され電子を放出する。この電子はターゲットとフィラメントの間に印加された高電圧により加速されターゲットに衝突し、X線が発生する。X線はターゲット面に対し通常約6°の角度で取り出される。

3) スリット

一般的な集中光学系(Bragg-Brentano光学系とも呼ばれている)で構成されたゴニオメータの場合以下の3種のスリットを使用する。

発散スリット：X線管から照射されたX線の照射幅を制限する。

散乱スリット：試料以外の場所から回り込んで出てくる散乱X線をカットする。

受光スリット：試料面から出てくる回折X線の内必要な部分のX線を取り出す。

4) 検出器

検出器としては一般的にはシンチレーションカウンタが使用されている。シンチレーションカウンタは主にシンチレータと光電子増倍管で構成されている。試料から出てきた回折X線がシンチレータに当たった時、青紫の光を発する。この光をすぐ後ろにある光電子増倍管の光電陰極で検出し、段階的に高圧のかけられたダイノードの2次電子放出によって增幅させて電気信号に置き換える。

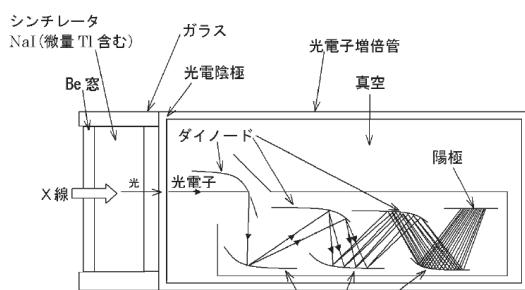
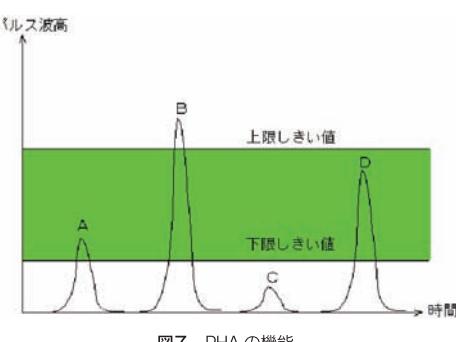


図6 シンチレーション検出器の構造

5) PHA設定

入射するX線は検出器によって電気信号(パルス信号)に変換されるが、このパルス信号の波高は入射するX線のエネルギーに比例する。この波高の上限、下限のしきい値を決め、不要なパルス信号を電気的に除去することによって実際に取り込み



たいエネルギーの信号のみを取り出すことができる。

図7の例ではAとDの信号が信号としてカウントされ、BとCの信号についてはカットされる。

4 光学系の種類

一般的に用いられるX線回折装置の光学系について以下に説明する。

■ 集中光学系

装置構成の項で説明した最も一般的な光学系である。

■ 平行ビーム光学系

発散側および受光側共にソーラースリットを用いた光学系で、試料形状の影響を受けない、光学系の幾何学的誤差などの影響を受けにくいなどのメリットがある。平行ビーム光学系の応用として薄膜測定光学系がある。

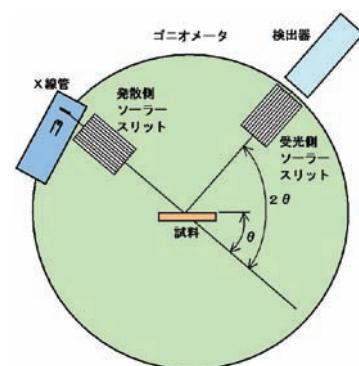


図8 平行ビーム光学系

■ 薄膜測定光学系

低角(通常数度以下)で細い発散スリットを通してX線を照射すると、X線浸透深さが非常に浅くなるため試料表面近傍のみの回折線を得ることができます。そのためX線入射角は固定し、検出器側のみ 2θ スキャンを行います。

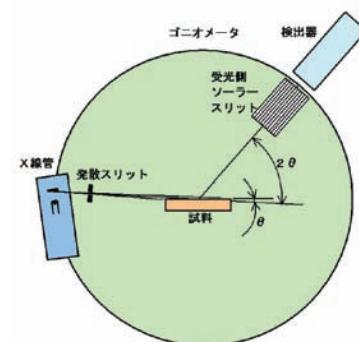


図9 薄膜測定光学系

■ 微小部測定光学系

コリメータを使って試料にX線を照射し、受光側は集中光学系と同じように散乱スリット、受光スリットを設けた光学系である。受光側は場合によってはソーラースリットを用いることもある。

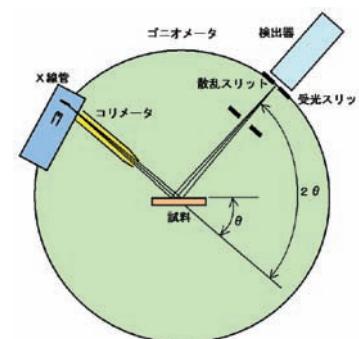


図10 微小部測定光学系

なお、X線管は通常ラインフォーカスで使用しているが、この光学系ではX線源の輝度を大きくするためポイントフォーカスで使用する。

5

アプリケーション

X線回折は非常に多様なアプリケーションがあり、これらのアプリケーションに対する様々な測定手法が存在している。今回は汎用X線回折装置に特化した形でピックアップして紹介する。

■ 粉末法

X線回折装置として最も一般的な手法として粉末法があげられる。粉末法では前述の集中光学系を用いる。ガラスやAl製の試料板に、通常 $1\sim10\mu\text{m}$ 程度まで粉碎された粉末試料を均一にかつ試料面が平坦となるように詰めて測定する。この測定結果を利用して、以下の解析を行うことができる。

1) 定性分析

測定された未知試料のX線回折パターンからピーク角度と強度(比)を抽出し、粉末X線回折データベース(PDF2、PDF4など)に登録されているデータと照合して、未知試料中にどのような物質(化合物)が存在するかを調べる。

2) 定量分析

検量線、コランダム比^{注1)}などを利用して指定した物質(化合物)がどのくらい含まれるかを計算する。

注1) コランダム比: Al_2O_3 (コランダム)に対する各物質(化合物)の回折線強度比

3) 格子定数の精密測定

標準物質の格子定数はデータベースに登録されているが、不純物を入れた場合格子定数がわずかに変化することがある。あらかじめ決定した(仮定した)結晶構造に基づいて格子間隔(d値)を精密に計算することにより、不純物の濃度を知ることができる。

4) 結晶粒子径(結晶子サイズ)

ピークプロファイルの広がりから結晶粒子径(単結晶領域の大きさ)を計算することができる。代表的な計算式としてはScherrerの式が知られており、結晶粒子径Dは以下の式で表される。

ただし、この式で得られた結晶子サイズは回折ピークの格子面の方向での結晶子サイズである。

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta_B}$$

ここで、 θ_B : ピーク回折角度

B: ピークの広がり(半価幅あるいは積分幅)

λ : 特性X線(CuK α など)の波長

K: 定数

5) 格子歪

上と同じくピークプロファイルの広がりから格子歪を計算することができる。この歪を η とすると以下の式で計算できる。

$$\eta = \frac{\lambda B}{2 \sin \theta_B}$$

もし、ピークプロファイルの広がりの原因が結晶子サイズと格子歪の両方が考えられる場合は、それぞれの合算として、次の式が導かれる。

$$\frac{B \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{2 \eta \cdot \sin \theta}{\lambda}$$

この式はHallの式と呼ばれ、複数の回折ピークを測定して、その角度(θ)とプロファイルの広がり(B)を求めて1次関数に近似し、その切片の逆数から結晶子サイズ(D)、傾斜の半分から格子歪(η)が同時に計算できる手法である。

6) 結晶化度の計算

ある一定量の試料から得られる回折X線強度は物質の結晶構造に関わらず一定であると言う原則から、非晶質を含む試料の回折パターンから結晶質部分から出るシャープな形状の回折X線と非晶質部分から出る非常にブロードな形状の回折X線を分離することにより、全体に占める結晶質成分の比から結晶化度の計算を行うことができる。

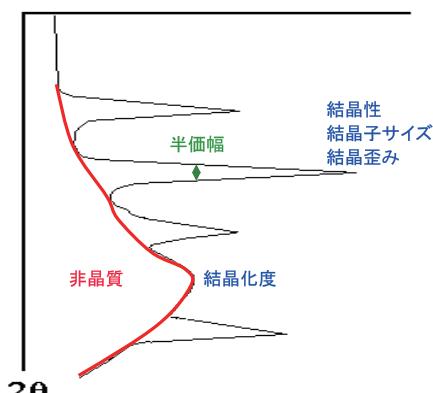


図11 非晶質を含む試料からの回折パターン

7) リートベルト解析

試料の結晶構造を粉末X線回折パターンからシミュ

レーション計算により決定する方法である。通常未知の物質の結晶構造を知りたい場合は、まずその試料の単結晶を作成し、X線単結晶構造解析装置にかけて解析を行うのが普通である。しかしこの方法では最初にその物質の結晶構造を仮定し、その各種結晶構造パラメータやX線回折装置から決まるプロファイル形状パラメータを入力して計算により回折パターンをシミュレーションする。そして実測された回折パターンと比較し、差が最小になるよう、結晶構造パラメータを変化させながら計算を行う。最終的に実測の回折パターンとシミュレーションの回折パターンがほぼ一致すれば、変更された最終段階での結晶構造パラメータがその物質の結晶構造を示していることになる。この方法は、当初単結晶を作成することが難しい材料の構造解析に利用されていたが、現在では広く利用されるようになってきている。またその原理から、複数の物質が混合していても、それぞれのパラメータを入力することにより計算が可能で、さらにそれぞれの含有率も計算できることから、特殊な材料に限られるが、定量分析の手法としても利用され始めている。

8) 薄膜測定

X線回折で薄膜測定が有効な薄膜の厚みは通常500 nm以下である。このような試料については薄膜測定光学系を用いて下地（基板など）の影響を受けないように測定するため、X線の入射角度は数度以下に設定しなければならない。そのため、試料は平板でなければならず、また測定試料面がゴニオメータ中心にくるように正確に高さ調整を行う必要がある。

9) 残留応力測定

材料に応力（一様な歪）があると材料の格子面間隔がわずかに変化する。この時回折X線ピーク角度はブルグの式より理論値（0応力値）から少しシフトする。しかしながら、直接応力を計算できる格子面を持つ結晶粒子は、試料の厚み方向（X線を透過させる方向）にX線を入射および検出しなければならず、X線の吸収が起き測定できない。そこで、測定する結晶粒子を、試料面に対して垂直から、応力のかかっている方向に傾斜させそれぞれの結晶粒子を順次測定していく。この時、傾斜角度（ψ）毎のピーク角度（2θ）と残留応力（σ）の関係は以下の式で表される。

$$\sigma = \frac{\text{Ecot } \theta_0}{2 (1 + \nu)} \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin_2 \psi}$$

θ_0 ：回折ピークの理論値

2θ ：傾斜角度毎のピーク角度

E：ヤング率

v：ポアソン比

ψ：傾斜角度

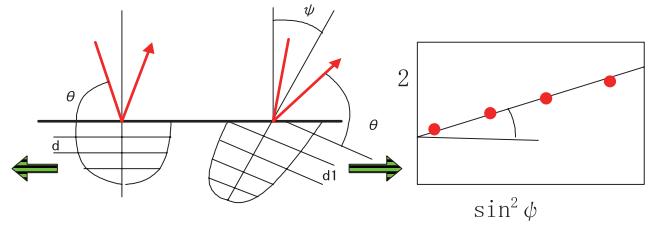


図12 残留応力の測定原理

■ 微小部測定

バルク試料の変色部など試料のほんの一部分のみを測定したい場合には前述の微小部測定光学系を使って測定を行う。分析領域は使用するピンホールスリットによって決まるが、汎用のX線回折装置で、実用的な最小のスリットサイズはφ 300 μm程度である。微小部という時、試料そのものが小さい場合もあるが、この場合は標準の光学系（集中光学系）を用い試料板に無反射試料板^{注2)}を使用することで分析が可能である。

注2) 無反射試料板：Si、SiO₂などの単結晶で作られており、回折X線が出ないように格子面をずらしてカット成形された試料板

配向度測定

繊維状の試料など試料のある方向に結晶が選択的に並んでいる状態を配向と言う。この配向性を数値的に求め場合は、対象となるピーク角度にゴニオメータを固定し、試料を回転試料台などにより面内に回転させて回折強度の変化を測定する。もし、試料に配向性がある場合は回折強度プロファイルは面内のある角度にピークを持つ。この時このピークの半価幅（W）から以下の式で配向度（H）が求められる。

$$H = \frac{R - \sum_{i=1}^n W_i}{R} \times 100$$

ここで、 R：測定角度範囲（通常360° または180°）

n：ピークの個数

W_i：各ピークの半価幅

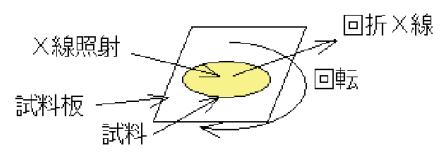


図13 β回転^{注3)}

注3) β回転：試料の水平状態に保ちながら試料中心を軸にまわすこと。

■ 試料加熱測定

試料を試料加熱炉の中に入れ、設定された温度に対するX線回折図形を測定する。場合によっては試料加熱炉内を真空に引いたり、ガス置換（N₂、Heなど）

したりする場合もある。この測定により試料の状態図（状態遷移図）を作成することもできる。

■ 単結晶方位測定

微小幅の平行ビームを使用して、単結晶試料（インゴットも含む）の結晶面方位測定を行うことができる。ただし、測定試料面に対して回折格子面の角度ずれが大きいと回折X線が検出器窓に入らないので、この角度ずれが未知の場合には測定不能である。もし、この角度ずれが既知である場合は試料台を工夫して、回折X線が得られるようすれば測定は可能である。

6 トピックス

■ アスベスト分析

近年、アスベストによる健康被害が問題となり、平成17年7月に石綿障害予防規則が制定された。その後、建材製品中のアスベスト含有率測定方法が制定され（平成20年6月20日改正、JIS A1481）、位相差分散顕微鏡とともにX線回折装置がアスベストの定性、定量を行うための装置として注目されている。

クリソタイル、アモサイト及びクロシドライトのアスベスト標準試料について粉末法にて測定した例を以下に示す。

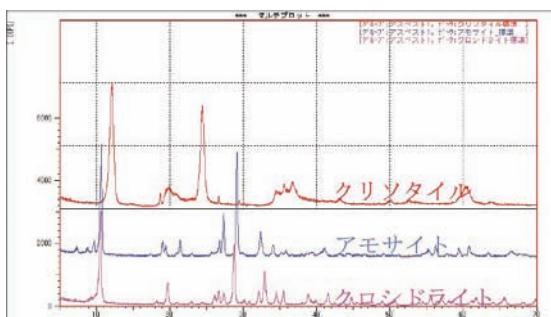


図14 アスベスト試料の定性分析
(クリソタイル、アモサイト、クロシドライト)

前述のJIS A1481に基づいて、二次試料を作成して定量する際には、蟻酸処理後、吸引ろ過し作成されたフィルタ試料を使用する。

この時X線の吸収を補正するため基底板（Zn、またはAl製）から出るZn、Alの基準線を使い、基底標準吸収補正法にて定量計算を行う。

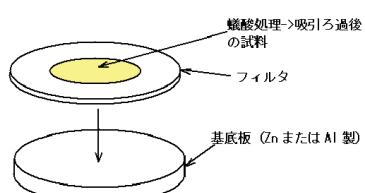


図15 フィルタ試料及び基底板

■ ポリキャピラリー光学系

平行ビーム光学系の変形として発散ソーラースリット

の代わりにポリキャピラリーに置き替えたポリキャピラリー光学系が注目されている。ポリキャピラリーとは、多数（poly）のX線を導くガラス製の細束管（Capillary）のこと、これを用いて、ポイントフォーカスX線源から出たX線を高い立体角で取り込み、反対側の出口で平行ビームを得るようしたものである。（図16）

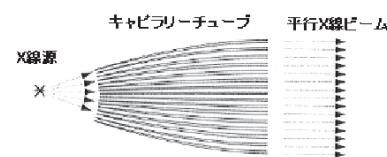


図16 ポリキャピラリーの構造

この光学系を使用することによって強力なX線を得られるだけでなく、試料形状の影響を受けないという平行ビーム光学系の特長が生かされる。

図17ではボール型チョコレートを測定した例を示す。通常法で測定した例では、殆ど結晶性の回折線が検出できなかったが、ポリキャピラリー法ではチョコレートにコーティングされているショ糖の回折線が明瞭に検出された。

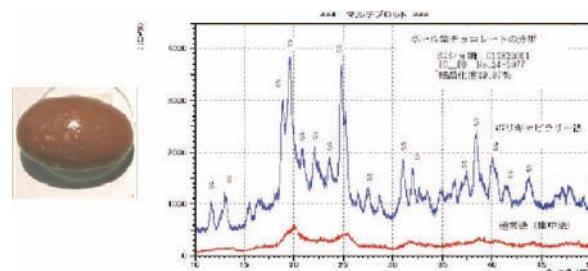


図17 ボール型チョコレートの分析例

7 終わりに

今回この誌面をお借りしてX線回折装置のほんの一端についてご紹介させていただいたが、紹介したもの以外にも様々なX線回折関連の技術が提案あるいは開発されてきている。今回の内容が今後の研究あるいは開発に対し、少しでも参考になれば幸いである。

参考文献

- 新X線回折要論 B. D. CULLITY著（松村源太郎訳）：株式会社 アグネ承風社
- 粉末X線解析の実際—リートベルト法入門 日本分析化学会X線分析研究懇談会〔編〕 中井 泉／泉 富士夫〔編著〕：朝倉書店
- 放射線計測ハンドブック Glenn F. Knoll著（木村逸郎、坂井英次訳）：日刊工業新聞社

中央分析センター（筑紫地区） 装置利用状況 (平成19年度)

センター（筑紫地区）所管機器名	件数	時間
高周波2極スパッタ装置 (SPF210HRF)	117	865.5
雰囲気中液体急冷装置	134	137.75
エスカ表面分析装置 (AXIS165)	504	1123.5
原子間力顕微鏡 (Nano Scope IIIa)	24	274.5
顕微赤外分光分析装置 (MFT2000)	151	304.5
超高感度示差走査熱量計 (DSC6100)	13	77.5
高感度示差走査熱量計	80	213
オージェ電子分光分析装置 (JAMP7800F)	21	129
核磁気共鳴装置	162	2648.75
レーザー粒径解析装置 (LPA300)	26	63
赤外分光分析装置	139	78
真空蒸着装置	8	28.5
ラバープレス	11	2.4
計	1,390	5945.9

中央分析センター伊都分室 利用状況 (平成19年度)

伊都分室所管機器名	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (JNM-ECP400)	604	783
ICP質量分析装置 (Agilent7500C)	7,314	570
X線回折計 (XD-D1)	1,771	1,385
X線回折計 (MultiFlex)	491	544
X線分析顕微鏡 (XGT5000)	110	144
蛍光X線分析装置 (EDX-800)	675	223
エネルギー分散型X線分析装置 (電顕付属) (Genesis2000)	864	1,063
エネルギー分散型X線分析装置 (電顕付属) (EDAX DX-4)	41	44
走査型電子顕微鏡 (SS-550)	951	973
走査型電子顕微鏡 (ABT-32)	8	13
電界放出型走査電子顕微鏡 (JSM-6701F)	173	197
走査型プローブ顕微鏡 (NanoScope III a, D-3000)	82	976
フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-700)	11	56
フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-620)	800	488
熱分析システム (SSC5200)	156	353
材料試験機 (AG-5000D)	543	59
イオンコーティング装置 (IB-3, JFC-1600)	560	93
計	15,161	7,969

登録機器名	管理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AV300M)	人工酵素化学	2,712	502
単結晶高速自動X線解析装置 (SMART APEX)	人工酵素化学	22	153
超高分解能走査型電子顕微鏡 (S-5000)	ナノ組織化学	172	367
高性能X線光電子分光解析装置 (ESCA5800)	ナノ組織化学	127	866
レーザーラマン分光光度計 (NRS-3100KK)	ナノ組織化学	14	34
固体高分解能NMR (JNM-CMX300)	応用無機化学	9	216
レーザーラマン分光光度計 (NRS-2000)	応用無機化学	71	40
透過型電子顕微鏡 (H-7000)	応用無機化学	54	59
レーザー顕微鏡 (VK-8500)	機能組織化学	38	136
ICP発光分光分析装置 (OPTIMA3100RL)	バイオプロセス化学	7	15
レーザーフラッシュ法熱伝導度測定装置 (TC7000)	機能物質工学	1	7
SQUID磁束計	極低温実験室	11	600
比表面積測定装置 (BELSORP-mini II)	環境制御工学	3	16
計		3,241	3,011

注) 登録装置に関しては、管理講座の使用状況は含まれていません。

お 知 ら せ

(1) 中央分析センターでは、2007年7月より民間企業を対象とする「先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】」を実施しています。2007年度は各種産業界から18件の課題を採択し、問題解決に寄与しました。また、ガイダンスやX線光電子分光分析装置実習講習会4回、分析基礎セミナー5回を開催しました。



共用事業ガイダンス風景



分析基礎セミナー風景

(2) 所管装置の外部資金などによる利用料金支払いについて

中央分析センター(筑紫地区)および伊都分室(伊都地区)では、外部資金(科学研究費、受託研究費、協同研究費など)による装置利用料金の支払いが可能になっていますので、ご利用下さい(ただし、科学技術振興調整費を除く)。科研費の場合は、4月の交付申請書提出時、機器使用料の項目を記入して申請して下さい。

(3) 登録装置の外部資金などによる利用料金支払いについて

中央分析センターでは、各研究室の協力を得て、各種装置を登録していただき、全学的な利用を推進してまいりました。皆様のご協力に感謝致します。さてこのたびは、この利用料金を外部資金による支払い(学内用)や学外者(企業など)による支払が出来るよう規則改正、並びにそのための利用料金設定の作業を始めました(後者につきましては、各研究室の装置担当者にお手数をおかけしています)。

登録装置募集です

中央分析センターでは、全学的な分析機器の共同利用の一層の充実を図るため、随時「登録装置」を募集しています。

登録装置 Q and A

- **利用料金は?/**各研究室で自由に設定できます。全額研究室に移算されます。
- **利用料金の計算は?/**利用料金の計算及び移算手続きは分析センターが代行します。
- **装置の設置場所は?/**現在設置されている場所です。移動する必要はありません。
- **負担が大きくなるのでは?/**負担分を考慮して、利用経費を設定して下さい。
- **面倒では?/**否定はできませんが、全学的視点から装置が効率的に利用でき、学内の相互協力の実現というメリットをご考慮いただければ幸いです。
- **手続きは?/**登録装置システムにご賛同いただけましたら、「装置登録依頼書」(用紙はダウンロードするか、センターに要求して下さい)に必要事項をご記入の上、分析センターへお送りいただけます。

九州大学中央分析センターニュース

第101号 平成20年7月25日発行

九州大学中央分析センター(筑紫地区)

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL 092-583-7870/FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター伊都分室(伊都地区)

〒819-0395 福岡市西区元岡744番地
TEL 092-802-2857/FAX 092-802-2858

ホームページアドレス <http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp>