

2. 特性の計測評価

2-2 X線を用いた構造計測と解析

2-2-1 X線の発生と粉末X線回折

白石 貴久\*



2-2-1-1 はじめに

X線回折法は、材料の構造情報を非破壊で調べることができるため、汎用性の高い材料評価技術として利用されています。その中には、粉末X線回折、単結晶X線回折、薄膜X線回折など多種多様な測定方法があるため、試料形態や調べたい構造情報に適した測定が選択できます。さらに、特別な測定ステージと組み合わせることで、加熱、応力、電場などを印加した際の構造変化も直接的に観測できます。

本稿では、X線回折法の中でも広く活用されている「粉末X線回折」について取り上げ、実際に使うことを念頭に、基礎的な事項、測定時におけるポイント、測定結果に含まれる情報などについて解説します。

2-2-1-2 X線回折装置

2-2-1-2-1 X線の発生

X線回折装置には、X線の発生源が搭載されており、その種類によって利用できるX線の波長や強度が異なります。図1(a, b)にX線回折装置によく用いられている封入型X線管の例と内部の模式図を示します。管内部は真空に保たれており、フィラメント(陰極)とターゲット金属(陽極)が向かい合って設置されています。通電加熱によりフィラメントから発生した熱電子は、真空管の両端に印加した高電圧により加速され、ターゲット金属に衝突します。この時、熱電子とターゲット金属の相互作用によりX線(連続X線と特性X線)が発生します。両者の発生原理は、ボーアの原子モデル(図1(c))を用いて説明されていますので、専門書などで確認してください<sup>(1)</sup>。また、X線の出射部には透過性に優れたベリリウム薄が取り付けられており、管内部で発生し

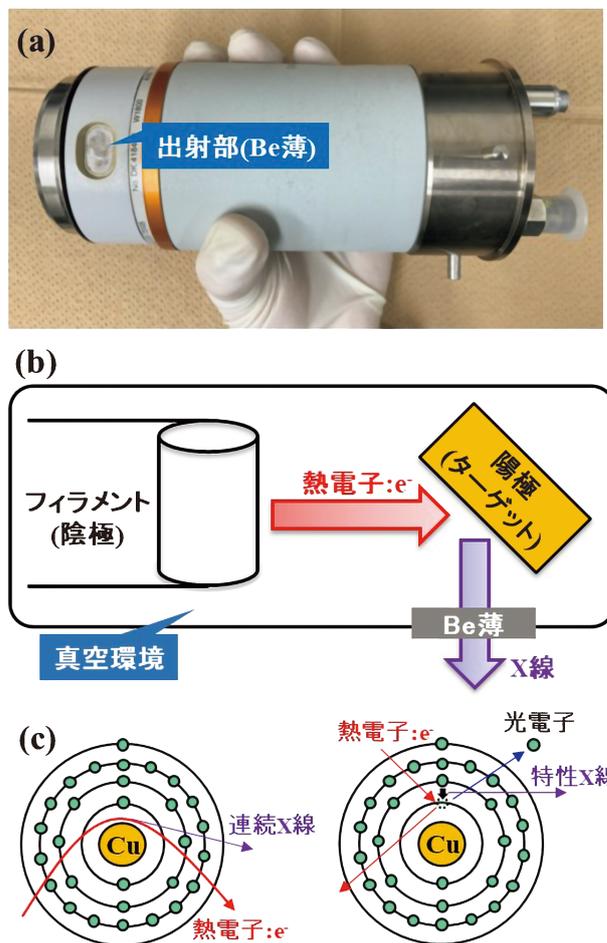


図1 (a)装置に用いられている封入型X線管の例。サイズは片手で持てる程度です。(b)封入管内部の模式図。(c)ターゲット金属にCuを用いた際の連続X線と特性X線の発生に関する模式図。

\* 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター；准教授(〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1)  
 Experimental Guides for Metallic Materials : 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:  
 2-2 Structural Measurement and Analysis Using X-rays: 2-2-1 X-ray Production and Powder X-ray Diffraction; Takahisa Shiraishi  
 (Magnesium Research Center, Kumamoto University, Kumamoto)  
 Keywords: X-ray production, diffractometer, powder diffraction, sample preparation, structural analysis  
 2024年1月22日受理[doi:10.2320/materia.63.252]

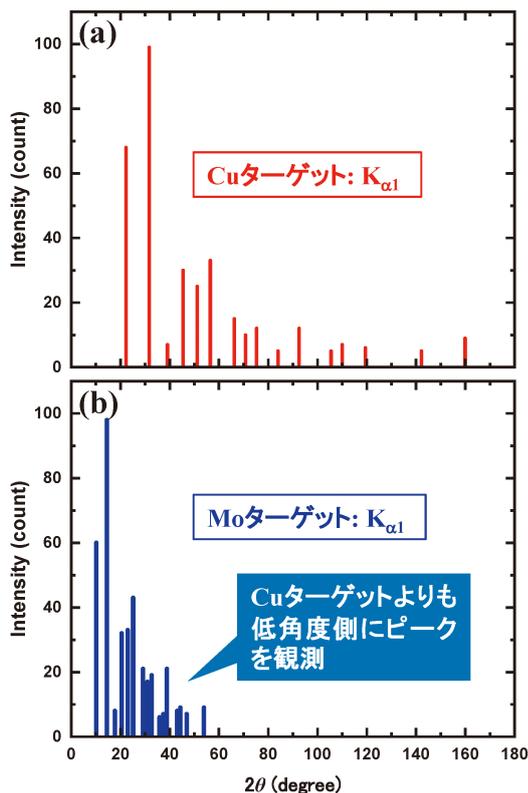


図2 ターゲット金属による回折パターンの変化. (a) Cuターゲットの  $K_{\alpha 1}$  線 (0.15405 nm), (b) Moターゲットの  $K_{\alpha 1}$  線 (0.07093 nm) でシミュレーションした結果です.

た X 線を効率よく取り出せるようになっています. 封入型の他には, 回転対陰極型 X 線源も広く用いられており, 封入型よりも高強度な X 線が得られます<sup>(2)</sup>.

図2は Cu および Mo ターゲットで測定した際の回折パターンの違いを示しています. これより, 測定対象が同じ試料であっても, ターゲット金属によって回折ピークの観測位置が大きく異なることがわかります. これは, 測定に用いた特性 X 線 ( $K_{\alpha 1}$  線) の波長が Cu (0.15405 nm) と Mo (0.07093 nm) で異なるためであり, Mo ターゲットでは全ての回折ピークが低角度側にシフトしています. そのため, 用いるターゲット金属によって測定結果のピーク角度が異なる点に注意しましょう. しかし, 得られる構造情報はターゲット金属に依存しませんのでご安心ください.

### 2-2-1-2-2 X線の単色化

X 線による材料評価では, 測定方法によって連続 X 線と特性 X 線を使い分けます. 特に, ターゲット金属固有の波長を持つ特性 X 線は, 種々の物性を評価する上で都合が良いため, 多くの X 線分析で利用されています. 粉末 X 線回折では, X 線の発生効率や連続 X 線の影響(バックグラウンド強度が変化)などから, Cu ターゲットを備えている場合が多いです. しかし, 一つのターゲット金属から複数の特性 X 線が同時に発生するため, その選別(単色化)が必要になります. 特性 X 線の中でも  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta}$  線が測定結果に強

族 周期	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

図3 周期表上でのターゲット金属と  $K_{\beta}$  線の除去に適したフィルタの関係. 矢印は“フィルタ用金属←ターゲット金属”を表します.

く影響しますが, 強度と波長のバランスから  $K_{\alpha 1}$  線に単色化されます.

$K_{\beta}$  線の除去には, そのエネルギーを吸収する金属箔(フィルタ)を用います. 図3にターゲット金属とフィルタの関係を示します. これより, ターゲット金属の左隣がフィルタとして適していることがわかります. また, 特性 X 線の吸収は, フィルタのみならず測定試料でも発生するため, 押さえておくべき重要な現象です. 例えば, Fe を主成分とした試料に対して Cu ターゲット由来の  $K_{\alpha}$  線を照射すると, Fe の K-吸収端エネルギーと  $K_{\alpha}$  線のエネルギーが近いため, 試料から Fe 由来の特性 X 線が2次的に発生します. これは, 測定結果のバックグラウンド強度を増加させるため, 観測したい回折ピークが埋もれてしまいます. これを避けるには, Cu 以外のターゲット金属を備えた X 線源に変更する必要があります.

分光結晶(単結晶や多層膜)を備えたモノクロメータとよばれる光学ユニットを使用することで, 特定の波長のみを取り出すことができます.  $K_{\alpha 1}$  線に単色化する際はモノクロメータの使用が必須となります. しかし, 試料に照射する X 線の強度も低下するため, 目的に合わせて使い分けるのが良いでしょう.  $K_{\beta}$  線のみを除去して測定した場合, 図4に示すように  $K_{\alpha 1}$  線と  $K_{\alpha 2}$  線に起因した二つのピークが観測されます. ターゲット金属が分かれば, 特性 X 線の波長を同定できますので, どちらか一方のピークで構造解析を行います. また, 試料の状態や結晶構造によって  $K_{\alpha 1}$  線と  $K_{\alpha 2}$  線の分離が困難な場合があります. その際は, 両者の平均的な波長( $K_{\alpha}$  線)を用いることで同様に解析ができます. 各ターゲット金属における特性 X 線と波長の関係は多くの専門書に記載されていますので, 適宜確認してください.

### 2-2-1-2-3 装置構成

図5に X 線回折装置の例を示します. 測定部は, X 線が発生する入射側(図の右側), 試料ステージ(図の中央), 回折した X 線を検出する受光側(図中の左側)の三つで構成されています. また, 入射側と受光側には複数の光学ユニットが備わっており, X 線の波長, ビーム形, 照射面積, 進行方向, 角度分解能を制御しています(スリットやマスクの役割については後述の2-2-1-2-4を参照してください). これらユニットをまとめて光学系とよび, 集中型と平行ビーム型に

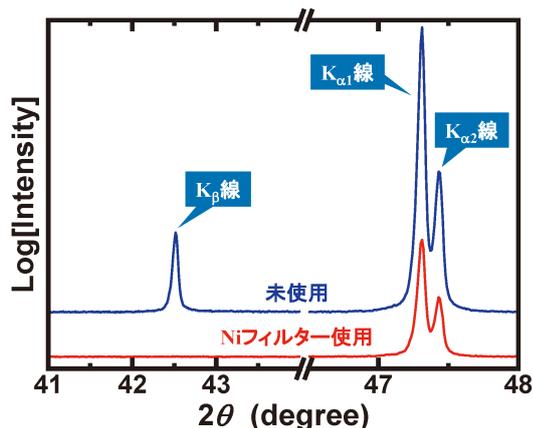


図4 Si粉末の $2\theta$ - $\theta$ パターン. ターゲット金属はCuを使用しており, Niフィルターの無い場合には $K\beta$ 線が観測されています. また,  $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の強度比は2:1程度であり, 判別指標の一つになります.

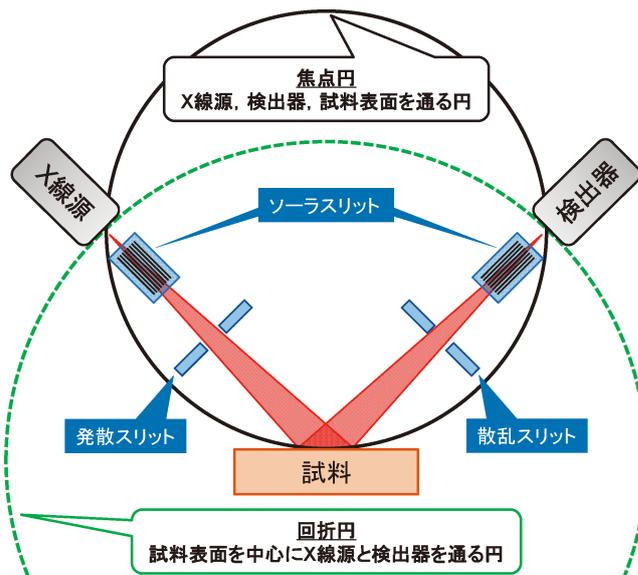


図6 ブラッグ-ブレンターノ配置の模式図.

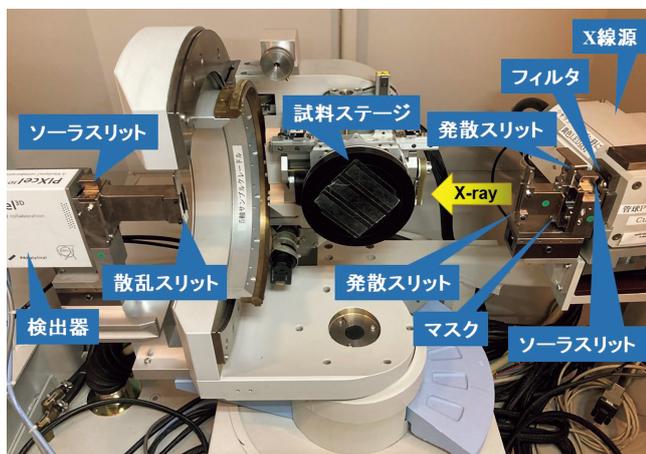


図5 実験室に設置されているX線回折装置の測定部. 右側, 真ん中, 左側の順に入射側, 試料ステージ, 受光側となっています. 本装置には多軸可動ステージが備わっています. 試料に入射するX線のサイズや方向を制御し, 選択的に回折X線を受光するために種々のフィルタ, スリット, マスクがセットされています.

大別されています. 粉末X線回折では, 集中型の光学系に分類されるブラッグ-ブレンターノ配置が広く用いられており(図6), 集中法とも呼ばれます. この構成では, X線源と検出器が試料表面を中心とした回折円上に配置されており, X線源, 試料表面, 検出器は焦点円で結ばれています. 回折円の直径は装置によって決まっており,  $2\theta$ と $\theta$ の角度関係を保ってX線源と検出器が動きます. そのため, 正しい測定結果を得るには, 焦点円を満たす位置に試料をセットする必要があります. また, 試料の表面凹凸によっても誤差が生じるため, 試料の調整も重要となります.

一方, 平行ビーム型の構成では, 指向性の高いX線ビームを作るため, 理想的な試料位置からのズレや表面凹凸の影響が小さくするとされています. しかし, 実際には理想状態に調整してから測定することが望ましいです. また, 入射角

度と検出角度を調整することで, 試料の表面近傍の構造情報が取得できます. ただし, 検出できるX線強度は集中型と比較して大きく低下する点に注意してください. 集中型は多結晶試料や粉末試料に対して用いられることが多く, 平行型は単結晶試料や薄膜試料に対して用いられることが多いです.

試料ステージは, 試料形態と測定方法によって適切なものを選択します. 例えば, 粉末を充填したホルダをセットする固定ステージ, 配向性試料用の多軸可動ステージ, 単結晶や微量な粉末から回折パターンを得るためのキャピラリーなどがあります. これに合わせて, 回折X線の検出器も多岐に渡っており, 各角度からの回折X線を一点一点観測する0次元検出器, 特定の角度範囲からの回折X線を同時に観測できる1次元検出器, 面で回折X線を観測できる2次元検出器などがあります. 検出器によって, 強度, 分解能, 測定時間, 対応する測定方法に特徴があるため, 使用装置の検出器について理解しておきましょう.

#### 2-2-1-2-4 光学ユニット

X線回折装置の入射側と受光側には種々の光学ユニットがセットされており, 入射X線と回折X線を制御しています. そのため, 試料, 測定方法, 調べたい構造情報に合わせて組み合わせを最適化する必要があります. ここでは, 代表的な光学ユニットの働きについて解説します.

**発散・散乱スリット(図7(a)):** 発散スリットは入射側にセットされ, 散乱スリットは受光側にセットします. どちらも長方形の開口を持ち, 試料に照射される入射X線および検出器に入る回折X線の量(面積)と方向を制限しています. 発散スリットの開口サイズは, 入射X線の照射跡が試料からはみ出ないように選択される必要があります. 散乱スリットは発散スリットと同サイズを選択します. また, 発散スリットの開口幅幅によってX線ビームの横幅が決まるため,

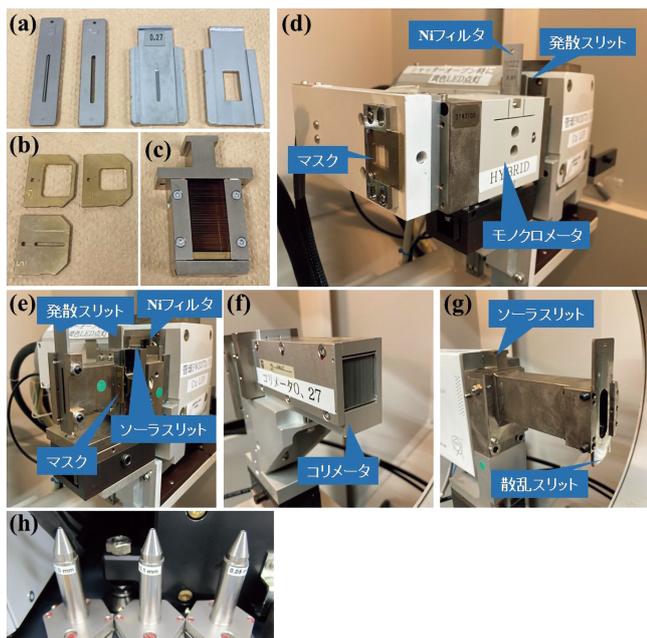


図7 (a)開口幅の異なるのスリット。発散および散乱スリットとして使用されます。また、開口幅によってX線ビームの横幅が決まります。(b)開口サイズの異なるマスク。X線ビームの縦幅を制限する際に用います。(c)ソーラスリット。上下に射出されるX線をカットします。(d, e)出射側のセット例。(f, g)受光側のセット例。(f)コリメータ。測定試料によって、セットアップを使い分けれます。

後述するマスクと組み合わせることでX線ビーム径を制御できます。

**受光スリット**：検出器の直前(集光点)にセットされるスリットであり、回折X線が検出される角度を高分解能に調べる際に用いられます。ただし、分解能と検出されるX線強度はトレードオフの関係にあるため、測定内容や試料によって適切な開口サイズを選択する必要があります。スリットの例としては図7(a)と同様のものが使用されます。

**マスク(図7(b))**：入射側にセットされるスリットの一つであり、X線ビームの縦幅を制限する際に用いられます。発散スリットと組み合わせることで、X線ビームの縦幅と横幅を制御できますが、強度の低下に繋がる点に注意して下さい。ビームサイズの選択としては、試料表面での照射面積(フットプリント)が試料サイズと同程度であることが望ましいです。しかし、入射角度によってフットプリントが変化するため、測定範囲においてどれほど広がるのかを見積もるとよいでしょう。

**ソーラスリット(図7(c))**：金属箔板が上下方向に等間隔で配置されたユニットです。入射および回折X線がこのユニットを通過することで、上下方向への発散分が除去され、回折面に平行なX線のみを検出できます。薄板の間隔とスリット長さによって角度分解能が変わり、低角度側のピーク形状が変化します。

**モノクロメータ(図7(d))**：分光結晶として複数の単結晶(Si

やGe)を備えたユニットです。入射X線がこのユニットを通過することで特定波長のX線のみが回折し、通過後のX線は単色化されます。入射側にセットする場合、受光側にセットする場合があります。ブラッグ-ブレンターノ配置では後者が選択されます。

**コリメータ(図7(h))**：入射側の最終出口に長さや開口径の異なるコリメータをセットすることで、試料に照射されるX線の面積を制限します。キャピラリーにセットされた微結晶や、特定の箇所から回折X線を得たい場合に使用します(微小部X線回折とも呼ばれます)。

**ミラー**：人工多層膜を備えた光学系であり、入射側にセットすることで平行ビームを作ることができます。

## 2-2-1-3 X線回折測定

### 2-2-1-3-1 X線の回折

物質に照射したX線は、原子を構成する電子と相互作用するため、散乱、吸収、透過、蛍光、電子放出が生じます。これら現象は物質の構造情報を反映しているため、種々のX線分析に活用されています。本稿で取り上げているX線回折は“散乱”の一つであり、主に結晶性物質で観測される現象です。

X線の散乱には、トムソン散乱(弾性散乱)とコンプトン散乱(非弾性散乱)があります。前者はX線の波動性に起因しており、入射X線が試料内の電子を強制振動させることで、入射X線と同じ波長のX線が試料から発生します(この2次発生したX線を散乱X線と見なします)。後者は、X線の粒子性に起因しており、入射X線が試料内の電子と衝突することで、入射時よりも波長が長くなって散乱されます。ここで重要なのは、トムソン散乱により発生したX線同士は干渉するという点です。物質内は散乱体である元素が周期配列しており、その一つ一つから同波長の散乱X線が発生します。その際、干渉により特定方向に強め合った散乱X線のみが強度分布として観測できるため、これを回折X線と呼んでいます。

X線の回折条件は、式(1)のブラッグの条件で表されます。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$d$ は格子面間隔、 $\theta$ は回折X線が観測された角度、 $\lambda$ は入射X線の波長、 $n$ は整数を表しています。これより、各元素で発生した散乱X線は、波長の整数倍の光路を通る場合に強め合うことが分かります。また、入射X線の波長が分かれば、原子の配列周期を表す格子面間隔が算出できるため、前述したように特性X線による測定が有効となります。

### 2-2-1-3-2 回折パターンの読み取り

図8に粉末X線回折測定の結果を示します。横軸に回折X線の検出角度、縦軸に強度を表示します。これは $2\theta$ - $\theta$ パターンと呼ばれており、最も基本となる測定方法です。単純な結果に見えますが、含まれる構造情報は多岐に渡ります。

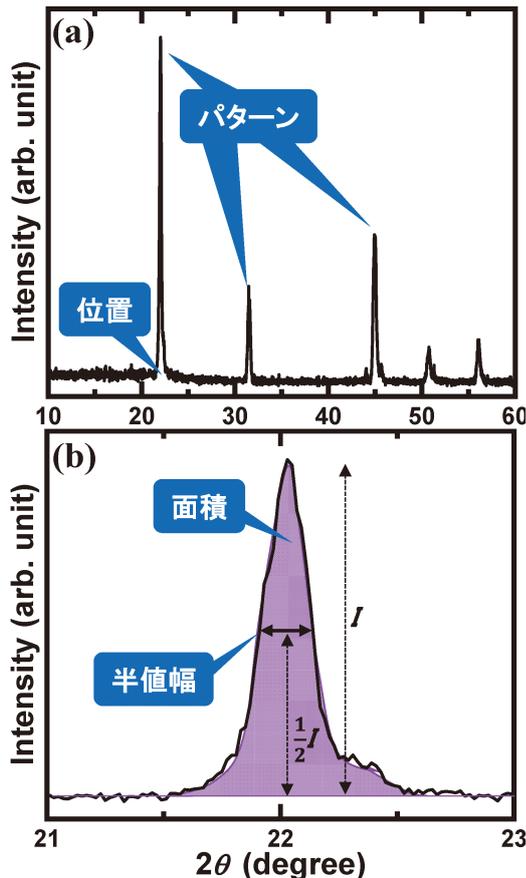


図8 (a)粉末試料を測定した際の $2\theta$ - $\theta$ パターン。使用しているX線はCuターゲットの $K_{\alpha 1}$ 線です。(b)22°近傍のピークを拡大した図。 $I$ は強度を表しています。

そこで、どのような構造情報が読み取れるのかについて解説します。

**回折パターン：**多結晶体の場合、回折ピークの本数とピーク強度比は結晶相によって決まります。そのため、既知試料であれば、回折パターンから構成相の判別(相同定)が可能です。また、結晶相が決まれば、各ピークのミラー指数( $h, k, l$ )も決まるため、測定試料の単位格子(格子定数と軸角)を求めることができます。結晶相における格子面間隔、ミラー指数、単位格子の関係は、表1のように定式化されているので、容易に算出できます。

**ピーク位置：**回折ピークはブラッグの条件を満たしていることから、ピーク位置を用いて格子面間隔が算出できます。また、参照試料と比較することで、化学組成や外的要因(温度、応力、電場・磁場など)による格子面間隔の変化が評価できます。読み取るピークは、強度が強いピーク、単純なミラー指数をもつピーク、高角度で観測されるピークが好ましいです。強度が弱いとピークとして認識することが難しくなります。また、ミラー指数が単純であれば単位格子の算出が容易になります。さらに、高角度の方がピークの間隔を明瞭に観察できるため、ピークの重なりを判別しやすくなります。しかし、原子散乱因子(原子がX線を散乱させる能力を表す因子)の影響で、高角度になるほどピーク強度が弱くなるた

表1 各結晶相における格子定数の算出式。

結晶相	式
Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinic	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right)$

め、目的に合ったピーク選択が求められます。

**ピーク強度：**結晶相が判別できれば、最も強度が強く観測されるピークや、ピーク同士の理想的な強度比が分かります。また、ピーク強度は配向度や集合組織に強く依存するため、それらの構造的特徴を評価することができます。多結晶体における配向の尺度として式(2)のロッドゲーリングファクターが用いられます。

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \quad (2)$$

$$p = \frac{\sum I}{\sum I(hkl)} \quad (3)$$

$f$ はロッドゲーリングファクター、 $p$ は配向方位の計算値、 $p_0$ は多結晶での計算値、 $I$ は強度を表しています。多くの場合 $p_0$ はデータベースの値を用いて計算されます。

**ピークの半値幅：**理想的な回折ピークは、幅を持ちません。しかし、結晶の不完全性(欠陥、不純物、歪など)や結晶子サイズ、装置と測定条件による影響(X線ビームの幅、角度分解能など)によって必ず幅を持ちます。そこで、ピーク強度の半分の高さから見積もられる幅(半値幅)により、上記の影響を評価することができます。多結晶体であれば、結晶子サイズの評価が広く行われており、式(4)のシェラーの式が用いられます。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (4)$$

$D$ は結晶子サイズ、 $K$ はシェラー定数、 $\lambda$ は入射X線の波長、 $B$ は半値幅、 $\theta$ は回折角度を表します。ここで押さえるべき点は、得られる結晶子サイズは平均値であること、シェラー定数に依存すること、ガウス関数形状(左右対称)のピークに適していることです。非対称なピークでの評価には、ウィリアムソン-ホール法<sup>(3)</sup>が適しており、結晶子サイズと歪の影響を切り分けて解析できます。

**面積強度：**測定結果のピーク強度は、検出した回折X線の量を反映しています。つまり、強度が強いピークに起因した構造的特徴は、強度が弱いピークのそれよりも試料内に多量に存在していると判断できます。そのため、対象とする回折ピークのア面積強度を算出することで、結晶相、集合組織、複

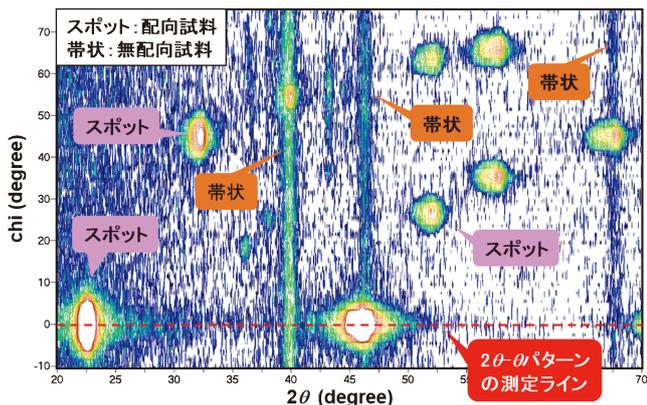


図9 逆空間マッピングの例。多軸可動ステージを用いて測定しています。縦軸の  $\chi$  は試料のあおり角度です。試料は単結晶層と多結晶層の2層で構成されています。単結晶層からの回折はスポットで観測されており、多結晶層からの回折は帯状で観測されています。これより、配向性試料では縦軸に強度分布があり、無配向試料では分布が無いことが分かります。粉末X線回折では、 $\chi = 0^\circ$  の位置(赤点線)で  $2\theta$ - $\theta$  パターンを測定しているため、配向による強度分布を考慮できません。そのため、逆空間マッピングの結果より、縦軸に沿って強度を積算することで、スポットによる強度分布の影響を考慮した面積強度が得られます。

合している材料・構成相などの存在比率を評価できます。材料開発において非常に重要な評価であり、強度の積分やピークフィッティングにより求まるため、容易に取り組むことができます。ただし、配向性試料の場合、強度の空間的広がり分布を持つため、それを反映していない  $2\theta$ - $\theta$  パターンからは正しい面積強度を見積もることができません。そこで、強度分布も観測できる逆空間マッピング(図9)の結果から見積もる必要があります<sup>(4)</sup>。

ここで、簡易的ですが逆空間マッピングについても紹介します。実空間をフーリエ変換することで表現される“逆空間”には、特定の格子面を反映した逆格子点が3次元に広がっています。X線回折では、それら逆格子点を強度として観測していることとなります。この時、 $2\theta$ - $\theta$  パターンでは、逆空間の特定ラインのみを測定するため、強度分布はピークとして観測されます。一方、逆空間マッピングでは特定面を測定するため、強度分布はスポット(配向性試料)あるいは帯状(無配向試料)として観測されます。図9のように逆格子点の広がりをマッピングすることで、配向度合(強度分布)、結晶相や対称性(スポットの並び方)、格子面間隔(検出角度)を評価することができます。

### 2-2-1-3-3 測定結果に与える誤差

正しい構造情報を取得するには、精度良くX線の回折パターンを測定する必要があります。しかし、回折ピーク的位置、強度、形状は種々の影響を受けて変化します。特に、誤差の影響は排除されるべき因子であり、発生原因とその対策について把握しておくことが重要です。

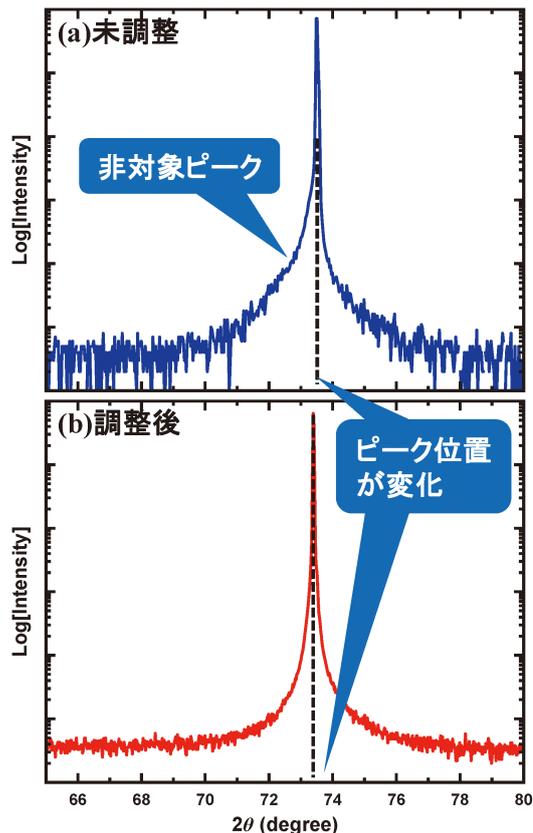


図10 光路調整によるピーク形状の変化。

誤差の発生箇所は、装置、光学系、試料の三つに大別されます。装置で生じる誤差の主要原因は、X線の通り道である“光路”の調整不足です。X線回折装置を使用する際、必ず光路の調整から行います。まず、 $2\theta$  と  $\theta$  の角度を  $0^\circ$  にし、X線が検出器に直接入射される状態にします。その後、X線の射出部-光学系の中心-検出器の中心が直線関係を満たすように、つまり検出できるX線強度が最大となるように各部位の位置を調整します。これには、稼働できる軸を動かしながらX線の強度を測定することで判断できます。図10に調整度合による回折ピークの変化を示します。調整が不十分な場合、ナイフエッジと呼ばれる非対称なピーク形状となり、ピーク位置にズレが生じています。そのため、光路調整は手を抜けない項目です。また、試料が正しい位置にセットされていない場合、焦点円を満たさないため、偏心誤差が生じます。これは、ピーク位置のズレを伴うため、必ず排除しましょう。偏心誤差で押さえておくべき事項は、焦点円からのズレが数十  $\mu\text{m}$  でもピーク位置に影響する点、高角度側のピークほど誤差が大きくなる点です。粉末試料の場合は固定ステージを用いるため、粉末の充填状態で抑制できます。一方、多軸可動ステージでは、焦点円上に試料表面がセットされるようにステージ高さを調整します。

光学系で生じる誤差は、前述の光路に加えて、光学ユニットのスリット幅によっても生じます。代表的な誤差は垂直発散効果(アンブレラ効果)であり、ピーク形状がナイフエッジ

状になります。これは、検出器に入る X 線の進行方向がばらついている場合に発生するため、ソーラスリットを用いることで解消できます。しかし、スリット間隔が広すぎると十分な解消には至らず、狭すぎると検出できる X 線の強度が大きく減少するため、測定前に最適な幅を検討します。また、発散・散乱スリットも開口幅によってピークの半値幅が変化する場合があるため、こちらも事前の検討が必要です。

試料で生じる誤差も、ピーク位置やピーク形状に影響します。これは、焦点円上に試料表面をセットできるように調整することで抑制できます。粉末試料では、ホルダへの充填状態と調整時の歪導入が誤差の要因となります。バルク試料では、表面形状とステージに対する試料表面の平行度が誤差の要因となります。また、粒径が大きくなると、多結晶試料であっても異方性が現れるため、測定結果を解析する際は試料状態も考慮する必要があります。

## 2-2-1-4 試料準備

### 2-2-1-4-1 粉末試料の詰め方

X 線回折測定において、試料の準備は重要な項目です。粉末試料の場合、試料は専用ホルダの窪みに充填されます。しかし、前述したように充填の仕方によって焦点円からのズレが生じるため、誤差に繋がります。そこで、粉末試料の詰め方について解説します。

図11に大まかな流れを示します。まず、予め調整された粉末試料をホルダの窪みに投入します(図11(a, b))。その後、窪み一杯に粉末が充填されるようにスライドガラスなどで押し固めるように詰めます(図11(c, d))。ただし、強く押し過ぎると余計な応力が試料に加わる可能性があるため、力を入れ具合には注意が必要です。最後にホルダを逆さまにして詰めた試料が落ちなければ完成です(図11(e, f))。充填状態としては、窪みに過不足なく詰められているのが理想的です(図11(g))。それよりも多くても少なくとも焦点円からのズレに繋がるため、測定結果に誤差が含まれる可能性があります。

試料ホルダは、ガラス製が広く使われていますが、Al 製や Si 製のホルダもあります。特に、Si 製は X 線回折の生じない面で切り出した単結晶で作られているため、測定結果に Si の回折ピークが入りません。そのため、無反射板とも呼ばれます。

### 2-2-1-4-2 試料調整

粉末 X 線回折により多結晶試料から構造情報を得る際、粒径と残留歪の影響に注意する必要があります。図12に無配向試料と配向性試料の  $2\theta$ - $\theta$  パターンおよびシミュレーションパターンを示します。無配向試料のパターンは、無配向時のシミュレーションパターンと同じピーク本数、ピーク位置、強度比であることが分かります。一方、配向性試料は、特定の結晶方位のピーク強度が強く、他の回折ピークはほとんど観測されません。つまり、配向性を持つと  $2\theta$ - $\theta$  パター

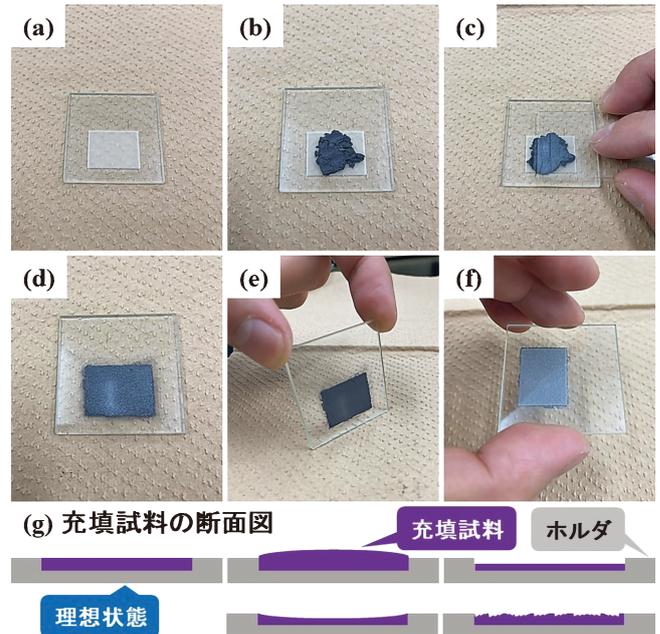


図11 (a-f)粉末試料の詰め方。(f)はホルダを裏返して落ちないことを確認しています。(g)ホルダ断面から見た充填状態の模式図。窪みに過不足なく粉末が詰まっている状態が理想です。

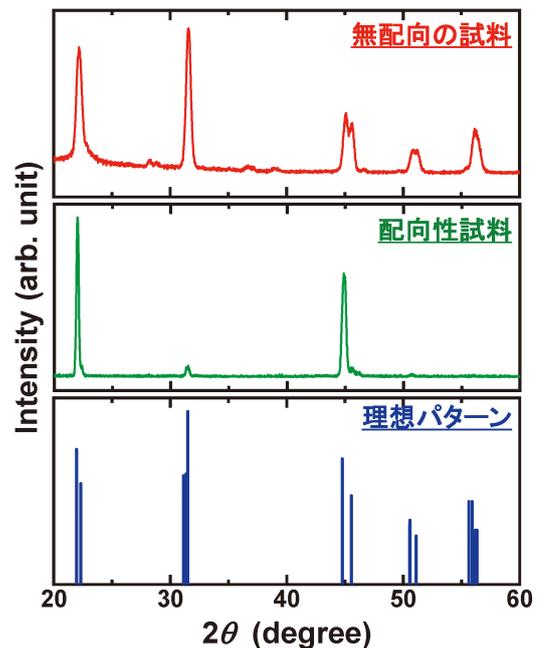


図12 配向性による回折パターンの変化。(a)無配向試料、(b)配向試料、(c)無配向時のシミュレーションパターン。

ンから得られる情報が限定されます。粒径が大きい粉末試料においても同じことが生じます。無配向試料であるにも関わらず、あたかも配向性を持つような測定結果が得られる場合があるため、粒径は数  $\mu\text{m}$  以下であることが望ましいとされています。また、粉末の作製時や充填時に余計な応力が加わると、格子面間隔が変化する(残留歪が生じる)可能性があり

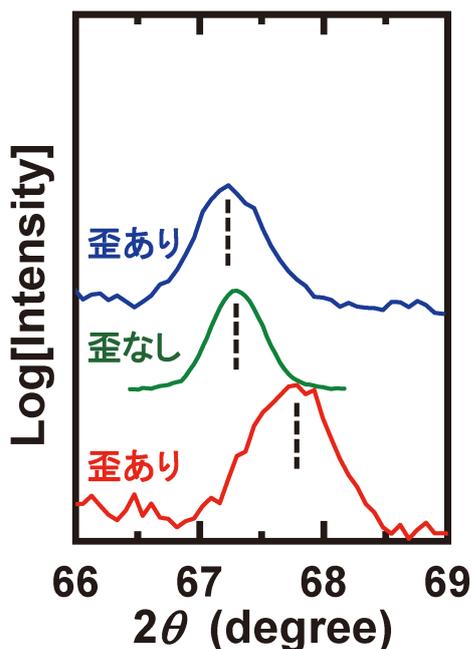


図13 歪を導入した際のピーク位置の変化。試料は白金です。歪方向によって左右にズレが生じています。これを逆手に取ることで、歪量の算出や応力印加による構造変化に関する情報が得られます。

ます。この場合、図13に示すようにピーク位置にズレが生じるため、正しい構造情報が取得できなくなります。

#### 2-2-1-4-3 標準試料による補正

どれだけ丁寧に装置や試料の調整を行っても誤差を完全に無くすことは困難です。そこで、最後の一押しとして標準試料を用いた補正が有効になります。これは、ピーク位置の補正が可能であり、外部標準法と内部標準法があります。使用する標準試料は、装置の購入時に付属しているものと、メーカーから購入できるものがあります。

**外部標準法：**装置の光路調整を行った後に、回折ピークの位置が保証されている試料を測定します。測定結果より、ピーク位置と保証値のズレを把握します。その後、目的の試料を測定します。この時、試料が調整されていれば、標準試料を測定した時と同じ分だけピーク位置がズレて検出されるはずなので、格子面間隔を算出する際に、そのズレ分を補正することで正確な構造情報に近づけることができます。あるいは、標準試料の測定結果が保証値と同じになるまで装置の調整を繰り返すことで、含まれる誤差の度合を低減できます。

**内部標準法：**目的の試料に粉末状の標準試料を混ぜ込む、あるいは塗布することで両者の回折パターンを同時に測定する方法です。そのため、粉末試料やバルク試料に適しています。補正方法は外部標準法と同じです。両者の回折パターンが混在するため、ピークの重なりなどが懸念されます。しかし、試料交換に伴う誤差が排除でき、実状に即した結果での補正ができます。

図14にSiを用いた内部標準法の実施例を示します。測定

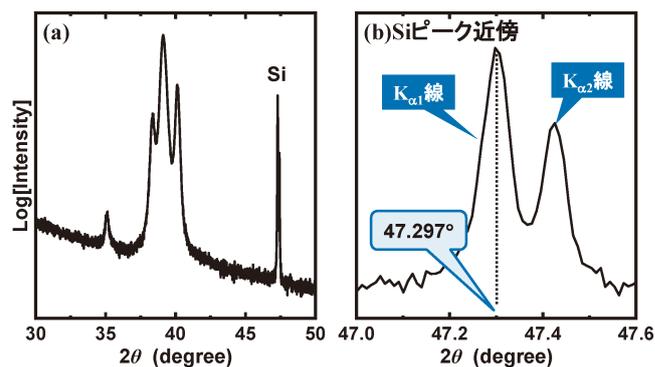


図14 内部標準法の実施例。

結果には目的材料に起因したピークとSiに起因したピークが観測されています。Siのピーク位置は保証されていますので、 $K_{\alpha 1}$ 線の値を読み取ると47.297°でした。保証値は47.301°であることから、格子定数の算出時に差分を考慮する、あるいは保証値となるように装置を調整することで正しい構造情報が得られます。数値を合わせる桁数は装置の分解能に依存しますので、確認しておきましょう。

### 2-2-1-5 粉末 X 線回折測定<sup>(5)</sup>

#### 2-2-1-5-1 手順

装置構成や光学系の章において、多くの考慮すべき事項について記載しました。しかし、粉末 X 線回折による測定は決して難しいものではありません。そこで、粉末試料で  $2\theta$ - $\theta$  パターンを測定する際の手順について解説します。

まず、装置を起動することで可動軸座標の初期化(イニシャライズ)が始まります。これは、装置側でプログラムされているため、オペレータで何かを行う必要はありません。次に、利用したい光学ユニットをセットして、光路調整を行います。多くの場合、装置によって選択できる測定内容が決まっており、それに合わせた光学系が付属しています。そこで、オペレータは光学系にセットする発散・散乱スリットなどのスリット開口幅を選択します。光路調整が終わると測定です。予めホルダに充填した試料をセットし、オペレータが設定した測定プログラムを走らせることで、 $2\theta$ - $\theta$  パターンが取得できます。

実際に測定してみると分かりますが、上述のように難しい作業はありません。装置の操作方法さえ修得すれば、構造情報が取得できます。

#### 2-2-1-5-2 測定プログラム

回折パターンを測定するには、予め測定プログラムを作成する必要があります。装置メーカーによって制御ソフトのインターフェースは異なりますが、基本となる設定パラメータは測定範囲、測定ステップ、各ステップでの測定時間です。測定範囲はオペレータの測定したい角度範囲を設定するだけです。ただし、装置によって稼働限界があるので、注意しま

