X線分析の精度と有効温度因子

稲垣 道夫*・古橋 博*・中 重治*

(昭和47年1月13日受理)

Accuracy and Effective Temperature Factor in X-ray Analysis

Michio INAGAKI, Hiroshi FURUHASHI and Shigeharu NAKA

Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya)

The importance of the effective temperature factor in X-ray analysis was shown by presenting the results of measurement of the effective Debye parameter B_{eff} on some crystalline samples. Calcium fluoride precipitated from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by HF had three times larger value of B_{eff} than the commercial reagent grade one. This value corresponded to the value after grinding of reagent grade CaF_2 for more than 20 hrs. Rutile formed by the phase transformation from anatase with very fine grain was found to have relatively large value of B_{eff} at the beginning of transformation. It was shown that very large error in the quantity of the crystalline phase might be introduced from the neglect of the effective temperature factor if intensity of the diffraction line at high angle side was used. It was also shown to obtain more reliable results on the ion distribution in spinels (GeCo_2O_4 and CoAl_2O_4) by finding the one gave the best linearity between $\log(I_{obs}/I_{calc})$ and $(\sin^2\theta/\lambda^2)$. By this revised method, the effect of the difference in the effective temperature factor from specimen to specimen on the conclusion can be neglected.

1. 緒 言

結晶性粉体のX線分析において、X線回折線強度は重要な情報であり、強度の測定から結晶相の同定、定量あるいは結晶中のイオン分布の測定などがおこなわれている。我々は、さらに、X線回折線強度に影響をおよぼす諸因子のうち、いわゆる温度因子(Debye-Waller 因子)が同一化合物でもその結晶の状態によって大きく変ることを示した。¹⁾ この実測される温度因子(有効温度因子)は、原子の熱振動のみでなく、試料の不完全性にも関連

しているものと考えられている^{2,3,4)}ので、従来回折線の半価巾から求められているいわゆる格子歪と有効温度因子との関係について検討した。⁵⁾

有効温度因子が試料結晶の状態につよく依存することは、回折線強度をとりあつかうX線分析において、この因子の違いを無視すれば重大な誤差を生じかねないことを示している。本報告では磨砕、調製法または転移生成時期の相違によって有効温度因子が大きくことなることをフッ化カルシウムと二酸化チタンを用いて示すととも

* 名古屋大学工学部。名古屋市中千種区不老町
昭和46年10月12日 第8回X線分析討論会にて講演
1) Inagaki, M. Furuhashi, H. Ozeki, T. Mugishima, H. and Naka S., J. Mat. Sci. 6, (1971) 1520
2) R. W. James: *The Crystalline State*, Vol. II, p. 20 G. Bell and Sons, London (1965)

3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, p. 233 and p. 243 The Kynoch Press. (1962)
4) Hoard, J. L. Hughes, R. E. and Sands, D. E., J. Am. Chem. Soc. 80, (1958) 4507
5) 稲垣, 古橋, 尾関, 中: 粉体討論会講演(昭46.10.29.富山)

に、X線分析たとえば検量線を用いた定量分析においてこの有効温度因子の重要性を検討した。また、X線状態分析、たとえば結晶構造中の陽イオン分布の決定の際にもその有効温度因子が結論に重要な影響を及ぼしうることを GeCo_2O_4 および CoAl_2O_4 スピネルについて例を示した。

2. 実験

一般に hkl 回折線の実測積分反射強度 $I_{\text{obs}}(hkl)$ は、

$$I_{\text{obs}}(hkl) = k \cdot j \cdot LP(\theta) \cdot A(\theta) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot T(\theta) \quad (1)$$

と書かれる。²⁾ ここで、 R は入射X線強度など実験条件によって決まるスケールファクターと呼ばれる実験定数であり、 j は (hkl) 面の多重度、 $LP(\theta)$ はローレンツ・偏光因子、 $A(\theta)$ は吸収因子、 $|F(hkl)|^2$ は構造振幅、そして $T(\theta)$ がいわゆる温度因子と呼ばれるものである。これらの因子のうち、 k と $T(\theta)$ 以外は結晶構造や hkl 回折線の回折角 θ 、あるいは試料の吸収係数などが知られれば計算しうる値であり、それらの積は理論強度 $I_{\text{calc}}(hkl)$ である。また、 $T(\theta)$ は一般にデバイパラメーターと呼ばれる値 B を使って、

$$T(\theta) = \exp \{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2\} \quad (2)$$

と表わされる。したがって、式 (1) は変形されて、

$$\ln \{I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}\} = \ln k - 2B (\sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (3)$$

となり、 $\ln \{I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}\}$ を各 hkl 回折線の $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ に対してプロットすれば直線関係がえられ、その勾配から有効デバイパラメーター B_{eff} の値が求められる。

各回折線の積分反射強度は回折線図形を高角側から低角側へ $1/4^\circ/\text{min}$ または $1/8^\circ/\text{min}$ の速度でゴニオメーターを走査してえられた計数値から、回折線図形の前後で求めたバックグラウンドを差引くことによって求めた。各結晶性試料について、互いに重なり合うことがなく、できるだけ広く $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ 値の異なる何本かの回折線を選んだ。使用したX線は、 $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{CoK}\alpha$ または $\text{MoK}\alpha$ であり、強度の計数には、シンチレーション計数管と波高分析器を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 磨砕したフッ化カルシウムと調製法を異にするフッ化カルシウムの有効デバイパラメーター

市販フッ化カルシウム CaF_2 (試薬特級) をメノー乳鉢を用いて空気中室温で磨砕した。磨砕を継続しながら適宜の時間間隔で少量の試料を採取することによって、磨砕時間を異にする試料をえた。3種の試料についての

Fig. 1 The relations between $I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}$ and $\sin^2 \theta / \lambda^2$ for ground specimens of CaF_2

Fig. 2 The change of effective Debye parameter B_{eff} with grinding time for CaF_2 . The values of B_{eff} for annealed specimen and for precipitated specimen are also shown.

$\log \{I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}\}$ と $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ の関係を Fig. 1 に示した。また、求められた B_{eff} の値を磨砕時間の関数として Fig. 2 に示した。磨砕の進行とともに B_{eff} は急激に増加し、或る一定値に近づく。この一定値は原試料の2倍以上の大きな値である。また、Fig. 2 中には、磨砕に用いた原試料を 1200°C で2時間加熱焼鈍したものについての B_{eff} 値と、水酸化カルシウム水溶液からフッ酸によって沈澱させてえられたものの B_{eff} の値とを示してある。

Fig. 2 は CaF_2 の B_{eff} が磨砕のみならず、その調製条件によって大きく異なることを示している。この B_{eff} 値は原子の平均二乗変位に関係づけられる値であり、^{2,3)} それは原子の熱振動のみでなく、原子の平均位置からの静的な変位によっても影響をうける¹⁻⁵⁾ ものである。したがって磨砕試料あるいは沈澱生成物が大きな B_{eff} 値を持つことは、その試料が多種多様なそして多量の欠陥を含んでいることであろうから、 B_{eff} 中の静的変位に由来する成分が増大したことに原因していると考えられる。Fig. 2 の結果は沈澱生成物がかなり微粒であることを含めて、上の考えと矛盾しない。

3.2 転移過程で生成した二酸化チタンの有効デバイパラメーター

チタニウム・イソプロポキシド $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ を約 90°C で加水分解すると非常に微細な粒の二酸化チタンがえられる。⁶⁾ 本実験では加水分解後約30分間 90°C で熟成することによってえられたものを原試料とした。X線回折からは少量のブルッカイトを含むアナターゼであった。ブルッカイトは 500°C の短時間処理ですでに消失していることを認めた。この原試料を 500° , 600° , 700° , 1300°C に加熱処理し、生成したルチルについて有効デバイパラメーター B_{eff} を測定した。また、生成ルチルの量をルチルの110回折線 ($2\theta=27.5^\circ$) とアナターゼの101回折線 ($2\theta=25.4^\circ$) の積分強度を用いてあらかじめ求めた検量線から推定した。Fig. 3 にて処理時間を異にする試料についての $\log(I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}})$ と $(\sin^2 \theta/\lambda^2)$ との関係を示した。また、 B_{eff} を生成ルチル量 x_{rutile} の関数として Fig. 4 に示した。

試料中にはルチルとアナターゼが共存するために互に近接している回折線も多く、 B_{eff} の決定に使用しうる回折線の数に限られてくる。そのうえ、ルチル量が少ないと回折線強度の測定精度は低下するので B_{eff} の精度

Fig. 3 The relations between $I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}$ and $\sin^2 \theta/\lambda^2$ for TiO_2 heat-treated at 600°C for different hours.

Fig. 4 The change of effective Debye parameter B_{eff} with content of rutile formed. ●: heat-treated at 600°C , △: at 500°C , ▲: at 700°C , ○: at $1,300^\circ\text{C}$

はルチル生成量の少ない側で特に悪い。しかし、Fig. 4の結果は、アナターゼからの転移初期に生成したルチルは非常に大きな B_{eff} 値を持っていることを示している。 1300°C 処理物の B_{eff} が到達しうる最低値としても、転移初期に生成するルチルはその約5倍も大きな B_{eff} 値を持っており、より多くの欠陥を含んだものであることが知られる。

前節および本節の結果は、同一化合物においても試料毎に B_{eff} の値が非常に違うことを示しており、このことは、X線分析においてもきわめて重要な事実である。たとえば、検量線を用いて反応生成物を定量する場合に、実際の生成物の B_{eff} と検量線を作るために用いた標準試料の B_{eff} とが異なることが極く一般に起こりうることであり、したがって生成量に誤差を生じることとなる。たとえば、簡単に A, B 2種類の結晶が共存している試料を考え、A, B 両相の割合 x_A , x_B と両相のある適当な回折線の回折線強度 I_A および I_B との関係が、一般に、

$$x_A/x_B = \alpha \cdot I_A/I_B \quad (4)$$

と簡単に表わすことにする。式(4)において、係数 α は理論的には両相に対する(1)式右辺の各因子の比、すなわち、

$$\alpha = j_B \cdot LP_B \cdot A_B \cdot |F(hkl)|_B^2 \cdot T_B / j_A \cdot LP_A \cdot A_A \cdot |F(hkl)|_A^2 \cdot T_A \quad (5)$$

である。今仮りに、標準試料として用いた A 相の有効因子が、実際に試料中に存在する A 相の有効温度因子、 T_A と異なっていると考えると、実際の試料中での両相の割合 x_A , x_B と強度 I_A , I_B とは、

$$x'_A/x'_B = \alpha' \cdot I_A/I_B \quad (6)$$

となる。ここで α' は、

$$\alpha' = j_B \cdot LP_B \cdot A_B \cdot |F(hkl)|_B^2 \cdot T_B / j_A \cdot LP_A \cdot A_A \cdot |F(hkl)|_A^2 \cdot T'_A = \alpha \cdot T_A/T'_A \quad (7)$$

である。したがって、式(4)と(6)を合わせて、

$$x'_A/x'_B = \alpha \cdot (T_A/T'_A) \cdot (I_A/I_B) = (T_A/T'_A) \cdot (x_A/x_B) \quad (8)$$

となる。そこで、本実験の TiO_2 についての結果を参考として、標準試料の B_{eff} が $0.4 \text{ \AA}^2$ であるのに対して、実際の試料中の A 相の B_{eff} が $2.0 \text{ \AA}^2$ であるとし、110回折線 ($2\theta=27.5^\circ$) と 521 回折線 ($2\theta=140^\circ$) の2つの

Fig. 5 The relations between real content of A phase x'_A and apparent content x_A determined from high angle and low angle diffraction lines.

回折線を使う場合を考え、式 (8) から x_A と x'_A の関係を求め、Fig. 5 に示した。

この結果は B_{eff} が異なることの影響が無視しえないことを示しており、特に高角にある回折線を使う場合に顕著である。したがって、回折線強度を用いて定量する場合には、 B_{eff} が異なる効果をより少なくするために、できるだけ低角にある回折線を用いるべきである。

3.3 GeCo_2O_4 および CoAl_2O_4 スピネルの陽イオン分布の決定における有効デバイパラメーター

スピネル型化合物の場合、四面体位置および八面体位置への陽イオンの分布はX線回折線強度の測定から推定されていることが多い。^{7,8)} たとえば、220 と 440 回折線の強度比 $I_{(220)}/I_{(440)}$ を理論値と比較することによって陽イオン分布を決定する方法が提案されている。⁸⁾ しかし、強度比 $I_{(220)}/I_{(440)}$ を考えるうえに有効温度因子の値は試料の状態に強く依存していることを無視することはできない。 GeCo_2O_4 スピネルについては、実測強度比 $I_{(220)}/I_{(440)}$ が理論値の最大値よりはるかに大きく、陽イオン分布を決定しえなかったとの報告がある。⁸⁾ そこで、我々は B_{eff} が試料の調製条件によって大きく変ることを考慮して、 $\log(I_{obs}/I_{calc})$ と $(\sin^2 \theta/\lambda^2)$ との関係が最も良い直線性を示す理論強度を求め、その理論強度を与える陽イオン分布から、実在試料中の陽イオン分布を決定

Fig. 6 The relation between I_{obs}/I_{calc} and $\sin^2 \theta/\lambda^2$ for CoAl_2O_4

Fig. 7 The relation between I_{obs}/I_{calc} and $\sin^2 \theta/\lambda^2$ for CoAl_2O_4

する方法を提案した。⁹⁾ Fig. 6 には固体反応で作った GeCo_2O_4 スピネルについての結果を示した。正スピネル構造 $(\text{Ge})_{tetra}[\text{Co}_2]_{octa}\text{O}_4$ を仮定した場合に $\log(I_{obs}/I_{calc})$ と $(\sin^2 \theta/\lambda^2)$ の関係は最も良い直線性を示した。この場合も、実測強度比 $I_{(220)}/I_{(440)}$ は約 0.9 であって、理論値の最大値 0.73 (正スピネル構造に対応) より大きい値を与えている。また、Fig. 7 は固体反応で作った CoAl_2O_4 スピネルについての結果であり、いずれも陽イオン分布を $(\text{Co}_{0.82}\text{Al}_{0.18})_{tetra}[\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{1.82}]_{octa}\text{O}_4$ とした場合に最も直線性が良好であり、実験温度範囲内で陽イオン分布の温度依存性が無い、あったとしても非常に小さいことが知られる。なお、Fig. 7 に示した 3 試料についての直線からの平均二乗偏差は約 0.02 であり、またこの直線からスケールファクター k および有効温度因子を求めて観測強度を規格化することによって求めた R 因子は約 0.01 であった。本研究では、わずか 8 本の回折線を用いたにすぎないので、さらに多数の回折線を用いることによって、この R 因子はさらに小さな値となることが期待される。

Fig. 6 および 7 の結果が示すように、スピネル中における陽イオン分布を決定するに際しては、その試料自体の B_{eff} の値が理論値とは全く異なることを考慮することが必須である。そして、このことはまた、スピネルに限らず広く一般に回折線強度比を取り扱う場合には、 B_{eff} を考慮する必要があることを示している。

4. 結 言

X線回折線強度を用いるX線分析において、有効温度

7) Verway, E. J. W. and Heilman, E. L., J. Chem. Phys. 15 (1947) 174; Bertaut E. F., C. R. Acad. Sci. 230 (1950) 213.

8) Datta, R. K. and Roy, R., J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 578.

9) 古橋, 稲垣, 中: 窯業基礎討論会講演 (昭. 46. 1 東京)

因子が、その結論に重要な影響を与えることを示した。まず、 CaF_2 では、その磨砕によって有効デバイパラメーター B_{eff} が大きく増加するうゑに、その調製条件によっても B_{eff} が変化することを知った。また、 TiO_2 では、アナターゼからの転移の初期に生成するルチルは、最終的に生成するものよりもはるかに大きな B_{eff} を持っている。これらの結果は、結晶相の量を回折線強度から検量線を用いて決定する場合に、 B_{eff} 値の異いを無視すると重大な誤差が生ずることを意味しており、その影響は高角にある回折線を用いるほど大きいことを示した。化合物中のイオン分布を決定する際には、この B_{eff} は重要であり、二つの回折線の実測強度比を理論値と比べる方法では、その試料が持っている B_{eff} 値を

考慮することができない。そこで、数本の回折線を用いて $\log(I_{obs}/I_{calc})$ と $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ の直線性を検討し、最も良好な直線性を与えるイオン分布を求める方法によるべきであることを GeCo_2O_4 および CoAl_2O_4 ビネルを用いて示した。

なお、 B_{eff} の結晶への依存性はまだ明らかでないが、磨砕による B_{eff} の変化が広い範囲の数値にわたるものもあれば、非常に狭い範囲でしか変化しないものもあることが知られており、²⁾ 各化合物種によって、 B_{eff} の変化は異なっていると考えられる。今後より多くの試料についての B_{eff} の測定が必要であらう。

本研究の遂行に当っては、尾関知正、川嶋明宏両君の協力をえた。ここに記して謝意を表する。