X 線回折の限界

早稲田 嘉 夫*

1. はじめに

物質化学・材料工学の研究において、対象物質の原子レベルの構造を知ることは出発点である。そして、X 線回折は、この構造情報を得るための手段として最も一般的である。最近の X 線回折装置はコンピュータによる自動化が進み、X 線回折の基本知識があまりなくても構造解析が可能になりつつある。言い換えると、X 線回折という汎用研究手法のブラックボックス化現象もあり、危険な側面さえある。一方、X 線回折による物質あるいは材料の構造研究は、広いエネルギー領域で超強力 X 線を発生する「放射光」の出現あるいはエネルギー分析可能な半導体検出器などの X 線計測機器の進歩に伴って、従来は不可能であった構造の情報が得られるようになりつつあり、その意味で「X 線回折の限界」がどんどん縮小しているとも言える。ただし、X 線回折の限界は、対象とする試料の状態[例えば単結晶、多結晶、非晶質]などに依存する相対的な面もある。

そこで、本稿では、特殊な事項を取上げるのではなく、広く利用される粉末多結晶試料に対する《X 線回折の限界》を取上げる。

2. 粉末多結晶試料における定性分析(物質の同定)

最も一般的な X 線回折実験の目的は、試料が目指す物質で構成されているかを同定(Identification)することである。この作業は「粉末 X 線回折パターンが物質に固有で、混合物の場合は各成分のパターンを重ね合せた結果に対応する」という Hull⁽¹⁾の指摘に基づいて開発されたハナワルト法⁽²⁾

と呼ばれる手法を用いて、最近では約48000種類の物質に関する情報を集録した JCPDS データベースを組合せ、コンピュータで行われることが多い。

この手法は、観測される X 線回折ピークの位置(2θ)から算出される面間隔の値(d)と各ピークの相対強度が検索の「キーデータ」となる。しかし、最近ではこれらのキーデータの算出がコンピュータによって機械的に処理され、ディスプレイ画面に数値の数値として提供されるので、隠れた限界(落とし穴)があるといっても過言ではない。なぜならば、作業は単純でも、Bragg の式 $2d \sin \theta = \lambda$ を用いて算出する面間隔の値(d)は、図 1 に例示するようなピーク位置(2θ)の決定方法により直接的な影響を受けるからである。ここで λ は用いた X 線の波長である。最近の X 線回折装置の機械的精度は十分高く $\pm 0.005^\circ/2\theta$ [簡易型でも $\pm 0.05^\circ/2\theta$] は保証されると考えてよいが、言い換えると試料の調整の不備、測定条件の選択の不備によって X 線回折の限界が変動する。例えば、レートメータの時定数を大きく取りすぎた状態[X 線回折強度の変動はみかけ上少なくなる]で走査速度が速いとピーク強度は低下し、かつピーク形状も非対象となる。したがって、検索の「キーデータ」が不正確になってしまう。粉末試料の X 線回折強度は、結晶性の良い微細な結晶がすべての方向に均一に分布していることを前提としているから、試料の粒径が粗大であれば試料が示すべき X 線回折パターンが得られないことも多い。石英粒子の実験において、試料の粒径を $5 \mu\text{m}$ 以下にすれば、標準偏差が 1.4% という報告が参考になる⁽³⁾。

実験条件に問題がない場合でも、測定データから算出される面間隔の値(d)の変動は $\pm 1\%$ 程度、ピーク強度比の誤差は $\pm 10\%$ 程度見込まれることに留意する必要がある。しか

* 東北大学教授；素材工学研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Precise Parameter Measurements by X-ray Diffraction; Yoshio Waseda(Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai)

Keywords: X-ray diffraction, lattice parameter, chemical analysis identification, fine particle

1996年7月8日受理

図1 回折角の算出法(模式図)。

し、この手法による物質の同定は、3種類程度の成分の混合であれば「測定データは各成分のパターンを重ね合せた結果と対応する」という仮定が保たれ、大きな間違いを起こすことは少ない。言い換えると3種類を越える物質の混合になると、各成分の回折ピークが幾つか重なるので、この手法を用いて同定すること自身がかなり難しくなる。したがって、粉末多結晶試料における定性分析の限界は、3成分までということになる。そして、3成分混合試料の場合でも人間の経験と判断が極めて重要である。先端技術が急速に発達している時代としては意外に感じられるが、これが現実である。測定データの特徴を調べデータベースのレファレンスデータ1つ、1つと順次検索する方法から、最近ではそれぞれのレファレンスデータの特徴が対象とする測定情報に含まれているかどうかをチェックしていく、人の眼による検索に類似した作業ができる次世代のプログラムの開発も進みつつある⁽⁴⁾。したがって、かなり近い将来に粉末多結晶試料における定性分析の限界は改善されることが予想される。

3. 粉末多結晶試料における格子定数の決定

粉末試料における成分の同定作業が終了し、それぞれの回折ピークの指数付ができれば、通常、単位格子の形と大きさを記述するために必要な格子定数を算出する。この格子定数の値は、試料の履歴あるいは測定温度などによっても変化する構造敏感な情報である。例えば試料が不純物を固溶していれば回折ピークの位置はシフトする。また、多くの無機物質は1度の温度変化に対して0.001%程度体積変化を起こすことが知られているので、本来、格子定数の報告には測定温度を明示する必要がある点に注意したいものである。言い換えると、例えば格子定数を±0.01%の誤差範囲内で決定したい場合、恒温室における測定が必須である。

結晶系の格子定数を求める手順自身は比較的容易で、指数が判明している回折ピークの面間隔を精密に測定し算出すればよく、比較的信頼性の高い値を得ることができる。原理的

には回折ピークの角度 θ と面間隔 d との関係は、Braggの式を θ で微分して得られる次式が基本となる。

$$\Delta d/d = \Delta \lambda/\lambda = \Delta \theta/\tan \theta \quad (1)$$

式(1)は θ をできる限り180°に近づけると分解能に相当する $\Delta d/d$ を大きくできるので、 d の値を高い精度で決定できることを示唆している。この点は、図2の結果からも容易に理解できる。また、低角度側では分離が悪い $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ による回折ピークの重なりも、通常高角度側では完全に分離して観測できるので、格子定数の決定には高角度側で観測される回折ピークを利用することが望ましい。ただし、高角度側では回折ピークの強度が減衰することも留意しておかなければならない。

具体的作業においては、回折ピークの拡がり、あるいは非対称化に伴うピーク位置の算出において生ずる誤差が、X線回折の限界を左右することが多い。回折ピークの拡がり、非対称化は、ゼロ点設定の不十分さなどの単純なミスアライメントがなくても、下記の理由に伴ってX線回折装置の光学系が理想的状態にないことに起因する要因がある。

- (1) X線源は一定の焦点サイズをもち、無限小ではない。
- (2) 受光スリット幅が無限小ではない。
- (3) 吸収の程度によるが、X線が試料中に侵入し、回折の実効中心が必ずしも試料表面と一致しない[吸収効果]。
- (4) X線光学系は通常集光法であるから、厳密には試料面が焦点円の曲率で湾曲してはならない。しかし、通常試料は平板である[水平発散効果]。
- (5) 通常ソーラススリットを用いて抑えてはいるが、入射ビームが垂直方向に発散している。[垂直発散効果]。

なお、上記要因の(1)および(2)は回折ピークを対称的に拡げるが、(3)~(5)は非対称的に拡げるように働くので、精密な格子定数を求めるには、上記要因に伴う回折ピークの測角誤差を補正する必要がある。この作業に伴う誤差がX線回折の限界を左右する。上記(3)~(5)の要因は、Willson⁽⁵⁾およびPike⁽⁶⁾の提案を参考に、装置の幾何学条件および目的とする試料を設定すれば、補正可能である。ここでは、図3にシリコン粉末に関するゴニオメータ半径185 mm、発散スリッ

図2 回折角の誤差と面間隔 d の誤差との関係。

ト1°, 2°および4°の場合の計算例を示す。また、平板試料面はゴニオメータの回転軸に完全に一致させなくてはならないのに対して偏心していると、図4に例示するような誤差を生ずる点も留意すべきである。なお、偏心に伴う誤差は低角度側で著しい。これらの誤差を比較的容易に算定し補正する方法としては、既に格子定数が精密に測定された高純度シリコンあるいはタングステン粉末などを標準物質として対象とする試料に混合して実験を行う「内部標準試料法」が推奨されている。

これらの諸条件を考慮すると、一般に格子定数の値を誤差±0.1%で決定することは容易であるが、±0.01%で決定することは容易ではない。そしてこれが、現在の粉末X線回折の限界と理解すべきである。もちろん、格子定数精密測定専用の装置を用することにより、格子定数の絶対値を6桁、7桁まで決定することができるので、X線回折の限界自身は、汎用X線回折装置を利用する場合に比べ各段に縮小する。このような目的別の特殊使用装置の場合、式(1)からも明らかなように、特性X線の波長の拡がりを通常のCuKα線の $\Delta\lambda/\lambda=3\times 10^{-4}$ より小さくする必要がある。このためチャンネルカットと呼ばれるU字型に加工した2組の結晶モノクロメーターを使う通称四結晶モノクロメーターを備えたX線回折装置で、検出器も入射X線に対して両側に移動して測定する方法が採用される⁽⁷⁾。例えば、四結晶型

図3 実験条件に依存する(3)~(5)の要因に伴う系統的誤差。

図4 実験条件に依存する偏心に伴う誤差。

の装置でゲルマニウム単結晶の(400)面における反射を利用するとCuKα線の $\Delta\lambda/\lambda$ を 2.3×10^{-5} に小さくできるので、測角精度を十分確保さえすれば、格子定数の絶対値を±0.005%程度で決定できる。なお、国際結晶学連合の呼びかけに基づいて世界の15箇所で実施したシリコン粉末の測定結果は、298 Kにおける格子定数0.357 nm[平均精度±0.002%]という報告例が参考になる⁽⁸⁾。ただし、この場合でも15箇所の機関からの報告における最大値と最小値の差は±0.012%あり、これが粉末X線回折の限界とも言える。

4. 微粒子のX線回折データの解析

近年、素材自身の機能化あるいは高機能材料の合成に不可欠な要素技術として、素材微粒子の形状と大きさを整える形態制御化の研究が急増している⁽⁹⁾。またメカニカルアロイングなど、素材微粒子を出発点にする材料加工法の研究も盛んである⁽¹⁰⁾。したがって、粉末というより微粒子という範疇に入る試料のX線回折に関する情報も重要である。なお、1つの粒子は図5に模式的に示すように、複数の単結晶とみなせるような微結晶[通常、結晶子と呼ぶ]により構成されている。ただし、結晶子の大きさは粒径と同じになることもあるが、粒径と結晶子は異なる物理量である。

粉末試料におけるX線回折は、前述のように結晶性の良い微細な結晶がすべての方向に均一に分布していることを前提としているから、当然結晶子は小さい方が回折ピークが鋭く、再現性もよい結果が得られる。しかし、よく知られているように、結晶子が一定以上に微細、例えば直径0.1 μm以下になると同一の回折を生ずる周期性領域が小さくなるので、X線回折ピークは拡がりを示すようになる。また、メカニカルアロイングなどによって試料に歪が加えられつつ微細化すると、例えば隣接結晶子間あるいは同一結晶子内でも場所により異なる歪を受け、面間隔がランダムな変化を生ずることが十分予想される。このような不均一歪が加えられた試料のX線回折ピークも拡がりを示す。したがって、微粒子のX線回折パターンの場合、この2つの点を考慮した解析が要求され、Hallの方法⁽¹¹⁾の利用が一般的である。結晶子の大きさと不均一歪の両方に起因するX線回折ピークの拡がりがある場合、次式が成立する

$$\beta \cos \theta / \lambda = 2\eta \cdot \sin \theta / \lambda + 1/\varepsilon \quad (2)$$

ここで、 β は結晶子の大きさ(ε)に起因する回折ピークの拡がり[積分幅: 回折ピークの高さと同じで面積が等しい長方形の幅]、 η は不均一歪である。このHallの方法を利用するには、複数の回折ピークについて積分幅を算出し、 $\beta \cos \theta / \lambda$ と $\sin \theta / \lambda$ のグラフを描く。通常、図5のように両者には直線の相関が認められるので、最小自乗法で直線を引くと、式(2)から容易に理解できるように、直線の勾配が不均一歪 2η 、 $\beta \cos \theta / \lambda$ 軸との交点が結晶子の大きさの逆数 $1/\varepsilon$ を与える。なお、具体的な解析では、装置の光学系に伴う回折ピークの拡がりとは区別しなくてはならないので、例えば十分焼鈍し不均一歪を除去した直径20 μmの石英粒子を標準試

図5 粒径と結晶子(模式図)とHallプロットの例。

料として測定し、その回折ピークの拡がりを装置の光学系に起因する拡がりとして対象とする試料の実測値から差し引く。この補正法は結晶子の大きさが $0.05 \mu\text{m}$ 以下の場合十分有効であることが確認されているが、結晶子の大きさが $0.05 \mu\text{m}$ 以上の場合には標準試料の拡がりと同程度であり精度が落ちるので、必ず $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ による補正をする必要がある。また、結晶子の大きさは測定する面によって異なる場合もあるので、解析するピークは、可能な限り(111)と(222)、(200)と(400)のように同一の組に属する面からの回折情報を組合せて利用することが望ましい。

このように、直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下という微粒子の領域に少し入るだけで、X線回折データの解析は各段に難しくなる。現状では、対象とする試料の結晶子の大きさが $0.05 \mu\text{m}$ 以下で $0.005 \mu\text{m}$ 程度までの範囲にある場合は、結晶子の大きさを誤差±数%程度で決定できる。これが微粒子のX線回折の限界と考えられる。さらに、得られる値は、あくまでもX線回折という原子レベルの回折現象を利用した場合という条件付であり、通常他の顕微鏡観察などによる算定値との間には、かなり差異が認められる。

5. おわりに

本稿では、ごく身近で一般的に使用されているX線回折の「限界」という観点に立ったので、最先端技術を駆使した場合の限界には全く触れていない。もちろん、近年のコンピュータの進歩に伴って開発された種々のX線回折データ解析用プログラムを利用し、同時に指向性の極めて良い超強力X線源である放射光、あるいはX線の回折強度測定に半導体検出器や位置敏感型比例係数管などを利用することによって、従来は難しいと考えられてきた構造研究の支障が着実に

図6 SiおよびSiO₂の混合物に対するプロファイルフィッティングの例⁽¹²⁾。

一つ一つ解決されている。例えば、図6のように2種類の物質の回折ピークが複雑に重なり合った場合でも、それぞれを分離することができる⁽¹²⁾。また、各元素が固有のエネルギーで有する吸収端付近で生ずるX線異常散乱現象を利用すれば、原子番号が隣あうような系、例えばコバルトフェライトを対象にした場合でも、鉄(原子番号26)およびコバルト(原子番号27)の情報を分離し、コバルト原子がどのくらいの割合で酸素4配位の四面体位置あるいは6配位の八面体位置を占有するかを、定量的に求められるようになっている⁽¹³⁾。したがって、確実に「X線回折の限界」は縮小しており、今後の発展が期待できる。

文 献

- (1) A. W. Hull: J. Amer. Chem. Soc., **41**(1919), 1168.
- (2) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **8**(1936), 244; **10**(1938), 457.
- (3) H. P. Klug and L. E. Alexander: "X-ray Diffraction Procedures" (2nd Edition), John-Wiley & Sons, New York, (1974), p. 366.
- (4) Johnson/Vand program: Ind. Eng. Chem. Ed., **59**(1967), 19; PDSM program(米国環境保護局); SANDMAN program (Philips Co. Ltd.).
- (5) A. J. Wilson: J. Sci. Instrum., **27**(1950), 321.
- (6) E. R. Pike: J. Sci. Instrum., **34**(1957), 355.
- (7) 例えば、フィリップス社。
- (8) W. Parrish: Acta. Cryst., **13**(1960), 838.
- (9) D. Shindo, G. S. Park, Y. Waseda and T. Sugimoto: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 580.
- (10) 例えば、日本金属学会会報, Vol. **27**(1988).
- (11) W. H. Hall: J. Inst. Metals, **75**(1950), 1127.
- (12) H. Toraya: The Rietveld Method, Ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, (1992), p. 233.
- (13) Y. Waseda, K. Shinoda and K. Sugiyama: Zeit. für Naturforsch., **50a**(1995), 1199.