プロファイルフィッティング法による炭素のX線回折データの解析

藤本宏之*

(平成14年9月4日受理, 平成14年10月1日採択)

Analysis of X-ray Diffraction Pattern of Carbon by the Profile Fitting Method

Hiroiyuki Fujimoto*

The profile fitting method using the least square refinement was applied for the determination of the lattice constants and crystallite sizes of carbon. Firstly, the diffraction profiles of carbon and silicon as an internal standard were decomposed to the $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ profiles by Rachinger's method and then, the peak positions, heights and half widths of the two profiles were estimated. Using the obtained profile parameters as initial values, the least square refinements by Simplex method and Gauss-Newton method were carried out and both of the results were compared. The Gauss-Newton method showed the better convergence performance than that of Simplex method from the viewpoint of the convergence speed and the final convergence point.

KEYWORDS : Simplex method, Gauss-Newton method, Rachinger's method, Crystallite size

1. 緒言

1963年に日本学術振興会炭素材料第117委員会によって、「人造黒鉛の格子定数および結晶子サイズの測定方法」(便宜上、「学振法'63」と呼ぶ)が制定されてから、およそ40年が経過した¹⁾。この間に、X線回折装置や制御あるいは解析のためのコンピュータの技術が大きく進歩し、学振法もその時代の技術に即した方法へと改訂作業が進められている(「学振法'02」と呼ぶ)²⁾。筆者は、改定案に準拠したCarbon Analyzerと呼ばれる解析プログラムを開発し、現在市販されている。Carbon Analyzerでは、炭素および内部標準であるシリコンの $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の回折ピークを分離するためにPseudo-Voigt関数と呼ばれるプロファイル関数を用いて実測回折プロファイルをフィッティングする方法を採用している³⁾。その際、フィッティングの程度を表すR-因子を最小化させる方法としてSimplex法を採用している。しかしながら、この方法は繰り返し計算の回数が多く、収束が遅いという欠点を有する。また最適解を求める際の初期値をいかにして決定するかによって収束特性が大きく左右される。

そこで、本研究では収束特性を改善し、解析精度を向上させるために、Gauss-Newton法(GN法)による解析法を検討し、Simplex法との収束特性の比較を行うことにした。また収束特性に影響を与える初期値の決定方法としてRachingerのピーク分離方法も併せて検討することにした。

2. 解析条件の検討および実験

2.1 プロファイル関数と最小二乗計算方法

炭素およびシリコンの回折線プロファイルを表現するために、Pseudo-Voigt関数を用いることにした³⁾。この関数は、ローレンツ関数とガウス関数の混合関数であり、両者のそれぞれの分率を η 、 $(1-\eta)$ で表すと、ピークトップ T より低角側($2\theta < T$)、高角側($2\theta > T$)では、プロファイル $P_r(2\theta)$ はそれぞれ

$$P_r(2\theta) = \eta \frac{2}{\pi \beta_L} \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - T}{\beta_L} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2}{\beta_L} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - T}{\beta_L} \right)^2 \right] \quad \dots (1a)$$

$$P_r(2\theta) = \eta \frac{2}{\pi \beta_R} \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - T}{\beta_R} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2}{\beta_R} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - T}{\beta_R} \right)^2 \right] \quad \dots (1b)$$

$$\beta = \beta_L/2 + \beta_R/2 = (1 + R_{LR}) \beta_R/2, \quad R_{LR} = \beta_L/\beta_R \dots \dots \dots (1c)$$

で表現される。上式において、第1項がローレンツ関数項であり、第2項がガウス関数項である。 T 、 β_L 、 β_R 、 R_{LR} はそれぞれピークトップ、ピークより低角側および高角側のプロファイルの半価幅、両半価幅の比(非対称性)を表現している。この関数を用いて実測プロファイルをフィッティングすると、プロ

* Corresponding Author, E-mail: gn6h-fjmt@asahi-net.or.jp
奈良県桜井市朝倉台東6-3-17
6-3-17, Asakuradai-higashi Sakurai Nara 633-0003, Japan

ファイル全体の情報を反映したピークトップおよび半価幅を直接決定することができ、これより格子定数および結晶子サイズを求めることができる。プロファイルとしては炭素およびシリコンについて、それぞれK α 1, K α 2の2つのピークが存在するが、K α 1, K α 2のピークの強度比がおおよそ2:1の相似型ピーク関数であると仮定した。すなわち、両者の半価幅 β , ローレンツ分率 η および非対称性パラメータ $R_{L\beta}$ は等しくなるようにし、K α 1線あるいはK α 2線のどちらか一方のパラメータが変更されると連動して他方も変更されるようにプログラミングを行った。さらに、K α 1, K α 2回折線の位置はそれぞれのX線波長の違いによるものであるとの考え方から、それぞれの回折角 $2\theta_1, 2\theta_2$ の間には

$$\Delta\theta = 2\theta_{\alpha 1} - 2\theta_{\alpha 2} = 2 \tan \theta_{\alpha 1} \cdot (\lambda_{\alpha 1} - \lambda_{\alpha 2}) / \lambda_{\alpha 1} \quad (2)$$

の関係が成立するとして、フィッティングを行った。なお、フィッティングの信頼性はR-因子

$$R = \frac{\sum_{2\theta} |I(2\theta) - \sum P_r(2\theta)|}{\sum_{2\theta} I(2\theta)} \times 100 \quad (3)$$

により評価した。ここで、 $I(2\theta)$ は実測プロファイルを表す。Simplex法については、市販されているCarbon Analyzer Version 2.12の解析手順をそのまま適用し、GN法による解析は以下の手順に従った³⁾。

いま、初期値のパラメータベクトル $\mathbf{p}$ に対して、 $\mathbf{e}$ だけ移動したときに実測プロファイルとフィッティングプロファイルの二乗残差の和

$$\varepsilon = \sum_i v^2(2\theta_i) = \sum_{2\theta} (I(2\theta_i) - P_r(2\theta_i))^2 \quad (4)$$

が最小になるとすると、

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \varepsilon(\mathbf{p} + \mathbf{e}) = 0 \quad (5)$$

となる。ここで、 $\varepsilon(\mathbf{p} + \mathbf{e})$ は、 $\mathbf{p}$ に対して非線形であるので上式を $\mathbf{p}$ のまわりでTaylor展開を行うと

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_i} \varepsilon(\mathbf{p} + \mathbf{e}) = & 2 \sum_j \left(v(2\theta_j) \frac{\partial v(2\theta_j)}{\partial p_i} \right. \\ & \left. + e_k \frac{\partial v(2\theta_j)}{\partial p_k} \frac{\partial v(2\theta_j)}{\partial p_i} + e_k v(2\theta_j) \frac{\partial^2 v(2\theta_j)}{\partial p_i \partial p_k} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここで

$$A_{ji}(2\theta) = \frac{\partial v(2\theta_j)}{\partial p_i} \quad (7)$$

を要素とする行列 $\mathbf{A}$ を考えると最小点の近傍では第3項が無視できるため

$$\mathbf{A}'\mathbf{A}\mathbf{e} = -\mathbf{A}'\mathbf{s} \quad (8)$$

となる。これより $\mathbf{e}$ を求め $\mathbf{p} + \mathbf{e}$ を新しい初期値として繰り返し計算を行い、収束点を求めた。以上の計算を行うために、OSとしてWindows2000を搭載したIntel Pentium III processor (800MHz)のパーソナルコンピュータを用いて、プログラミング言語にはVisualBasic6.0を使用した。

2.2 最小二乗法による計算の際の初期値の決定

一般に、非線形最小二乗法においては、初期値をどのように決定するかということが重要である。収束特性が大きく左右され、発散する場合もあり得る。ここでは、初期値を決定するためにRachingerのピーク分離法を採用した。Rachingerの方法は、学振法63においても採用されており、この方法によって決定される初期値を用いて精密化を行うことは学振法の解析精度を向上させる最も直接的な方法であると言える。この方法によればCuK α 1線およびK α 2線の強度比 $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1}$ はおおよそ0.5であり、K α 2線プロファイルはK α 1線のそれより式(2)より見積もられる $\Delta\theta$ だけ高角側にずれる。すなわち

$$I_{\alpha 2}(2\theta + \Delta\theta) = 1/2 I_{\alpha 1}(2\theta) \quad (9)$$

$$I_{\text{total}}(2\theta + \Delta\theta) = I_{\alpha 1}(2\theta + \Delta\theta) + I_{\alpha 2}(2\theta + \Delta\theta) \quad (10)$$

の関係が成立する。この方程式をそれぞれの測定点に対して順次適用することで、K α 1線およびK α 2線のプロファイルを得ることができる。ここでは、 $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1}$ 分離係数は0.5とした。得られたそれぞれのプロファイルについて炭素およびシリコンの回折線のピークトップ位置、強度、半価幅および非対称性を読み取り最小二乗計算のための初期値として採用した。また得られた値を用いて学振法63に従った解析も同時に行い、Simplex法およびGN法による解析結果との比較も行うことにした。

2.3 解析試料

解析データとしては岩下より提供された回折プロファイルデータを用いた²⁾。この試料は、東洋炭素(株)社製等方性黒鉛(型番:IG-11)であり、内部標準試料としてシリコンが混合されている。学振法に基づく各種強度補正を施した後、Rachingerの方法によりK α 1, K α 2線プロファイルに分離しSimplex法およびGN法を用いてプロファイルフィッティングを行い格子定数および結晶子サイズを算出した。

3. 結果および考察

3.1 収束特性の比較

Fig.1～Fig.4中の(A)に、それぞれ炭素の002, 004, 110, 112および006回折線をRachingerの方法によってピーク分離した結果を示す。Rachingerの方法は非常に簡便、かつ確実にピーク分離できるメリットがあるが、一方ではデメリットとして例えばFig.2(A)とFig.3(A)に見られるように $2\theta = 56.1^\circ \sim 56.5^\circ$ と $2\theta = 76.5^\circ \sim 76.9^\circ$ の領域にK α 1線プロファイルに非常にブロードなゴーストピークが現れることである。このゴ

Fig.1 Profile fitting results for the 002 line of carbon and 111 line of silicon.

Fig.3 Profile fitting results for the 110 line of carbon and 331 line of silicon.

Fig.2 Profile fitting results for the 004 line of carbon and 311 line of silicon.

Fig.4 Profile fitting results for the 112 and 006 lines of carbon and 422 line of silicon.

Table 1 Convergence performance of Simplex method and Gauss-Newton method.

Deffraction lines	R-factor/%		Repeat calculation number/Cycle		Convergence time/sec		
	Simplex method	GN method	Simplex method	GN method	Simplex method/a	GN method/b	a/b ratio
002	13.49	12.28	490	2	63.09	0.42	150.4
004	9.62	7.41	490	5	90.38	0.93	96.9
110	14.36	5.98	190	5	31.45	1.09	28.8
112&006	9.66	4.83	390	2	171.21	1.21	141.1

ーストピークの形状は $K\alpha_1/K\alpha_2$ 分離係数に依存して変化する。すなわち、実測プロファイルの真の $K\alpha_2/K\alpha_1$ 分離係数が実際の分離に用いた係数0.5との間にわずかな差異を生じるために起こる現象である。また、**Fig.1** (A) 中の $2\theta=28^\circ \sim 29^\circ$ 付近のシリコンの111回折線の実測プロファイルの低角側が歪を受けているが、このような歪形状がノイズも含めて正確に $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 線に反映される。これに対して、プロファイルフィッティング法によるピーク分離法は、計算が煩雑であるが、実測プロファイルのひずみやノイズを平滑化させプロファイル全体の情報を反映した格子定数と結晶子サイズを与える。Rachingerの方法により分離した $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ プロファイルより直接読み取ったそれぞれの回折線のピーク位置、強度、半幅値および非対称性をもとに、それらを初期値としてPseu-

do-Voigt関数プロファイルを生成させ実測プロファイルと重ね合わせた結果を**Fig.1**～**Fig.4**中の (B) に示す。ローレンツ率のみプロファイルから直接読み取ることが不可能なため、初期値として便宜上、0.5を採用した。収束計算前の段階でのそれぞれの回折プロファイルのR-因子は図中に示したとおりである。この初期値を用いてSimplex法およびGN法による繰り返し収束計算を行った場合のフィッティング結果を**Fig.1**～**Fig.4**中の (C) および (D) に示す。収束計算はR-因子の値の小数第3位が変化しなくなった時点で終了とした。その時点での値と繰り返し計算回数、収束時間を**Table 1**に示す。いずれの回折線においても、GN法のほうが、R-因子がより小さくなっており、解析精度の高いことがわかる。計算速度の点においても、演算速度を28～150倍に高速化することができ

Fig.5 Convergence performance of Simplex method and Gauss-Newton method.

た。また、収束計算に用いた初期値に関しては、初期値より生成したプロファイル関数は実測プロファイルのおよその形状をほぼ再現しており、収束計算においても発散することなく、良好な収束結果を与えていることから実用上ほとんど問題ないと言える。Fig.5は、Simplex法およびGauss-Newton法を用いて繰り返し収束計算を行った場合の演算時間に対するR-因子の変化の様子である。いずれの回折線の解析結果においても、前者よりも後者のR-因子が短時間でより小さな値に収束し、収束特性が極めて優れていることがわかる。

3.2 学振法'63と学振法'02の解析結果の比較

Rachingerの方法によりピーク分離を行った後、学振法'63に基づいて、それぞれの回折線のピーク位置、強度、半価幅を読み取り、格子定数および結晶子サイズを求めた結果をTable 2中の第2カラムに示す。またSimplex法、GN法により得た格子定数および結晶子サイズを第3、第4カラムに示す。

学振法'63では、回折線のピーク位置はピーク強度の2/3の位置におけるピーク幅の midpoint をピーク位置 $T_{2/3}$ として計算している (2/3価幅法)。一方、学振法'63においては、プロファイルフィッティング法を採用しているため、ピークトップの位置 T をそのまま採用している (ピークトップ法)。それゆえ、回折線プロファイルが完全対称なプロファイルである場合には、両者のピーク位置は一致するが、そうでない場合には非対称性の程度に依存して両者の値は異なることになる。両者の間にはFig.6より幾何学的に次式の関係があることが導き出される。

$$T_{2/3} = \left\{ T + \frac{1 - R_{LR}}{2x(1 + R_{LR})} \beta \right\} \times (1 \pm R/100) \quad (11)$$

Fig.6 Relationship between the positions (T and $T_{2/3}$) estimated from the peak top of profile and the 2/3 of height of peak top.

Table 2 Parameters obtained from Gakushin method'63 and Gakushin method'02.

Parameters	Gakushin method'63	Gakushin method'02 Simplex method	Gauss-Newton method
Peak position			
002/ $^{\circ}$	26.3730 (26.3700*)	26.3863	26.3929
004/ $^{\circ}$	54.5138 (54.5081*)	54.52694	54.5351
006/ $^{\circ}$	86.8405 (86.8323*)	86.8530	86.8959
110/ $^{\circ}$	77.4394 (77.4416*)	77.4357	77.4207
112/ $^{\circ}$	83.6163 (83.6174*)	83.5541	83.5756
d_{002}/nm	0.33630 (0.33637*)	0.33626	0.33607
$d_{002(004)}/\text{nm}$	0.33620 (0.33620*)	0.33612	0.33609
$d_{002(006)}/\text{nm}$	0.33598 (0.33632*)	0.33600	0.33584
a_0/nm	0.24608 (0.24607*)	0.24609	0.24612
d_{112}/nm	0.11558 (0.11557*)	0.11566	0.11562
$L_{C(002)}/\text{nm}$	64.04	59.63	60.28
L_{C004}/nm	39.14	39.14	35.49
L_{C006}/nm	19.34	19.20	19.98
L_a/nm	126.91	126.82	120.10
L_{112}/nm	9.52	9.52	9.19

* : The values in parentheses are estimated from the values obtained from Gakushin method'02

ここで、 x は半価幅と2/3価幅の比 $\beta/\beta_{2/3}$ であり、Gauss関数およびLorentz関数で、それぞれ1.3075, 1.4142である。Pseudo-Voigt関数では、 η の関数として近似的に

$$x = 0.0331\eta^3 + 0.0121\eta^2 + 0.0615\eta + 1.3075 \quad (12)$$

で表される。したがってプロファイル関数の各パラメータを用いて、2/3価幅法によるピーク位置を計算で求めることがで

きる。Table 2中の第2カラム中の括弧内にGN法より得た各プロファイルパラメータを用いて式(11)に基づく2/3価幅法によるピーク位置と面間隔値を推定した結果を示す。学振法'63で求めたピーク位置と比較すると、その差は0.001~0.009であり、面間隔値換算でも最大0.0003nmであった。フィッティング法のR-因子の値を考慮すれば、これらの差は誤差範囲内と考えられ、学振法'63による格子定数の解析結果は学振法'02の結果より推定できる。結晶子サイズについても両者の差は0.6~0.8nmであり、誤差範囲内で一致した。

4. 結 論

以上の検討の結果、

- (1) プロファイルフィッティングを行う際の初期値としてRachingerの方法により得られる値を用いることが有効であること
- (2) Simplex法からGN法へ切り替えることにより、フィッティングの収束時間を最大で約150分の1に短縮することが

でき、またR-因子をより小さな値に収束させ得ること

- (3) プロファイルフィッティング法により得た各パラメータを用いて従来法である学振法'63のデータを推定することが可能であり、データに互換性があることが確認された。

謝 辞

解析用データを提供していただいた独立行政法人産業技術総合研究所の岩下哲雄氏に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Inagaki, *TANSO* **1963** [No.36] 28-34 [in Japanese].
- 2) 岩下哲雄, 藤本宏之, 白石 稔, 稲垣道夫, 日本学術振興会炭素材料第117委員会資料, 117-262-B4.
- 3) 藤本宏之, 炭素構造解析ソフトウェア Carbon Analyzer マニュアル「標準シリコンによる補正解析法」に関する補足解説—プログラムで採用した数式について—(2002) pp.4-5, (株)菱化システム.