炭素材料の格子定数および結晶子の大きさ測定法

2005年4月改正

Procedure for the measurements of lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials by X-ray diffraction.

(Revised at April 2005)

日本学術振興会 第117委員会

The 117 Committee of the Japan Society for the Promotion of Sciences

Purpose : The purpose of this procedure is to standardize the procedure for the X-ray diffraction measurements of lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials. This specification is expected to be used to characterize the structure not only in research laboratories but also in companies producing and using carbon materials. By utilizing the present procedure, more reliable and reproducible structural parameters could be measured, even though some of the determined parameters do not satisfy their exact scientific meanings. For example, the values of measured crystallite sizes depend not only on size of crystals but also on the strain in the crystals.

Abstract : This specification has been called the “Gakushin” method and has been commonly used in Japan. The method gave reliable values of lattice constants and crystallite sizes of carbon materials having a relatively high degree of graphitization. The diffraction peaks 002, 004, 110, 112 and 006 enabled us to compare data measured in different laboratories. The principal points of this specification are as follows : 1) the diffraction profiles observed must be corrected for the line broadening due to different intensity factors, such as X-ray absorption, Lorentz-polarization factors and the atomic scattering factor ; 2) an internal standard of silicon must be used in order to avoid the shifting and broadening of diffraction profiles mainly due to the instrument used ; and 3) a mixture of carbon sample with standard silicon must be packed in a thin sample holder for X-ray diffraction (0.2 mm thickness).

KEYWORDS : Graphitization, X-ray diffraction, Crystal structure

1. 適応範囲

この測定方法は、X線回折装置を用いて炭素材料粉末の回折X線を測定し、これによって炭素材料の格子定数と結晶子の大きさの測定を行う場合の一般的事項について規定する。さらに、この手法が適応される炭素材料は、少なくとも以下に述べるX線粉末回折測定法において明確な002回折線のピークプロファイルが得られることとする。

2. 共通事項および用語の定義

この手法での共通事項および用いる主な用語の定義は、JIS K 0131 X線回折分析通則に準ずる。

3. 装置

X線回折装置の基本構成は、JIS K 0131に準ずることとする。

4. 試料および調整方法

供試炭素材料から適当量を採取し、メノウ乳鉢などで全量が150メッシュ標準ふるい(100 μ m)を通過するように粉碎し試料とする。ただし、粉碎によって生じる構造変化、または汚染の可能性については注意を要する。

5. 標準シリコン

回折角度と回折半価幅が保証されており、粒度分布などの技術データも公表されている市販のX線回折標準用の高純度シリコン粉末を使用すること。

6. X線回折測定用試料

試料に対して10あるいは20mass %^{*1} 標準シリコンを採取、混合し、X線回折測定用試料とする。炭素試料と標準シリコンとの混合が十分均一であることが必要であって、そのためには試料板に充填する前にメノウ乳鉢中で十分混合することが必須である。

測定用試料はX線回折装置付属の試料窓の大きさが15×18×20mm、深さ0.2mmの試料板(ガラスフォルダ)にできるだけ均一に薄く、高密度に充填する。

使用したシリコン粉末の妥当性の判定として、炭素試料と混合して測定したときのシリコン331および422回折線のピークプロファイルがCu K α ₁、Cu K α ₂線に分離されていること。さらに、シリコン111回折ピークの半価幅が0.2°以下であることが使用の必須条件である。

^{*1} 標準シリコン混合量は試料の黒鉛化の程度によって適宜変えることが望ましい。また、炭素の回折強度と標準シリコンの回折強度がほぼ同程度にすることが好ましい。

7. 回折ピークプロファイルの測定

X線はCu K α 線を用い、Cu K β 線はニッケル (Ni) フィルターまたは黒鉛結晶カウンターモノクロメータによって除く。X線源への印加電圧および電流は30～50kVおよび30mA以上とする。炭素の002, 004, 006, 110および112回折線のピークプロファイルはX線回折計にて測定する。各回折線のピークプロファイルの測定の際のX線回折計のスリット系の標準的条件をTable 1に示す。

回折線のピークプロファイルは、計数管の走査速度を0.25°/minとした連続走査法、あるいは0.02°以下のサンプリング間隔で2秒以上*2の積算時間でのステップスキャン法 (FT法) によって測定する。ステップスキャン法の場合、精度高く測定する場合には積算時間をより長くすることが推奨される。

炭素の各回折線の標準として用いる標準シリコンの回折線の指数 hkl および回折角 2θ をTable 2に示す。標準シリコンの回折角度は、K α_1 線によるものとK α_m 線による値をそれぞれ記した。

その1組の回折線のピークプロファイルは必ず連続して、記録・測定しなければならない。

8. 回折ピークプロファイルの補正

炭素の各回折ピークプロファイルについてはローレンツ (L)、偏光因子 (P)、吸収因子 (A) および炭素の原子散乱因子 (f_c) に関する補正を行う必要がある*3。

ローレンツ (L)

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad \text{..... (1)}$$

Table 1 Slits systems recommended for the measurement of each reflections (goniometer radius : 185 mm).

hkl reflections of carbon		002	004	110, 112, 006
Slit system	Divergence slit	1/2°	1°	2°
	Receiving slit	0.15 mm	0.15 mm	0.15 mm
	Scattering slit	1/2°	1°	2°

Table 2 Diffraction indices and angles of the reflections of the silicon standard, which are used as standards for the corresponding carbon reflections.

Carbon		Standard silicon	
hkl	$2\theta_c (^{\circ})$	hkl	$2\theta_{Si} (^{\circ})$
002	25.9~26.6	111	α_1 28.443, α_m 28.467
004	53.2~54.7	311	α_1 56.123, α_m 56.174
110	near 77.6	331	α_1 76.378, α_m 76.452
112 and 006	83.6 and near 87	422	α_1 88.032, α_m 88.124

偏光因子 (P)

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\theta'}{1 + \cos^2 2\theta'} \quad \text{..... (2)}$$

ここで、 θ はゴニオメータの角度である。 θ' は単色化の手法によって異なる。 θ' はカウンターモノクロメータを使用したときのモノクロメータ結晶の回折角であり、黒鉛モノクロメータを用いた場合は $\theta' = 13.28^{\circ}$ である。カウンターモノクロメータを使わないとき (Ni フィルター使用のとき) は $\theta' = 0^{\circ}$ である。

吸収因子 (A)

$$A = \left(1 - \frac{\sin(2\theta)}{2\mu' b_r} \right) \left(1 - \exp\left(\frac{-2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right) + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp\left(\frac{-2\mu' t}{\sin \theta} \right) \quad \text{..... (3)}$$

ここで、 θ はゴニオメータの角度である。 μ' は試料の見かけの線吸収係数であり、シリコン添加量が10mass %のとき $\mu' = 100$ [mm $^{-1}$]、および20mass %のとき $\mu' = 160$ [mm $^{-1}$]を代入する。 t はサンプルフォルダにおける試料深さ0.2mmである。 b_r は試料面におけるX線の照射幅であり、次式で与えられる。

$$b_r = R_{gonio} \sin \beta_{DS} \quad [\text{mm}] \quad \text{..... (4)}$$

ここで、 β_{DS} は発散スリット (DS) 幅 [° (degree)], R_{gonio} はゴニオメータ半径 (ここでは $R_{gonio} = 185$ mm) である。

原子散乱因子 (f_c)*4

$$\begin{aligned} f_c = & 2.26069 \exp(-0.226907s^2) + 1.56165 \exp(-0.00656665s^2) \\ & + 1.05075 \exp(-0.0975618s^2) \\ & + 0.839259 \exp(-0.5555949s^2) + 0.286977 \end{aligned} \quad \text{..... (5)}$$

ここで、 $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ で、 θ はゴニオメータの角度、 λ はCu K α の波

長で、 $\lambda = 0.15419$ nmを代入する。

各測定角度における回折強度を(1)式から(5)式の各種の補正值で割る。簡便的な補正については、各測定角度について事前に計算した補正因子で各回折強度を割る方法、またはその近似式(6)で与えられる補正值 $FCT = L \cdot P \cdot A \cdot f_c^2$ で回折強度を割る方法が利用できる。

002回折線に対する補正因子および近似式(6)の係数をTable 3およびTable 4, 004回折線に対するそれらをTable 5およびTable 6,

*2 18kWの回転対陰極タイプの場合は、積算時間は1秒以上でよい。積算時間が短くても回折強度が強いときは、管電流値を低下させる。

*3 観測された002回折線のピークプロファイルの半価幅が0.5°以下の場合はこの補正を省略してもよい。

*4 International Tables for X-ray Crystallography, Vol.C, International Union of Crystallography, 1999より。ただし、出典の数値は、X線の波長の単位にはオングストロームを使用しているので注意されたい。

*5 110, 112および006回折線については、強度補正の格子定数および結晶子の大きさへの影響は少なく、省略することができる。ただし、回折ピークプロファイルの対称性を議論する場合および結晶子の大きさをより正確に求めたい場合などには、この補正が必要である。

Table 3 Correction factors for the 002 reflection (slit system : $1/2^\circ$ -0.15 mm- $1/2^\circ$, goniometer radius : 185 mm).

2θ	Si 10%		Si 20%		2θ	Si 10%		Si 20%	
	Ni filter	Mono-chromator	Ni filter	Mono-chromator		Ni filter	Mono-chromator	Ni filter	Mono-chromator
20.0	3.52	3.49	3.52	3.49	26	1.60	1.60	1.60	1.60
20.2	3.43	3.40	3.42	3.39	26.2	1.57	1.56	1.56	1.56
20.4	3.33	3.30	3.32	3.30	26.4	1.53	1.52	1.53	1.52
20.6	3.24	3.21	3.23	3.21	26.6	1.49	1.49	1.49	1.49
20.8	3.15	3.13	3.15	3.12	26.8	1.46	1.45	1.45	1.45
21.0	3.07	3.04	3.06	3.04	27.0	1.42	1.42	1.42	1.42
21.2	2.98	2.96	2.98	2.95	27.2	1.39	1.38	1.39	1.38
21.4	2.90	2.88	2.90	2.88	27.4	1.35	1.35	1.35	1.35
21.6	2.83	2.80	2.82	2.80	27.6	1.32	1.32	1.32	1.32
21.8	2.75	2.73	2.75	2.73	27.8	1.29	1.29	1.29	1.29
22.0	2.68	2.66	2.67	2.65	28.0	1.26	1.26	1.26	1.26
22.2	2.61	2.59	2.60	2.58	28.2	1.23	1.23	1.23	1.23
22.4	2.54	2.52	2.53	2.52	28.4	1.20	1.20	1.20	1.20
22.6	2.47	2.46	2.47	2.45	28.6	1.18	1.17	1.17	1.17
22.8	2.41	2.39	2.40	2.39	28.8	1.15	1.15	1.15	1.15
23.0	2.35	2.33	2.34	2.33	29.0	1.12	1.12	1.12	1.12
23.2	2.29	2.27	2.28	2.27	29.2	1.10	1.10	1.10	1.10
23.4	2.23	2.21	2.22	2.21	29.4	1.07	1.07	1.07	1.07
23.6	2.17	2.16	2.17	2.15	29.6	1.05	1.05	1.05	1.05
23.8	2.11	2.10	2.11	2.10	29.8	1.02	1.02	1.02	1.02
24.0	2.06	2.05	2.06	2.05	30.0	1	1	1	1
24.2	2.01	2.00	2.01	2.00	30.2	0.98	0.98	0.98	0.98
24.4	1.96	1.95	1.96	1.95	30.4	0.96	0.96	0.96	0.96
24.6	1.91	1.90	1.91	1.90	30.6	0.93	0.93	0.93	0.93
24.8	1.86	1.85	1.86	1.85	30.8	0.91	0.91	0.91	0.91
25.0	1.82	1.81	1.81	1.81	31.0	0.89	0.89	0.89	0.89
25.2	1.77	1.76	1.77	1.76	31.2	0.87	0.87	0.87	0.87
25.4	1.73	1.72	1.73	1.72	31.4	0.85	0.86	0.85	0.86
25.6	1.69	1.68	1.68	1.68	31.6	0.84	0.84	0.84	0.84
25.8	1.64	1.64	1.64	1.64	31.8	0.82	0.82	0.82	0.82
					32.0	0.80	0.80	0.80	0.80

Table 4 Coefficients C_i in equation (6) for the 002 reflection (slit system : $1/2^\circ$ -0.15 mm- $1/2^\circ$, goniometer radius : 185 mm).

	Si 10%		Si 20%	
	Ni filter	Monochromator	Ni filter	Monochromator
C_1	49.685004	48.946431	49.484622	48.748923
C_2	-5.5115289	-5.4253726	-5.4871704	-5.4013802
C_3	2.4582945×10^{-1}	2.4192155×10^{-1}	2.4468839×10^{-1}	2.4079817×10^{-1}
C_4	$-5.1023579 \times 10^{-3}$	$-5.0208087 \times 10^{-3}$	$-5.0779991 \times 10^{-3}$	$-4.9968337 \times 10^{-3}$
C_5	4.0959824×10^{-5}	4.0304482×10^{-5}	4.0760928×10^{-5}	4.0108747×10^{-5}

Caution : digit numbers of coefficient should be kept

そして110および112回折線に対するそれらを **Table 7** および **Table 8** に示す*5。

$$FCT = C_1 + C_2 \cdot (2\theta) + C_3 \cdot (2\theta)^2 + C_4 \cdot (2\theta)^3 + C_5 \cdot (2\theta)^4 \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 θ はゴニオメータの角度である。

このようにして得られた回折ピークプロファイルについて、以下の作業を行う。

9. 回折ピークプロファイルの解析

強度補正した回折ピークプロファイルから以下の手順で回折角 2θ を測定し、格子定数を決定する。

(1) ベースラインの決定

ベースラインは、002回折線の場合は $2\theta = 29^\circ$ 、004回折線の場合は 57° 、110回折線の場合は 75° 、112回折線の場合は 89° を基準とする (**Fig.1** 参照)。

プロファイルフィッティング処理では、解析精度を上げるために、回折ピークプロファイルを必要に応じて Savitsky-Golay 法などで平滑化した後にベースラインの決定を行うことが望ましい。さらに、解析精度の向上のため、測定角度範囲においてベースラインの基点となる複数の点を任意に選択し、互いに隣接する2点間を三次スプライン関数で補間してベースラインを決定してもよい。

Table 5 Correction factors for the 004 reflection (slit system : 1° -0.15 mm- 1° , goniometer radius : 185 mm).

2 θ	Si 10%		Si 20%		2 θ	Si 10%		Si 20%	
	Ni filter	Mono-chromator	Ni filter	Mono-chromator		Ni filter	Mono-chromator	Ni filter	Mono-chromator
50.0	1.67	1.65	1.67	1.65	56.0	1.07	1.07	1.07	1.07
50.2	1.65	1.62	1.64	1.62	56.2	1.06	1.05	1.06	1.05
50.4	1.62	1.60	1.62	1.60	56.4	1.04	1.04	1.04	1.04
50.6	1.59	1.58	1.59	1.57	56.6	1.03	1.03	1.03	1.03
50.8	1.57	1.55	1.57	1.55	56.8	1.01	1.01	1.01	1.01
51.0	1.55	1.53	1.55	1.53	57.0	1	1	1	1
51.2	1.52	1.51	1.52	1.50	57.2	0.99	0.99	0.99	0.99
51.4	1.50	1.48	1.50	1.48	57.4	0.97	0.97	0.97	0.97
51.6	1.48	1.46	1.48	1.46	57.6	0.96	0.96	0.96	0.96
51.8	1.45	1.44	1.45	1.44	57.8	0.95	0.95	0.95	0.95
52.0	1.43	1.42	1.43	1.42	58.0	0.94	0.94	0.94	0.94
52.2	1.41	1.40	1.41	1.40	58.2	0.92	0.92	0.92	0.93
52.4	1.39	1.38	1.39	1.38	58.4	0.91	0.91	0.91	0.91
52.6	1.37	1.36	1.37	1.36	58.6	0.90	0.90	0.90	0.90
52.8	1.35	1.34	1.35	1.34	58.8	0.89	0.89	0.89	0.89
53.0	1.33	1.32	1.33	1.32	59.0	0.88	0.88	0.88	0.88
53.2	1.31	1.30	1.31	1.30	59.2	0.86	0.87	0.86	0.87
53.4	1.29	1.28	1.29	1.28	59.4	0.85	0.86	0.85	0.86
53.6	1.27	1.26	1.27	1.26	59.6	0.84	0.85	0.84	0.85
53.8	1.25	1.24	1.25	1.24	59.8	0.83	0.84	0.83	0.84
54.0	1.23	1.23	1.23	1.23	60.0	0.82	0.83	0.82	0.83
54.2	1.22	1.21	1.22	1.21	60.2	0.81	0.82	0.81	0.82
54.4	1.20	1.19	1.20	1.19	60.4	0.80	0.81	0.80	0.81
54.6	1.18	1.18	1.18	1.18	60.6	0.79	0.80	0.79	0.80
54.8	1.17	1.16	1.17	1.16	60.8	0.78	0.79	0.78	0.79
55.0	1.15	1.14	1.15	1.14	61.0	0.77	0.78	0.77	0.78
55.2	1.13	1.13	1.13	1.13	61.2	0.76	0.77	0.76	0.77
55.4	1.12	1.11	1.12	1.11	61.4	0.75	0.76	0.75	0.76
55.6	1.10	1.10	1.10	1.10	61.6	0.74	0.75	0.74	0.75
55.8	1.09	1.08	1.09	1.08	61.8	0.73	0.74	0.73	0.74
					62.0	0.73	0.73	0.73	0.73

Table 6 Coefficients C_i in equation (6) for the 004 reflection (slit system : 1° -0.15 mm- 1° , goniometer radius : 185 mm).

	Si 10%		Si 20%	
	Ni filter	Monochromator	Ni filter	Monochromator
C_1	72.439651	68.973946	72.263707	68.805429
C_2	-4.1085535	-3.9023507	-4.0978341	-3.8921019
C_3	9.0951562×10^{-2}	8.6269091×10^{-2}	9.0702845×10^{-2}	8.6031594×10^{-2}
C_4	$-9.1973524 \times 10^{-4}$	$-8.7159290 \times 10^{-4}$	$-9.1713173 \times 10^{-4}$	$-8.6910890 \times 10^{-4}$
C_5	3.5595705×10^{-6}	3.3710395×10^{-6}	3.5492318×10^{-6}	3.3611820×10^{-6}

Caution : digit numbers of coefficient should be kept

(2) 格子定数の決定

ベースラインから図形の高さ2/3の位置でベースラインに平行線を引き、その図形によって区切られる中点を回折角度とする (Fig.2参照)。

なお、炭素および標準シリコンの各回折ピークプロファイルでは、Fig.2中に示したごとく、 $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線の分離がみられる場合がある。記録紙上の場合、 $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線の分離が非常に明瞭な場合は、 $K\alpha_1$ ピークの先端から高角度側のすそへ想定線を引き、回折角を求めてもよい (Fig.2C参照)。

プロファイルフィッティング処理では適当なフィッティング関数 (例えば、Voigt関数、Pseudo-Voigt関数、PearsonVII関数など)

でピーク頂点を決定し、フィッティング関数の変数値より、高さ2/3の位置でその図形によって区切られる中点、すなわち回折角度を求めてもよい (Fig.3参照)。その際のプロファイルフィッティングの信頼性は次式の R 因子により評価する。

$$R = \frac{\sum_{2\theta} |I(2\theta) - P_r(2\theta)|}{\sum_{2\theta} I(2\theta)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $I(2\theta)$ および $P_r(2\theta)$ は、それぞれ実測プロファイルおよびフィッティングプロファイルを表す。 R -因子の値はできるだけ小さい値で、10以下になることが望ましい。

Table 7 Correction factors for the 110 and 112 reflections (slit system : 2° -0.15 mm- 2° , goniometer radius : 185 mm).

2 θ	Si 10%		Si 20%		2 θ	Si 10%		Si 20%	
	Ni filter	Mono-chromator	Ni filter	Mono-chromator		Ni filter	Mono-chromator	Ni filter	Mono-chromator
75.0	1.40	1.39	1.40	1.38	82.0	1.09	1.09	1.09	1.09
75.2	1.39	1.38	1.39	1.37	82.2	1.08	1.08	1.08	1.08
75.4	1.38	1.36	1.38	1.36	82.4	1.08	1.07	1.08	1.07
75.6	1.37	1.35	1.37	1.35	82.6	1.07	1.07	1.07	1.07
75.8	1.36	1.34	1.36	1.34	82.8	1.06	1.06	1.06	1.06
76.0	1.35	1.33	1.34	1.33	83.0	1.06	1.06	1.06	1.06
76.2	1.34	1.32	1.33	1.32	83.2	1.05	1.05	1.05	1.05
76.4	1.33	1.31	1.32	1.31	83.4	1.05	1.04	1.05	1.04
76.6	1.31	1.30	1.31	1.30	83.6	1.04	1.04	1.04	1.04
76.8	1.30	1.29	1.30	1.29	83.8	1.03	1.03	1.03	1.03
77.0	1.29	1.28	1.29	1.28	84.0	1.03	1.03	1.03	1.03
77.2	1.29	1.27	1.28	1.27	84.2	1.02	1.02	1.02	1.02
77.4	1.28	1.27	1.27	1.26	84.4	1.02	1.02	1.02	1.02
77.6	1.27	1.26	1.26	1.26	84.6	1.01	1.01	1.01	1.01
77.8	1.26	1.25	1.26	1.25	84.8	1.01	1.01	1.01	1.01
78.0	1.25	1.24	1.25	1.24	85.0	1	1	1	1
78.2	1.24	1.23	1.24	1.23	85.2	0.99	0.99	0.99	0.99
78.4	1.23	1.22	1.23	1.22	85.4	0.99	0.99	0.99	0.99
78.6	1.22	1.21	1.22	1.21	85.6	0.98	0.98	0.98	0.98
78.8	1.21	1.20	1.21	1.20	85.8	0.98	0.98	0.98	0.98
79.0	1.20	1.20	1.20	1.20	86.0	0.97	0.97	0.97	0.98
79.2	1.20	1.19	1.19	1.19	86.2	0.97	0.97	0.97	0.97
79.4	1.19	1.18	1.19	1.18	86.4	0.96	0.97	0.96	0.97
79.6	1.18	1.17	1.18	1.17	86.6	0.96	0.96	0.96	0.96
79.8	1.17	1.17	1.17	1.16	86.8	0.96	0.96	0.96	0.96
80.0	1.16	1.16	1.16	1.16	87.0	0.95	0.95	0.95	0.95
80.2	1.15	1.15	1.15	1.15	87.2	0.95	0.95	0.95	0.95
80.4	1.15	1.14	1.15	1.14	87.4	0.94	0.94	0.94	0.94
80.6	1.14	1.14	1.14	1.13	87.6	0.94	0.94	0.94	0.94
80.8	1.13	1.13	1.13	1.13	87.8	0.93	0.93	0.93	0.93
81.0	1.12	1.12	1.12	1.12	88.0	0.93	0.93	0.93	0.93
81.2	1.12	1.11	1.12	1.11	88.2	0.93	0.93	0.93	0.93
81.4	1.11	1.11	1.11	1.11	88.4	0.92	0.92	0.92	0.92
81.6	1.10	1.10	1.10	1.10	88.6	0.92	0.92	0.92	0.92
81.8	1.10	1.09	1.10	1.09	88.8	0.91	0.91	0.91	0.91
					89.0	0.91	0.91	0.91	0.91

Table 8 Coefficients C_i in equation (6) for the 110 and 112 reflections (slit system : 2° -0.15 mm- 2° , goniometer radius : 185 mm).

	Si 10%		Si 20%	
	Ni filter	Monochromator	Ni filter	Monochromator
C_1	61.817784	57.233501	61.608241	57.039467
C_2	-2.4387954	-2.2491108	-2.4304493	-2.2414119
C_3	3.7563103×10^{-2}	3.4581242×10^{-2}	3.7435223×10^{-2}	3.4463408×10^{-2}
C_4	$-2.6363368 \times 10^{-4}$	$-2.4245787 \times 10^{-4}$	$-2.6274529 \times 10^{-4}$	$-2.4163817 \times 10^{-4}$
C_5	7.0862065×10^{-7}	6.5115863×10^{-7}	7.0629271×10^{-7}	6.4900494×10^{-7}

Caution : digit numbers of coefficient should be kept

プロファイルフィッティング処理では、基本的に $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線2つのピークにてフィッティング処理を行う。

決定された炭素と標準シリコンについての回折角度の間隔 δ_{Si-C} (角度単位)を求める。**Table 2**において記した標準シリコンの回折角 $2\theta_{Si}$ から下式によって正しい回折角 $2\theta_C$ を求める*6。回折角 2θ の有効数字は、小数点以下3桁とする。

*6 シリコンの111回折線は $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線が分離することはほとんどないので、回折角度は**Table 2**の $K\alpha_m$ の値を用いる。一方、ほかの331および422回折線の場合は、**Fig.2**にも示したように $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線が分離する。したがって、 $K\alpha_1$ の回折角を角 $2\theta_{Si}$ の値とする。シリコンの331および422回折線において、 $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線の分離が不明確なときは計算誤差が大きい。

Fig.1 A : Example of the intensity correction of the 002 reflection and the determination of the background. B : Example of the intensity correction of the 004 reflection and the determination of the background. C : Example of the intensity correction of the 110 reflection and the determination of the background. D : Example of the intensity correction of 006 and 112 reflections, and the determination of the background.

Fig.2 A : Example of the determination of B_0 for carbon, b_0 for silicon and diffraction angle shift δ_{Si-C} for the case of the 002 reflection. B : Example of the determination of B_0 for carbon, b_0 (b) for silicon and diffraction angle shift δ_{Si-C} for the case of the 004 reflection. C : Example of the determination of B_0 (B) for carbon, b_0 (b) for silicon and diffraction angle shift δ_{Si-C} for the case of the 110 reflection. D : Example of the determination of B_0 for carbon, b_0 (b) for silicon and diffraction angle shift δ_{Si-C} for the case of the 006 and 112 reflections.

002, 004, 006

および112回折線の場合 $2\theta_{\text{Si}} - \delta_{\text{Si-C}} = 2\theta_{\text{C}}$ ..... (8)

110回折線の場合 $2\theta_{\text{Si}} + \delta_{\text{Si-C}} = 2\theta_{\text{C}}$

炭素について測定された $2\theta_{\text{C}}$ を用いてBraggの式((9)式)から面間隔 d_{002} , d_{004} , d_{110} , d_{112} および d_{006} を計算する。

Fig.3 A : Example of a drawing for the case of the 002 reflection by a profile fitting procedure. B : Example of a drawing for the case of the 004 reflection by a profile fitting procedure. C : Example of a drawing for the case of the 110 reflection by a profile fitting procedure. D : Example of a drawing for the case of the 006 and 112 reflections by a profile fitting procedure.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta_{\text{C}} \quad [\text{nm}] \quad \text{..... (9)}$$

ここで計算に使用するCu K α 線の波長 λ は、炭素の回折ピークプロファイルのK α_1 ・K α_2 線の分離が非常に明瞭な場合： $\lambda_1 = 0.154059292 \text{ nm}^*$, 分離が不明確な場合： $\lambda_{\text{m}} = 0.154186661 \text{ nm}$ を代入する。

さらにこれらの面間隔を格子定数 a_0 および c_0 に換算する。

$$\begin{aligned} c_0(002) &= 2d_{002}, \\ c_0(004) &= 4d_{004}, \\ c_0(006) &= 6d_{006}, \\ a_0(110) &= 2d_{110} \end{aligned} \quad \text{..... (10)}$$

単位はすべて [nm]

(3) 結晶子の大きさの決定*8

強度補正した回折ピークプロファイルからその半価幅を測定し、結晶子の大きさを決定する。**Fig.2**にて示したように、ベースラインから図形の高さ1/2の位置で図形の幅、すなわち半価幅を角度単位[° (degree)]で測定する。

このとき、標準シリコン111回折ピークの半価幅が 0.2° 以下であることが必須条件である。さらに、シリコンの331および422回折線のピークプロファイルがCu K α_1 , Cu K α_2 線に分離されていなければならない。

標準シリコン111回折線および炭素の各回折線のK α_1 ・K α_2 回折線が分離していない場合、K α_1 ・K α_2 二重線の補正をRachingerの方法¹⁾を基礎とした以下の手法によって行う必要がある。

炭素についての観測半価幅を B_0 、標準シリコンについての観測半価幅を b_0 とする。各回折線について**Table 9**に示した Δ 値から Δ/b_0 および Δ/B_0 を計算し、(11)式を用いて b/b_0 および B/B_0 を求める。この b/b_0 および B/B_0 から、K α_1 ・K α_2 二重線の補正を行った半価幅 b および B を計算する^{2), 3)}。

$$\begin{aligned} b/b_0 \text{ or } B/B_0 &= 0.9994107 + 0.01437434 \cdot u - 1.2975834 \cdot u^2 \\ &\quad + 2.96697536 \cdot u^3 - 9.4611055 \cdot u^4 \quad \text{..... (11)} \\ &\quad + 8.1659185 \cdot u^5 \end{aligned}$$

ただし、 $u = \Delta/b_0$ または Δ/B_0

Table 9 Δ values for each reflection of carbon and silicon.

Carbon		Silicon	
<i>hkl</i>	$\Delta(^{\circ})$	<i>hkl</i>	$\Delta(^{\circ})$
002	0.067	111	0.072
004	0.147	311	0.152
110	0.229	331	0.224
112	0.255	422	0.275
006	0.271		

*7 International Tables for X-ray Crystallography, Vol.C, International Union of Crystallography, 1999 より

*8 結晶子の大きさの定義あるいはその数値の意味するものについては、現在まだ定説はないが、ここでは単に工学的なパラメータとして用い得る数値として結晶子の大きさを決定する方法を制定した。

なお、標準シリコンの331および422回折線および炭素の各回折線が $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$ 線に分離した場合は、実測した $K\alpha_1$ 線の半価幅を B および b とし、(11)式の補正は実行しない。**Fig.2C**の炭素の110回折線のように、 $K\alpha_1$ ピークの先端から高角度側に想定線を描き、その半価幅を B としてもよい。標準シリコンの331および422回折線については、**Fig.2C**、および**Fig.2D**参照のこと。

つぎに、 b/B から(12)式を用いて β/B を求め、真の半価幅 β (角度単位[°(degree)])を得る³⁾。

$$\beta/B = 0.9981266 - 0.0681532 \cdot v - 2.592769 \cdot v^2 + 2.621163 \cdot v^3 - 0.9584715 \cdot v^4 \quad \dots\dots\dots (12)$$

ただし、 $v = b/B$ である。

各回折線について得られた β から(13)式によって結晶子の大きさ L を計算する。なお、本法では、Scherrerの式 $L = K\lambda/\beta \cos \theta_c$ において、形状因子 K を1.00とした。

$$\begin{aligned} \text{002回折線の場合} \quad L_c(002) &= 9.1/\beta \\ \text{004回折線の場合} \quad L_c(004) &= 9.9/\beta \\ \text{110回折線の場合} \quad L_a(110) &= 11.3/\beta \quad \dots\dots\dots (13) \\ \text{112回折線の場合} \quad L_c(112) &= 4.1/\beta \\ \text{006回折線の場合} \quad L_c(006) &= 12.2/\beta \end{aligned}$$

単位はすべて [nm]

002, 004および006回折線から求めた L はともに結晶子の c 軸方向の厚み L_c を与え、110回折線から求めた a 軸方向の幅 L_a を与え、また、112回折線から決めた L は三次元的な黒鉛結晶の c 軸方向の厚み^{*9)}を表す。

10. 測定結果の表記

(1) 格子定数

学振法における回折角度は、「ピーク高さ2/3のピーク幅の中点」とする。したがって、プロファイルフィッティング処理の場合、解析結果より得られたピークトップの角度から算出された格子定数には、(ピークトップ)と併記することとする。

ただし、非対称性を考慮したフィッティング関数の変数から補正して「ピーク高さ2/3のピーク幅の中点」を求めた場合は、明記しなくてよい。

1つの試料について、7. 回折ピークプロファイルの測定(すなわち、試料をサンプルフォルダに充填する操作)以下の操作を3回以上繰返して行うことを推奨する。そして、得られた格子定数の算術平均値を表記する。

*9 112回折線から直接求められる L は[112]方向の結晶子の大きさを与えるので、それを c 軸方向の大きさに換算したものを $L_c(112)$ とした。

*10 低結晶性のサンプルの場合、例えば、平均面間隔 d_{002} が0.3440nmより大きい場合、誤差は小数点以下3桁目まで及ぶ可能性がある。

*11 $L_c(002)$, $L_c(004)$, $L_c(006)$ の値は一般には一致しないので、測定可能なときはそれぞれを表記することが望ましい。

002, 004および006回折線から求めた面間隔 d は d_{002} , d_{004} および d_{006} とする。それらを2, 4および6倍した値は、 c 軸方向の格子定数 c_0 であり、 $c_0(002)$, $c_0(004)$ および $c_0(006)$ と表現する。一般に c 軸長よりその半分の値の炭素六角網面の間隔 d_{002} で表記される。002, 004および006回折線からそれぞれ $d_{002}(002)$, $d_{002}(004)$ および $d_{002}(006)$ を求める。

110回折線から a 軸長は $a_0(110)$ として、また112回折線から求めた面間隔 d は d_{112} として記す。

各面間隔および格子定数の有効数字は4桁(nm単位で、小数点以下4桁)とする^{*10)}。

(2) 結晶子の大きさ

1つの試料について7. 回折ピークプロファイルの測定(すなわち、試料をサンプルフォルダに充填する操作)以下の操作を5回以上繰返して行うことを推奨する。そして、得られた結晶子の大きさの算術平均値を表記すること。

結晶子の大きさの数値の有効数字は、整数2桁までとする。ただし、小数点以下は表記しない。

002, 004および006回折線から求めた L_c は $L_c(002)$, $L_c(004)$ および $L_c(006)$ として^{*11)}、110回折線から求めた L_a は $L_a(110)$ として、また112回折線から求めた L は $L_c(112)$ として記す。

さらに可能であれば、参考として標準偏差値 s または変動係数CVを測定平均値の後に括弧内の数値で付記をする。その場合は、次の(14)式および(15)式によって算出し、標準偏差値の有効数字は整数2桁とし、変動係数は、小数点以下2桁に丸める。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 s : 標準偏差, CV : 変動係数(%), x : 個々の測定値, n : 測定数, そして $\bar{x}$: 平均値である。

解析精度の保証のため、標準シリコンの回折ピーク半価幅の値は必ず記録することとする。

(3) プロファイルフィッティング法の変数

プロファイルフィッティング法による解析には、この手法独自の解析変数が存在する。そのなかでもフィッティング結果の R 因子および $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比(分離係数)を記録しておくこと。

表記例:

等方性黒鉛材料G347

【机上法(Carbon-X)によって解析】

$d_{002}(002)$: 0.3367nm, $L_c(002)$: 47nm (8 nm)

$d_{002}(004)$: 0.3365nm, $L_c(004)$: 30nm (6nm)

$a_0(110)$: 0.2461nm, $L_a(110)$: 65nm (20nm)

$d_{112}(112)$: 0.1156nm, $L_c(112)$: 4nm (1nm)

$d_{002}(006)$: 0.3365nm, $L_c(006)$: 15nm (4nm)

【プロファイルフィッティング法 (Carbon Analyzer G series) によって解析】

$d_{002}(002)$: 0.3362nm (ピークトップ), $L_c(002)$: 48nm (9nm)

$d_{002}(004)$: 0.3362nm (ピークトップ), $L_c(004)$: 26nm (4nm)

$a_0(110)$: 0.2462nm (ピークトップ), $L_a(110)$: 110nm (28nm)

$d_{112}(112)$: 0.1156nm (ピークトップ), $L_c(112)$: 4nm (1nm)

$d_{002}(006)$: 0.3361nm (ピークトップ), $L_c(006)$: 18nm (4nm)

(4) 測定結果の整理

測定結果には、上述した数値結果のほかに、次の事項のうちから必要なものを記載する

- 測定年月日
- 測定者
- 試料名
- 標準シリコン粉末の試薬名
- 装置の名称、形式
- 試料調整方法
- 測定方法とその条件

a) X線管球の作動条件 (電流, 電圧)

b) ゴニオメータの走査条件

c) 付属装置の作動条件

d) ゴニオ半径

e) スリット系

●解析方法とその条件

●その他必要条件

a) シリコンの各回折線の半価幅とその平均値

b) プロファイルフィッティング法による解析の場合、フィッティング結果の R 因子および $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比 (分離係数)

c) 付属装置の作動条件

文 献

- 1) W.A. Rachinger, *J. Sci. Instrum.* **35**, 1627 (1948).
- 2) F.W. Jones, *Pro. Roy. Soc. Lond. A* **166**, 16 (1938).
- 3) L.E. Alexander, *J. Appl. Phys.* **25**, 155 (1954).