

粉末 X 線回折定期実習の受講報告

後藤 克嘉

工学部 技術部 基盤技術支援室

1. はじめに

2009年5月より、浜松キャンパス共同利用機器センターの設立を目指し、サービスを開始している浜松キャンパス共同利用機器センターは、評価・分析機器を大学関係者に開放するために機器の維持・管理をし、分析業務で研究・実験等を支援することを目的としており、将来的には学外の分析依頼等もサービスしていく予定である。私は職員として、粉末 X 線回折装置(粉末 XRD RINT2200)、薄膜 X 線回折装置(薄膜 XRD ATX-G)、走査型電子顕微鏡(SEM JSM-5510LV)を担当することになった。しかし、私はこれまで分析評価機器を扱ったことがなく、右も左も分からない状態であったが、これらの機器を扱えることができるよう研修を受けた。今回は、粉末 X 線回折装置について、またその測定技術を身に付けるため、4月に開催された株式会社リガク 東京分析センターの粉末 X 線回折定期実習に参加したので、その受講報告をする。

2. 粉末 X 線回折装置

粉末 X 線回折装置とは、原子間の距離と同程度の波長である X 線の入射角を連続的に変えながら、試料に照射し、回折される X 線を測定する。得られた入射角と回折 X 線強度の関係を示す回折図形から結晶相の同定、半価幅から結晶性と結晶子サイズ、非晶質の積分強度と結晶質の積分強度から結晶化度が分かり、定量測定を行うことができる装置である。

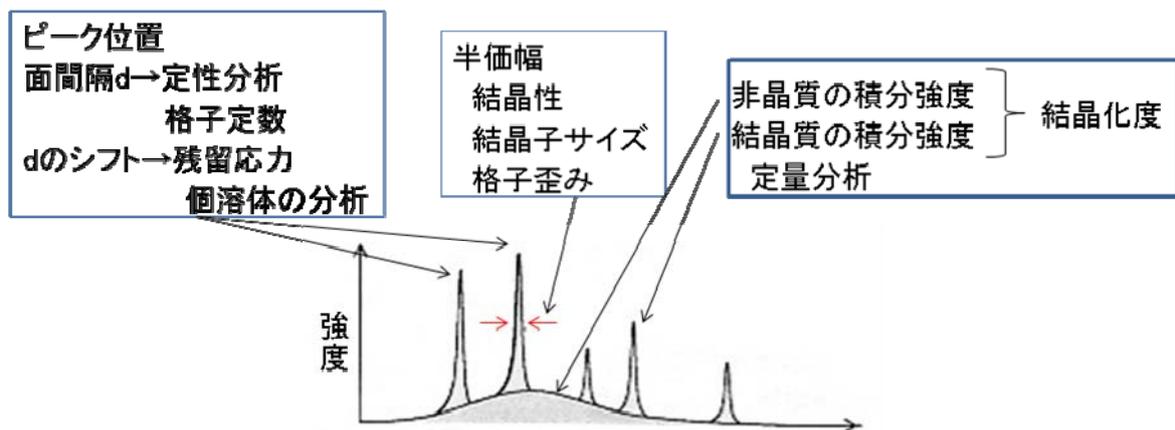


図1 X線回折測定で分かること

3. 研修の概要

研修は3日間で行われ、1日目に X 線の回折の原理、定性分析等についての講義が行われ、2日目、3日目には、実際の現場（自分の場合では浜松キャンパス共同利用機器センター）で使用されている装置を使っての装置、光学系の説明、および研修用の試料を使用し、様々な条件での装置実習が行われた。

4. 研修内容

4.1 1日目

1日目の講義では、まずX線の基礎として、性質、発生原理、X線の波長分布等についての説明から始まった。他には結晶の構造について、X線回折装置の構成から装置の取り扱い上の注意、X線の人体への影響まで説明を受けた。被曝すると数日から数十年後に害があらわれるとのこと、センターでは自分だけではなく、学生などの利用もあるので、細心の注意が必要とされる。

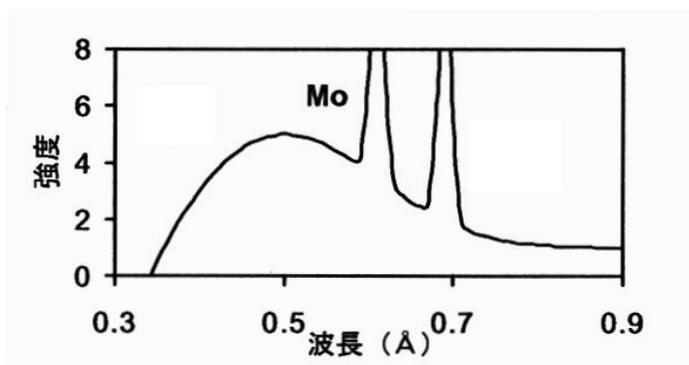


図2 X線のスペクトル

4.2 2、3日目

2日目は実際の装置を扱って、調整の説明から始まった。粉末X線回折装置ではソフトウェア上から自動で機器の調整を行うことができる。まずはゴニオメータ、検出器、試料ホルダが乗っている台（ゼロ軸）を動かす。しかし、X線の発生源である管球は固定されている。そのあとに 2θ （検出器のみ走査）を測定し、 2θ を $\pm 0.003\text{deg}$ 以内に入るようにゼロ軸の調整を行う。ただし、モノクロメータなしでセッティングを行う場合はSiセッティング治具を試料台に取り付け、 θ （試料台）が 90deg に移動し、X線を透過させるとのことだった。

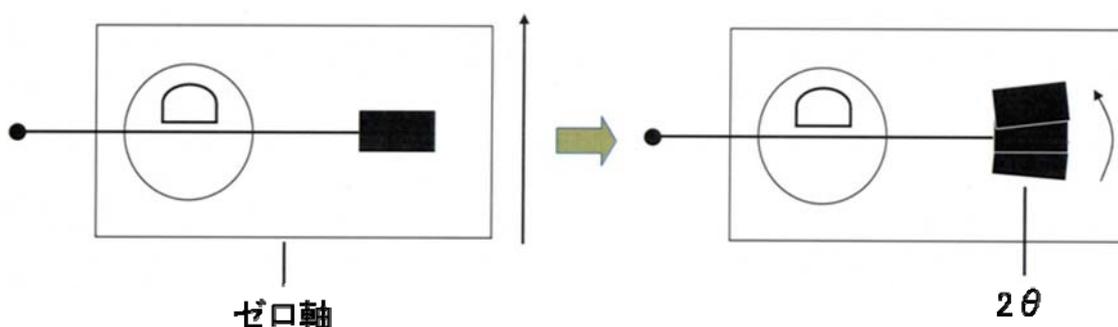


図3 2θ 軸の調整

また、X線回折測定をおこなう点での注意点として、偏心誤差と2試料間におけるピークのシフトについての説明がなされた。低角度でX線を入射した場合と高角度でX線を入射した場合、低角度の方が高角度側と比較して、回折ピークのシフト量が大きくなってしまい、照射位置がずれてしまう。また、2試料間におけるピークがシフトする原因としては、低角度側にシフトが多い場合は、試料面が偏心しており、高角度側にシフトが多い場合は、格子定数が異なっていると

のことだった。

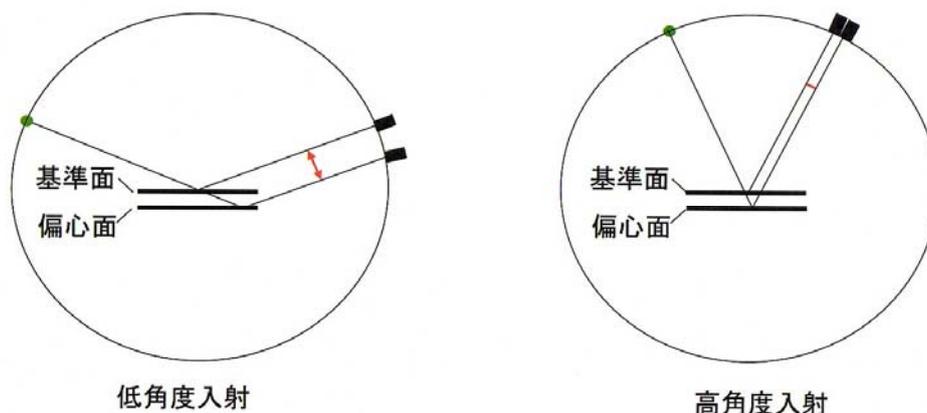


図4 偏心誤差 (集中法)

次に研修用の試料を用いての測定を行った。まずは、 $K\beta$ フィルタの有無とモノクロメータの有無で測定を行った。X線管球から発生するX線スペクトルは、特性X線と連続X線からなり、連続X線や試料からの蛍光X線は、回折図形上でのバックグラウンドとなってしまいますので、P/B比を悪くしてしまう。また、特性X線は $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線からなり、測定に必要なのは $K\alpha$ 線である。よって、回折図形上に $K\alpha$ 線による回折線と $K\beta$ 線による回折線が混在していると、解析が困難になってしまうので、 $K\beta$ 線による回折線を取り除かなければならない。ただし、 $K\beta$ フィルタ、およびモノクロメータを用いた場合、強度が弱くなってしまいますので注意が必要である。また、一般的に $K\beta$ フィルタと波高分析器(PHA : Pulse Height Analyser)、またはモノクロメータとPHAを組み合わせで使用し、 $K\beta$ フィルタとモノクロメータの併用はしない[1]。図5に $K\beta$ フィルタの有無による測定の結果、図6にモノクロメータの有無による測定の結果を示す。

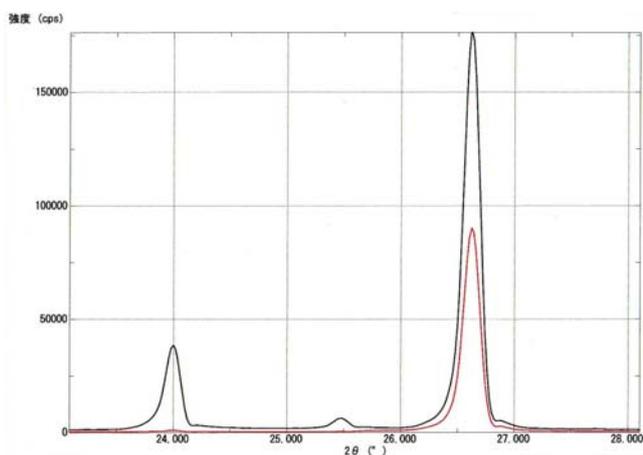


図5 $K\beta$ フィルタの有無による測定

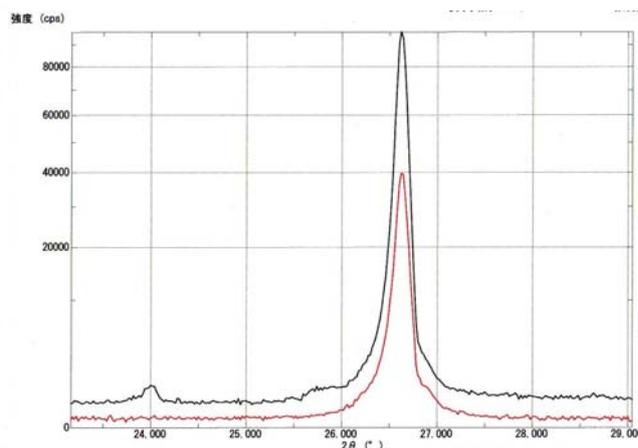


図6 モノクロメータの有無による測定

次に試料表面形状の違いによる測定を行った。粉末試料の場合、その粒の大きさが回折強度に大きく影響する。粒径が $30\mu\text{m}$ 以上になると消衰効果の影響により、回折強度が減少してしまうため、粉砕可能な試料の場合には、乳鉢や自動粉砕機等を用いて粉砕することが好ましいとのことだった。また塊状試料の場合であっても、粉砕可能であるならば粉末にして測定することが望

ましい。試料側面が湾曲している場合、回折角度のずれや回折線の変形などの現象が起きてしまうからである[1]。図6に粒度の違いによる測定の結果、図7に試料表面形状の違いによる測定の結果を示す。

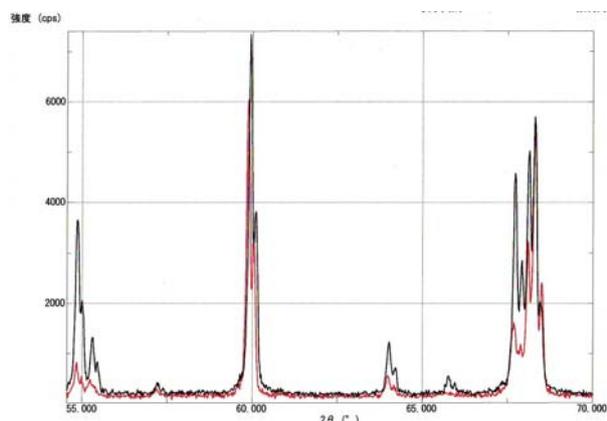


図6 試料の粒度の違いによる測定

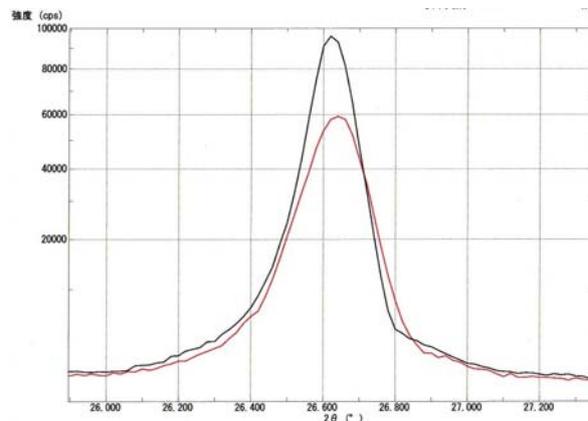


図7 試料表面形状の違いによる測定

5. 現在の状況

浜松キャンパス共同利用機器センターにおける、粉末 X 線回折装置のサービスは 2009 年 10 月よりスタートしている。発表当時は利用者が 0 であったが、現在は 3 研究室から利用されている。今後、全体での講習会を開催し、さらに利用者拡大を図っていく予定である。

6. おわりに

今回の X 線回折定期実習に参加することにより、物性の基本から X 線回折装置を扱う上での注意点まで学ぶことができ、分析経験を持つ他の参加者との意見交換を行うことができ、非常に良い経験を積むことができた。今後は分析評価に対するスキルアップはもちろんこと、装置のメンテナンス等についても自身で行えるようになる必要がある。

参考文献

[1] 株式会社リガク 応用技術センター X 線回折グループ: 定期実習テキスト 32, 41 (2004).