

自動 X 線 折 回 装 置

飯石一明*

Auto X-ray Diffractometer

Kazuake Iishi*

1. はじめに

近年、材料の高機能・高付加価値化の流れは著しく目を見張るものがある。それにつれて、評価手法もより高度かつ高精度なものが求められてきており、特に分子や結晶レベルの情報はその材料特性と大きな相関を持っているため、これらを実評価する手法として極めて有用な情報を得ることができる X 線回折法 (XRD: X-Ray Diffraction spectroscopy) を用いた結晶構造評価手法は現在では必要不可欠なものになってきていると言っても過言ではない。

X 線回折法は物質を構成する原子がどのように配置しているかを研究する上で最も適した手法で、その歴史も古く 1915 年に W.L.Bragg が世界初の結晶構造解析を行ってから現在に至るまで、数多くの研究者達の手により多大な功績が残されていることからその重要性が伺える。

今年度本学には、回転対陰極型自動 X 線回折装置 (理学電機社製 RINT-2500V) が導入された。この装置は煩雑な装置の調整や設定、解析時の膨大な情報処理などをエンジニアリングワークステーション (EWS) の手により円滑に行い、我々研究者へのデータ収集をより的確かつ効率的なものとして提供してくれるとともに、回転対陰極型の強力な X 線発生源を用いていることによる時間の短縮化と今まで困難であった微弱な強度の測定を現実化することなどに多くの成果を上げる事が期待される最新鋭の分析機器である。今回、本装置を広く有効に活用されることが期待される見地から紹介を行うに至った。

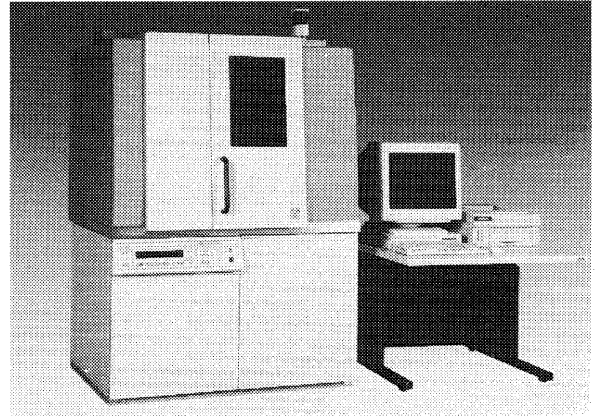


図 1. 自動 X 線回折装置 RINT-2500V

2. X 線回折法の原理

X 線が物質と作用するとき様々な現象が生じるが、その中で物質中の原子核外に存在する軌道電子によって散乱された時、原子が規則的な配置を持つ状態 (即ち結晶) であった場合にはその散乱 X 線が互いに干渉し回折線が発生する。この時、以下の Bragg 条件 (図 2) が成り立つ。

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \dots \dots \dots (\text{Bragg 条件})$$

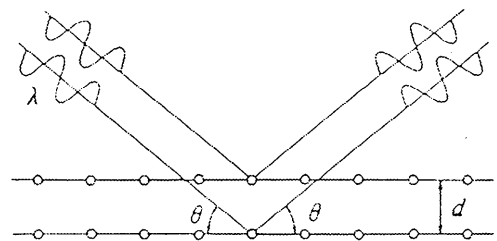


図 2. Bragg 条件

ここで、 λ は使用した X 線の波長で d は回折した結晶の格子面間隔、 θ は回折角を表す。

* 理学部 化学・地球科学科 Faculty of Science

この回折線の位置や強度、幅などを調べることに
より以下のような様々な結晶状態に関する情報を
抽出する事ができる。

得られる情報

回折図形の特徴

定性分析

回折線の位置（標準データベースとの照合）

定量分析

回折線の強度

結晶方位の偏り（配向・集合組織）

試料方向に依る回折線の強度の変化

残留応力

試料方向に依る回折線の位置の変化

結晶子の大きさ

回折線の幅

結晶の完全性（積層不整・格子歪み）

回折線の幅

粉末結晶構造解析（Rietveld法）

回折線の位置と強度

結晶化度

非晶質ハローと結晶性ピークの強度比

動径分布

非晶質ハローの強度分布

3. 装置概要

本学に導入された理学電機社製 RINT-2500V
の特徴として、以下のようなものが挙げられる。

1) X線発生装置（図3）

汎用型としては世界最強の18kW回転対陰極
高周波電源型のX線発生源であり、微量成分の
検出や測定時間の短縮に大きな威力を発揮する。

定格電圧：20～60kV

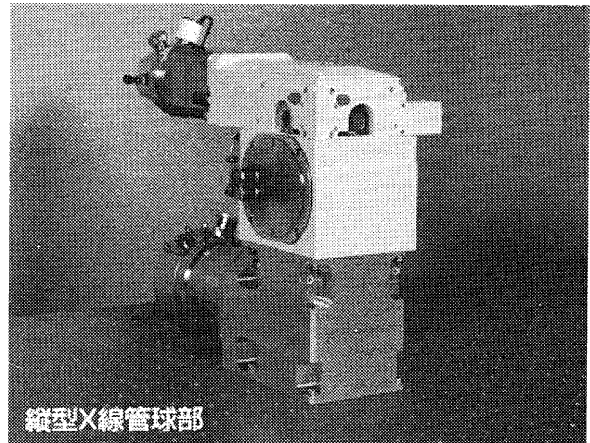
定格電流：10～300mA

安定度：0.01%以内

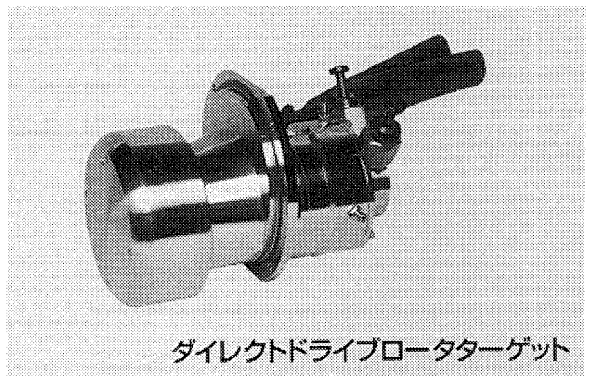
ターゲット：Cu（ダイレクトドライブ型）

2) ゴニオメータ部（図4）

精密な回折線の測定を行うためにもっとも重
要なこの部分には高精度・高剛性な仕様を要求
した。これにより将来的に様々な測定の必要
（例えば真空中での測定や高温下での測定等）
が生じた場合にもアタッチメントの入手を行う
ことで対応が可能になる。



縦型X線管球部



ダイレクトドライブロータターゲット

図3. X線発生部とダイレクトドライブターゲット

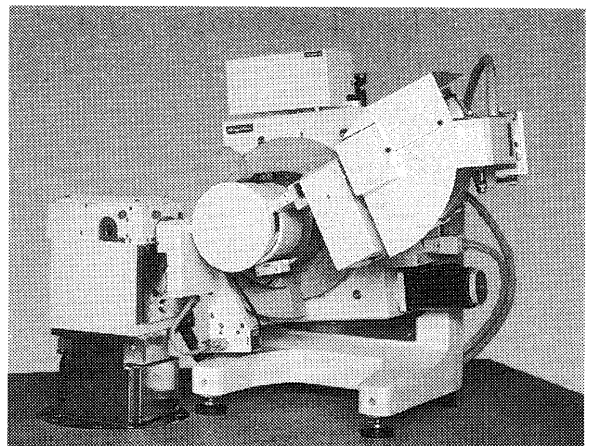


図4. 高精度・高剛性縦型ゴニオメータ

また、この装置では煩雑な光学系の調整等は
全自動で行うことができ、配置は試料保持に最
も適した縦型ゴニオメータとした。

測角範囲： $-10 \sim 145^\circ$ (2θ)

最小ステップ幅： 0.002° ($2\theta/\theta$)

スリット：自動交換スリット

ゴニオ半径：185mm

単色化：自動モノクロメータ

（結晶：湾曲グラフィット）

3) コンピュータ部 (図5)

HP社製エンジニアリングワークステーションにより、ハード、ソフトを操作する。また、機器分析センター内のLANに対応することも可能である。

主メモリ：64MB

ハードディスク：2GB

モニター：17インチカラー

OS：UNIX・X-Window・
OSF/Motif

4) ソフトウェア

連続測定・定時計数測定プログラムや光学系の自動セッティング、X線発生源などの装置制御を行なう部分と、ピークサーチ、多重記録などの基本プログラムの他、CD-ROMにより物質の情報を検索することが可能な定性分析ソフト、Rietveld法による粉末結晶構造解析用プログラムRIETANなどの解析プログラムから構成される。

4. 解析事例

1) SiO_2 (Quartz) の定性分析結果 (図6)

SiO_2 にはQuartz以外にTridymiteやCristobaliteなどの様々な結晶系が存在する。蛍光X線分析などの元素分析法では結晶多形の判定は行なう事が出来ない。これに対し、X線回折法では結晶構造により回折パターンが変化するため、その判定は容易なものである。

2) SiO_2 (Quartz) と glass (amorphous- SiO_2) の回折パターン比較 (図7)

原子配置が規則的な結晶状態の SiO_2 (Quartz)に対し、glass (amorphous- SiO_2)は結晶構造を持たないために、散乱されたX線はピークとなる事ができず、非晶質特有のブロードなハローとなって観測される。結晶と非晶質が混在する場合は結晶のピーク面積と非晶質ハローの面積比から結晶化度を求めることができる。

3) 混合物の定性分析結果 (図8)

混合粉末のX線回折図形は各々の物質の回折図形の混合チャートとして得られる事に他ならない。犯罪捜査における指紋の照合のように、

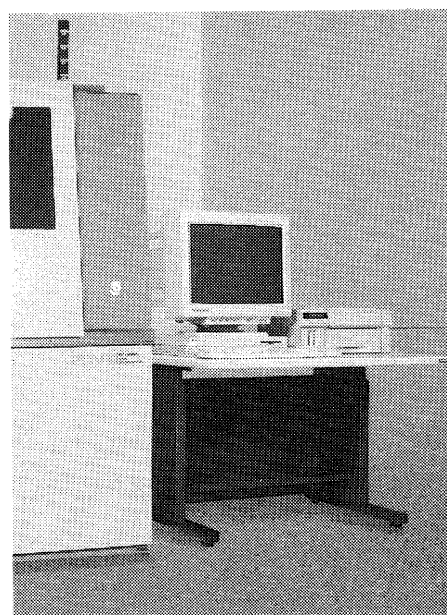


図5. RINTコンピュータ部 (HP社製EWS)

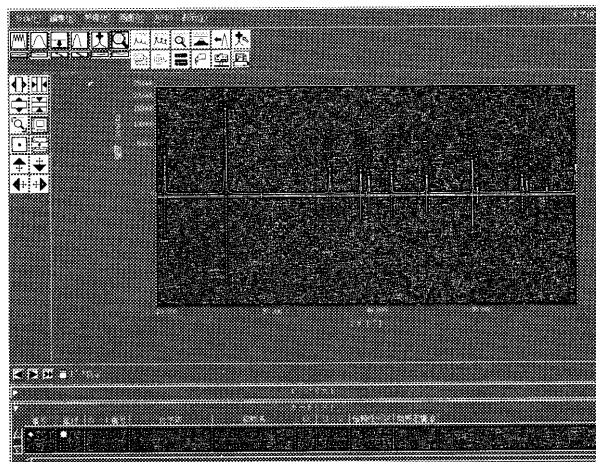


図6. SiO_2 (Quartz) の定性分析結果

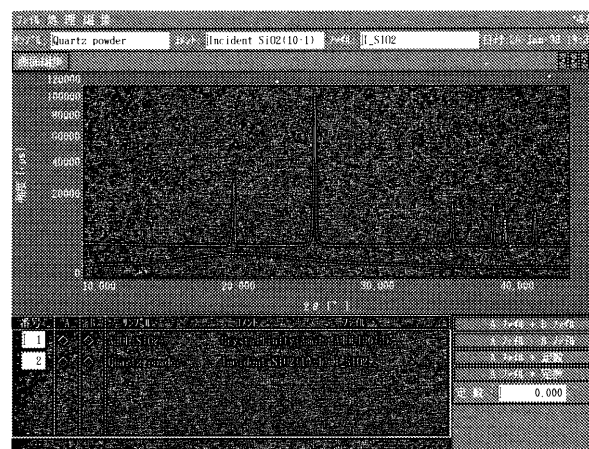


図7. SiO_2 (Quartz) と glass (amorphous- SiO_2) の回折パターン比較

予め得られた各々の標準パターン（ICDD Data Base）と比較照合することで混合物の各相を同定することができる。

4) 結晶格子に歪みを持つ Mo の X 線回折プロファイル (図 9)

物質に外力が加えられた場合や、不純物が結晶格子内に取り込まれた状態（固溶状態）になった時、結晶格子内に歪みが生じ、この格子面間隔のバラツキが回折線幅の広がりとして観測される。

5. おわりに

今回導入された装置は現段階では最も基本的な仕様ではありますが、今後の測定のニーズに応じて様々な発展が可能です。また、多くの方々に抵抗無く使用して頂けるように使い易いインターフェイスと自動化が進んだ装置を導入しました。今回ご紹介致しました本文を機に多くの方々に御興味をお持ち頂き、分野を問わず広い範囲の研究でこの装置が活用されれば甚だ幸いであります。

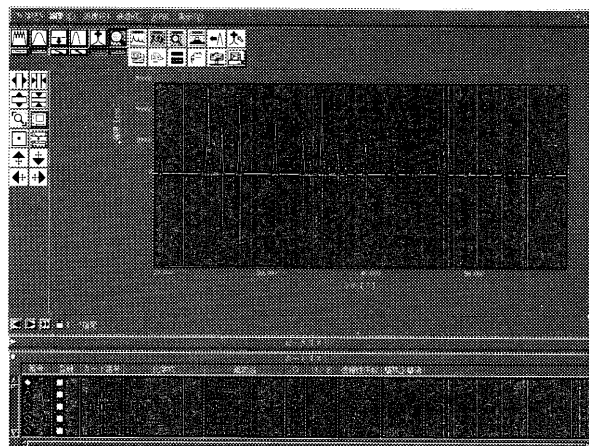


図 8. 混合物の定性分析結果

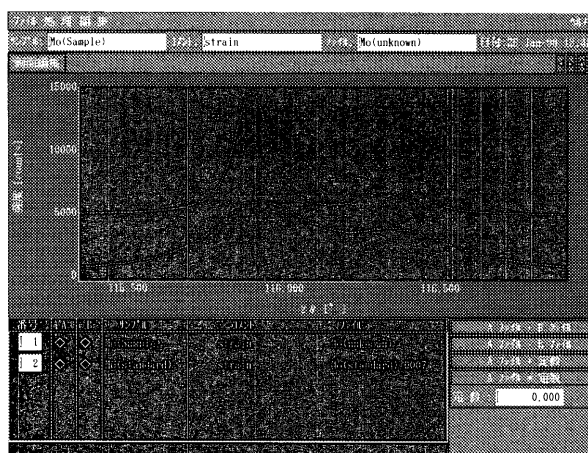


図 9. 結晶格子に歪みを持つ Mo の X 線回折プロファイル