

# 粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター  
井田 隆

## 4. 装置の取り扱いかた

### 4.4 粉末X線回折の標準試料

粉末X線回折の測定条件の選択肢は多いので、目的の試料を測定した結果を正しく解釈するためには、何らかの標準試料を準備しておき、目的の試料の測定と同じ条件で標準試料を測定して比較するのが確実である。逆に、測定の目的が特殊なものでなければ、過去に標準試料を測定したのと同じ測定条件で測定を実施するのが現実的には合理的な運用のしかたでもある。

粉末X線回折測定のための標準試料としては、米国国立標準技術局 NIST が頒布する標準物質が定番とされる。日本国内でもオーバーシーズ・エックスレイ・サービス社などの商社を通じて購入することができる。NIST の標準物質は高価であるが信頼性は高い。ただし、常に NIST から頒布される標準物質を用いるのが最適とは限らず、状況によっては別の物質を標準試料として用いることを検討すべき場合もありうる。

NIST 標準物質の詳細については製品に付属する保証書 サーティフィケート certificate に記載されているが、最近の製品では、保証書の内容が、販売初期の内容から修正・変更の行われる場合もあるので注意すべきである。製品の登録ユーザーには修正・変更の内容について NIST から通知がされることになっている。NIST の標準物質を購入した場合には、NIST の web サイトからユーザー登録をするか、適宜 web サイトから公開されている最新の保証書の内容をチェックすると良い。

NIST では、概ね以下の手順で標準物質が作製される。(i) 高純度原料を大量に確保する。(ii) 必要な細かさまで粉碎・分級する。(iii) 粉末の混合・均一化処理を施す。(iv) 粉末集合体の異なる場所から複数の試料のサンプリングを行う。(v) 粉末回折測定と測定結果に関する詳細なデータ解析を実施して比較し、統計的な処理によって信頼性を評価する。

粉末の粉碎と均一化処理・サンプリング・評価には相当な時間と労力が費やされる。NIST の評価部門で実施される粉末X線回折測定では、試料温度を一定に保つため特別な工夫を施された独自仕様の回折測定装置が用いられ、精密な理論に基づく詳細な解析・異なる手法による解析結果のクロスチェックも実施される。一般的なユーザーが同じレベルの評価

を実現するのは困難であろう。NIST 標準試料は高価な製品であるが、概ね価格に相当する価値はあると思われる。

NIST からは粉末回折測定を目的とした標準物質として 11 シリーズの製品が頒布されているが、以下に代表的な SRM640, SRM660, SRM674, SRM676 シリーズの標準物質について、保証書に記載されている内容に沿って紹介する。NIST SRM の保証書は web サイトから公開され、保証書には粉末回折測定と解析の手順の詳細も記載されているので、粉末 X 線回折法による精密な分析が必要であれば参考にすると良いだろう。

### (1) 標準 Si 粉末, SRM640 シリーズ

高純度シリコンの粉末であり、粉末回折の回折ピーク位置と回折ピーク形状の標準である。代表的な粒子径は 4  $\mu\text{m}$  とされている。シリコンの室温での結晶構造は立方晶系・ダイヤモンド型構造（空間群： $Fd\bar{3}m$  (エフ・ディー・スリー・バーエム)）であり、現時点での最新バージョンである SRM640e は、22.5°C での格子定数として、

$$a = 0.543\ 117\ 9\ \text{nm} \pm 0.000\ 008\ \text{nm}$$

という値が保証値として与えられている (Small & Watters, 2015a)。また、21°C から 23.5°C の範囲での線熱膨張係数（1 K 温度が変化した時に寸法の変化する割合）は

$$\frac{d \ln a}{dT} = 2.58 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$$

とされており、(Bergamin et al., 1997) 上記の値は、測定時の温度のずれの効果を考慮した上で 22.5°C での値として値付けされたものである。

シリコン粉末は高純度原料の入手が容易であり、粉末回折のピーク位置標準として古くから使われていた。しかし、X 線に対する透過率が比較的高い (Cu  $K\alpha$  線源に対する線減衰係数 143  $\text{cm}^{-1}$ ; 侵入深さ 70  $\mu\text{m}$ ) ので、この粉末単独で回折測定を行う場合には、試料内部に X 線が侵入することによる回折ピーク位置のずれを考慮しないとピーク位置に関する精密な議論はやや困難になる。

結晶構造の対称性が高いために、Cu  $K\alpha$  線源を用いた場合、 $2\theta = 145^\circ$  以下の測定可能範囲内に出現する回折ピークは  $2\theta = 28.4^\circ$  付近の 111-反射から  $2\theta = 136.9^\circ$  付近の 533-反射までの 11 本のみである。そのために、目的試料と混合して測定を行う内部標準法では、Si 由来の回折ピークの特特定が容易になるメリットもあるが、 $2\theta = 28.4^\circ$  より低い角度領域と  $2\theta = 136.9^\circ$  以上の角度領域に関するピーク位置校正に関して信頼性を期待できない難点もある。

### (2) 標準 LaB<sub>6</sub> 粉末, SRM660 シリーズ

結晶性の良い六ホウ化ランタン LaB<sub>6</sub> (ラブロクとも呼ばれる) の粉末であり、SRM640 シリーズと同様に、粉末回折の回折ピーク位置と回折ピーク形状の標準である。代表的な粒

子サイズは 10  $\mu\text{m}$  とされている。室温での結晶構造は立方晶系・単純立方構造（空間群： $Pm\bar{3}m$ （ピー・エム・スリー・バー・エム））であり、現時点での最新バージョンである SRM660c は、22.5°C での格子定数として、

$$a = 0.415\ 682\ 6\ \text{nm} \pm 0.000\ 008\ \text{nm}$$

という値が保証値として与えられている (Small & Watters, 2015b)。広い温度範囲 (4.2 K – 320 K) にわたる体積熱膨張係数 (1 K 温度が変化した時に体積の変化する割合) が文献 (Sirota et al. 1998) に記載されている。線熱膨張係数は体積熱膨張係数の 1/3 の値と考えると良いので、300 K での線熱膨張係数は

$$\frac{d \ln a}{dT} = 5.24 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$$

と見積もられる。

シリコンと異なり  $\text{LaB}_6$  は X 線の透過率が低い (Cu  $K\alpha$  線源に対する線減衰係数  $1095\ \text{cm}^{-1}$ ; 侵入深さ  $9.1\ \mu\text{m}$ ) ので、Cu  $K\alpha$  線源であれば、X 線が試料内部に侵入することによる粉末回折ピークの位置ずれと形状のぼやけは、通常は検知できないレベルになる。Si 粉末と異なり、試料透過性によるぼやけを無視できるので、この標準粉末を測定して得られる回折ピーク図形は、ほぼ装置由来の分解能を表しているともみなすことができる。

$\text{LaB}_6$  の結晶構造は単純立方格子（空間群： $Pm\bar{3}m$ ）なので消滅則による回折ピークの消失がなく、 $2\theta = 145^\circ$  以下の測定可能範囲内に出現する回折ピークは  $2\theta = 21.4^\circ$  付近の 100-反射から  $2\theta = 141.8^\circ$  付近の 510-反射まで 23 本ある。比較的軽い原子である Si では高角反射の強度が急激に減衰するのに対して、 $\text{LaB}_6$  は重原子である La を含むので、高角領域での回折ピーク強度も高い。

$\text{LaB}_6$  の X 線透過率が低いことは回折ピーク位置標準としてはメリットにもなるが、SRM660 シリーズの粉末は  $10\ \mu\text{m}$  程度と比較的粒径が大きいこともあり、粉末試料中で回折に寄与できる粒子の数は極端に少なくなる。後述する微小減衰効果による観測強度の系統的なずれも、粒子統計効果による強度の統計的な変動も、ケイ酸塩鉱物など中程度の減衰係数を持つ物質と比較して強く現れることが予想される。通常の粉末 X 線回折測定で SRM660 シリーズ  $\text{LaB}_6$  の本質的な回折ピーク強度について信頼性の高い結果を得ることは一般的に困難であると言える。

### (3) 定量分析標準セット、SRM674 シリーズ

定量分析の内部標準として使用することを主な目的とするものであり、酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  (Zincite; ウルツ鉱型構造; 空間群  $P6_3mc$  (ピー・シックス・サブ・スリー・エム・シー))、酸化チタン  $\text{TiO}_2$  (Rutile; ルチル型構造; 空間群  $P4_2/mnm$  (ピー・フォー・サブ・ツー・オーバー・エム・エヌ・エム))、酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Escolaitite; コランダム型構造; 空間群  $R\bar{3}c$  (アール・スリー・バー・

シー) ) , 酸化セリウム CeO<sub>2</sub> (Cerianite-(Ce) ; 螢石<sup>セリアナイト</sup>型構造 ; 空間群  $Fm\bar{3}m$  (エフ・エム・スリー・バー・エム) ) の 4 種類の粉末のセットである (Small & Choquette, 2017) 。シリーズ当初は  $\alpha$ -アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Corundum ; コランダム<sup>コランダム</sup>型構造 ; 空間群  $R\bar{3}c$  (アール・スリー・バー・シー) ) を含めて 5 種類の粉末のセットとして頒布されていた。いずれも比較的細かい粉末であり, 細かさの均一性が高い (粗大な粒子が含まれない) ので, 内部標準としての使用に適している。Cu K $\alpha$  特性 X 線に対する線減衰係数は, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> のそれぞれについて, 279, 536, 912, 2203 cm<sup>-1</sup> であり, 目的の試料と線減衰係数の近い物質を標準として選ぶことにより, 微小減衰効果の影響を低減できるように, 4 種類の減衰係数の異なる物質のセットとして提供されている。線減衰係数の逆数として定義される X 線侵入深さはそれぞれ 35  $\mu$ m, 19  $\mu$ m, 11  $\mu$ m, 4.5  $\mu$ m と見積もられる。SRM674b 粉末の代表的な粒子径は SRM640, SRM660 シリーズと異なりかなり小さいものであり, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> のそれぞれについて, 16 nm, 3.6 nm, 122 nm, 55 nm (参考値) とされている。

SRM674b として提供される各物質は, いずれも化学的な純度は高いと思われるが, 回折強度測定からはかなりの非晶質相を含むと推測されており, 保証書には結晶相の重量分率が記載されている。格子定数は, 当初は保証値ではなく参考値として記載されていたが, 2017 年に発行された保証書からは保証値として掲載されるようになった。ただし, 保証されるのは約 5 桁の精度であり, SRM640, SRM660 シリーズに比べればやや控え目な保証内容となっている。Table 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3 に SRM674b の諸特性と保証値 certified values, 参考値 information values を示す。

Table 4.4.1 定量分析用標準物質セット SRM674b の諸特性

化学式	鉱物名	結晶構造	晶系, 空間群	線減衰係数* (cm <sup>-1</sup> )
ZnO	Zincite	ウルツ鉱型構造	六方晶, $P6_3mc$	279
TiO <sub>2</sub>	Rutile	ルチル型構造	正方晶, $P4_2/mnm$	536
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Escolaitite	コランダム型構造	三方晶, $R\bar{3}c$	912
CeO <sub>2</sub>	Cerianite-(Ce)	螢石型構造	立方晶, $Fm\bar{3}m$	2203

\* Cu K $\alpha$  輻射に対する値

Table 4.4.2 定量分析用標準物質セット SRM674b の保証値

標準物質	結晶相の重量分率 (%)	格子定数* <i>a</i> (nm)	格子定数* <i>c</i> (nm)
ZnO	95.28 ± 0.64	0.324 987 ± 0.000 030	0.520 674 ± 0.000 030
TiO <sub>2</sub>	89.47 ± 0.62	0.459 395 ± 0.000 030	0.295 891 ± 0.000 030
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.91 ± 0.60	0.495 859 ± 0.000 030	1.359 651 ± 0.000 030
CeO <sub>2</sub>	91.36 ± 0.55	0.541 153 ± 0.000 030	

\* 22.5°C での値

Table 4.4.3 定量分析用標準物質セット SRM674b の参考値

標準物質	結晶子サイズ* (nm)	微小歪み	粒子サイズ** (μm)	参照強度比***
ZnO	15.5		0.58	4.95 ± 0.01
TiO <sub>2</sub>	3.6	0.00017	0.93	3.44 ± 0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	122.4	0.00010	0.56	1.97 ± 0.02
CeO <sub>2</sub>	31.9		1.13	12.36 ± 0.09

\*ピーク形状分析による体積メジアン値；\*\*レーザー回折散乱法による体積メジアン値；\*\*\*コランダム最強ピーク強度に対する最強ピーク強度の比率 (Reference Intensity Ratio; RIR)

#### (4) 定量分析標準アルミナ粉末, SRM676 シリーズ

定量分析の内部標準として使用することを主な目的とした α-アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (コランダム<sup>コランダム</sup>；コランダム型構造；空間群  $R\bar{3}c$  (アール・スリー・バー・シー) ) の粉末である。天然鉱物に典型的なケイ酸化合物と線減衰係数が近く、そのような物質の定量相組成分析の目的に適している。このことから、現行の SRM674 シリーズと比較して、かなり用いられる頻度は高いと思われる。最新のバージョンは SRM676a であるが、現時点では在庫切れとなっており、次のバージョンの SRM676b はまだ頒布が開始されていない。

SRM676a では結晶相の分率の保証値として 99.02% ± 1.11%，22.5°C での格子定数の保証値は

$$a = 0.475\,935\,5 \pm 0.000\,008\,0 \text{ nm}$$

$$c = 1.299\,231 \pm 0.000\,015 \text{ nm}$$

であった (Small & Watters, 2015c)。

## 参考文献 4.4

Bergamin, A., Cavagnero, G., Mana, G. & Zosi, G. (1997). “Lattice parameter and thermal expansion of monocrystalline silicon,” *J. Appl. Phys.*, **82**, 5396. [doi: [10.1063/1.366308](https://doi.org/10.1063/1.366308)]

Sirota, N. N., Novikov, V. V., Vinokurov, V. A. & Paderno, Y. B. (1998). “Temperature dependence of the heat capacity and lattice constant of lanthanum and samarium hexaborides,” *Phys. Solid Stat.*, **40**, 1856–1858. [full-text: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1134%2F1.1130671.pdf>]

Small, J. A. & Choquette, S. J. (2017). “Certificate Standard Reference Material 674b,” *NIST*. [<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/674B.pdf>]

Small, J. A. & Watters, Jr. R. L. (2015a). “Certificate Standard Reference Material 640e,” *NIST*. [<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/640E.pdf>]

Small, J. A. & Watters, Jr. R. L. (2015b). “Certificate Standard Reference Material 660c,” *NIST*. [<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/660C.pdf>]

Small, J. A. & Watters, Jr. R. L. (2015c). “Certificate Standard Reference Material 676a,” *NIST*. [<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/676a.pdf>]