

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 公開講座

2023 年 11 月 1 日 (水)

最新の X 線回折技術

井田 隆^{1,2,3}

¹ 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター



² 科学技術交流財団 シンクロトロン光センター



AichiSR

³ 国際回折データセンター (ICDD)



内容

X線回折とは？ X線の使われ方

物質の構造，高校で習うこと・習わないこと どのような物質？

どのような用途？

シンクロトロン光の利用

シンクロトロン光（放射光）とは 利用施設 相対性理論？

あいちシンクロトロン (AichiSR)，放射光利用の効果，装置

半導体X線検出器の利用

通常光源・半導体ストリップ型X線検出器・連続走査積算測定

データベースとソフトウェアの現状

ICDD PDF, FIZ-NIST ICSD, MPDS LPF, CCDC CSD

Rietan-FP, GSAS-II, FullProf, Z-code, MDI JADE

おわりに

X線回折とは？どのように使われるか？

X線の使われ方 ← X線の性質

X線の3通りの利用のしかた

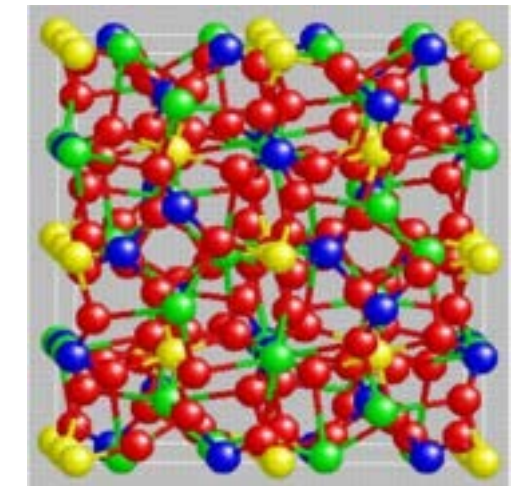
1. 透過像の撮影 ← 高い透過性

胸部X線写真, X線CT, 虫歯の治療, 手荷物検査



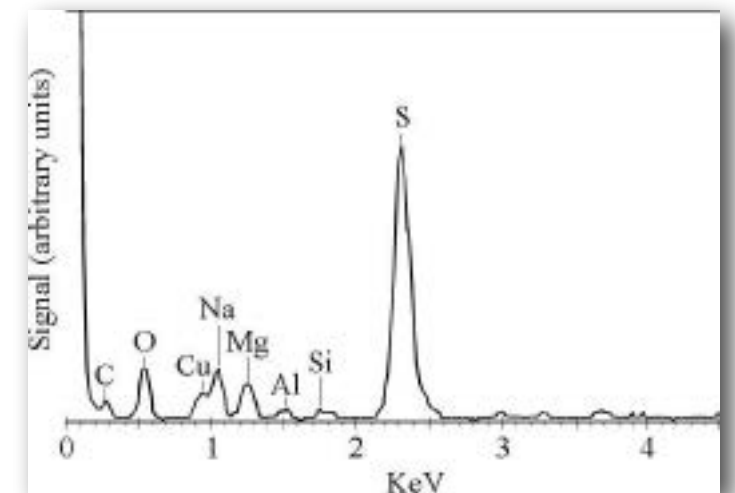
2. 回折・散乱測定 ← 原子の大きさと同程度の波長

結晶構造の推定, 物質の同定・分析



3. 吸収・蛍光スペクトル測定 ← 高い光子エネルギー

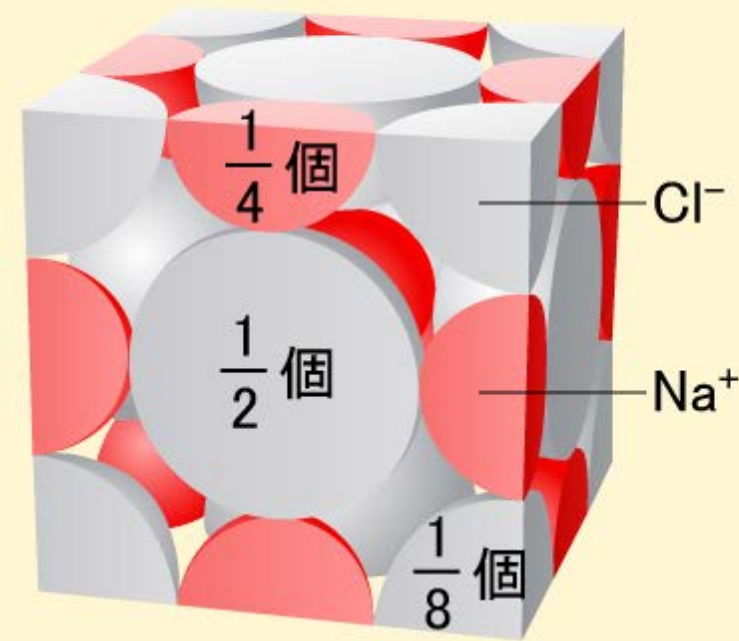
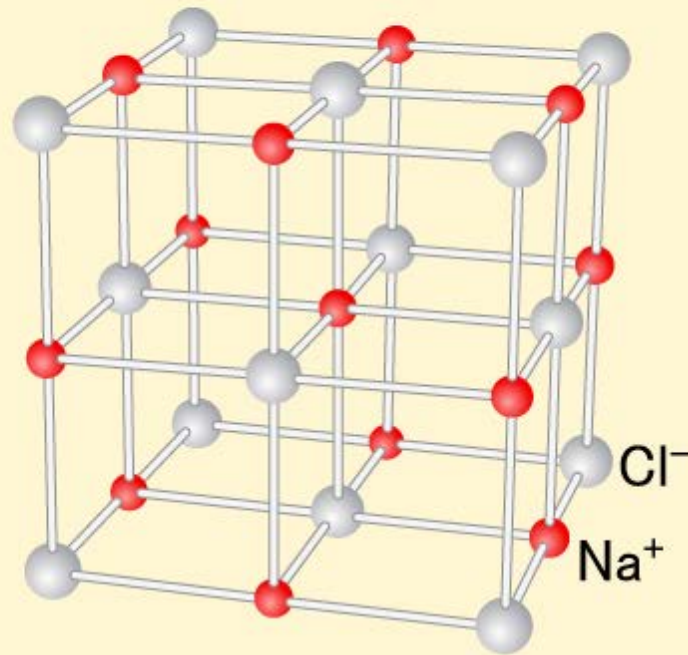
元素分析, 局所構造評価



物質の構造をどう調べる？

(高校であまり習わないこと)

塩化ナトリウム型の結晶



- (1) Naイオンに接しているClイオンの数=6個
- (2) 単位格子格子中のNaイオンの数=4個
単位格子格子中のClイオンの数=4個
- (3) 例: NaBr, KCl, MgO, CaS

← 主にX線回折 (電磁波としてのX線の干渉) を使って確定された。

物質の構造をどう調べる？ (物理)

多くの物質（鉱物，生体物質を含む）や材料（金属・セラミックス）の構造（原子の並び方）は**X線回折**（電磁波の干渉）を使って推定された。

1895年 Röntgen, X線の発見



1901

1912年 Laue, X線回折の発見



1914

1912年 Bragg & Bragg, ブラッグの法則



1915



物理学賞

物質の構造を調べる・特定する (化学)

多くの物質（鉱物、生体物質を含む）や材料（金属・セラミックス）の構造（原子の並び方）は**X線回折**（電磁波の干渉）を使って推定された。

1895年 Röntgen, X線の発見

1912年 Laue, X線回折の発見

1912年 Bragg & Bragg, ブラッグの法則

1915年 Debye & Scherrer, 粉末回折法

細かい粉末を試料として使うと、

「同じ物質なら必ず同じ回折図形が得られる」

1936年 Hanawalt & Rinn, 粉末回折による同定／定性分析

1941年 粉末回折法による**化学分析**のための合同委員会

Powder Diffraction File™ (PDF™)

1969年 粉末回折標準に関する合同委員会

= Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

1978年 国際回折データセンター

= International Centre for Diffraction Data (ICDD)

1936 化学賞



P. Debye



P. Scherrer



D. Hanawalt



物質の構造を調べる

多くの物質（鉱物、生体物質を含む）や材料（金属・セラミックス）の構造（原子の並び方）は**X線回折**（電磁波の干渉）を使って推定された。

1895年 Röntgen, X線の発見

1912年 Laue, X線回折の発見

1912年 Bragg & Bragg, ブラッグの法則

1915年 Debye & Scherrer, 粉末回折法

細かい粉末を試料として使うと、

「同じ物質なら必ず同じ回折図形が得られる」

1936年 Hanawalt & Rinn, 粉末回折による同定／定性分析

1941年 粉末回折法による**化学分析**のための合同委員会

Powder Diffraction File™ (PDF)

1969年 粉末回折標準に関する合同委員会

= Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

1978年 国際回折データセンター

= International Centre for Diffraction Data (ICDD)

元素分析（化学組成分析）では同素体（炭素の同素体：黒鉛・ダイヤモンド・フラーレン・カーボンナノチューブ）の区別ができない。



物質を特定する・分析する

日本のファインセラミックス・メーカーの売り上げランキング（2021年度決算）

1. 京セラ		1.84兆円	京都	← 電子部品・機械工具・電子機器...
2. 村田製作所		1.81兆円	京都	← 単価 0.2 円の部品を年間 6 兆個程度販売する。
3. 日本ガイシ		0.51兆円	愛知	← 自動車排ガス浄化フィルター
4. 日本特殊陶業		0.49兆円	愛知	← 電子式燃料噴射制御装置用センサー
5. MARUWA		0.05兆円	愛知	← セラミック電子基板

デジタル電子回路には必ず積層セラミック型コンデンサが使われる

← 分析・評価のために電子顕微鏡・X線回折が使われる

デジタル技術・情報通信技術の高度化は必然的

デジタル・トランスフォーメーション (DX)

2025 年問題：デジタル化された情報の取得・分析・維持管理をする人材が不足し、大きな損失を受ける民間企業が現れる。デジタル化を進めないことはリスクが高い。

物質を特定・分析する (地球惑星科学)

2018年5月6日 NASA 火星探査機「インサイト」打ち上げ

2011年11月26日 NASA 火星探査機「キュリオシティ」打ち上げ

「キュリオシティ」による火星の土壌分析には

APXS: α 粒子 X 線分光ユニット

ChemCam: X 線蛍光分析ユニット

CheMin: **X 線回折測定**ユニット

が搭載された。

CheMin のデータから、火星の土壌の成分は地球上に見られるありふれた鉱物の組み合わせだが、組成からどのように火星上の地形が形成されたか知る手がかりになったとされる。



火星探査機 キュリオシティ

物質の構造推定・評価など技術相談を依頼された例

対象となる材料・物質：

電子材料，電池材料，水素貯蔵材料，熱電材料，圧電材料， ...

医薬品，化粧品原料，文化遺産，農産物， ...

業種：

材料系，電気系，自動車系，鉱業系，食品系，薬品系， ...

シンクロトロン光の利用

シンクロトロン光とは？

= シンクロトロン加速器が出す光

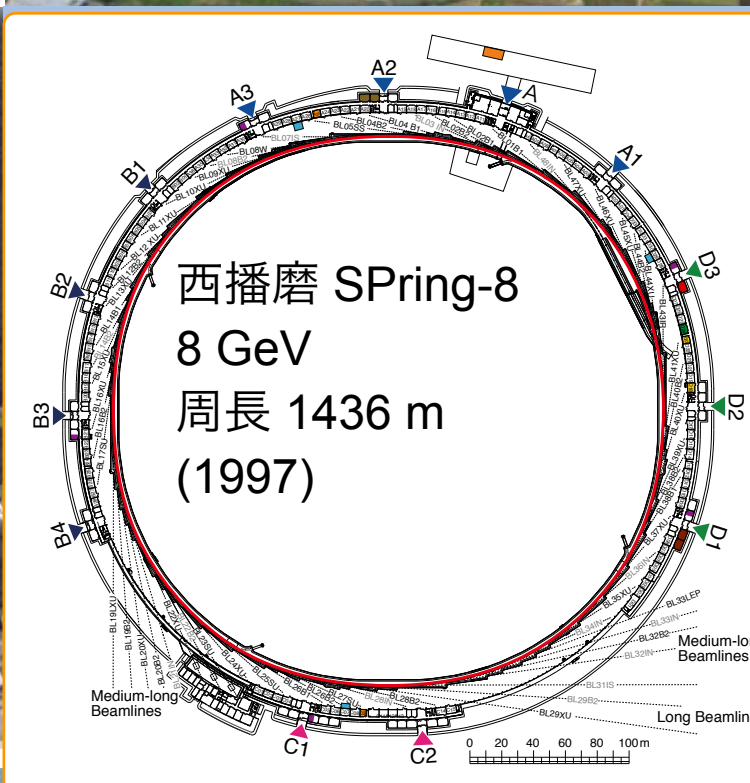
→ 利用施設

高エネルギー加速器研究機構 KEK



PF

SPring-8



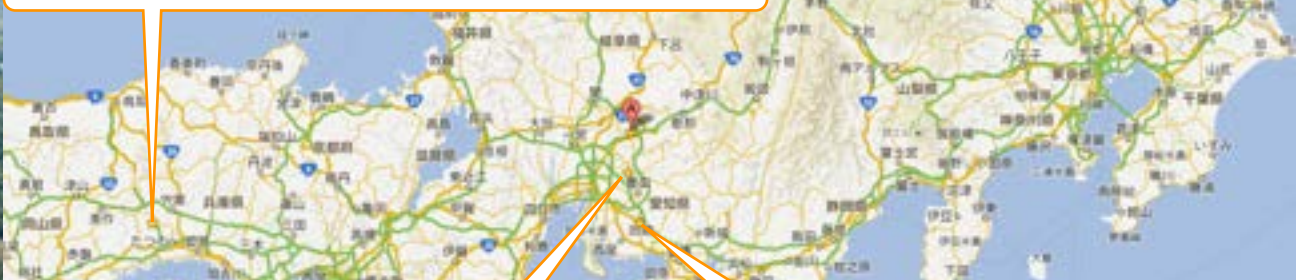
筑波 KEK-PF
2.5 GeV
周長 187 m
(1982)



Linimo
陶磁資料館南駅



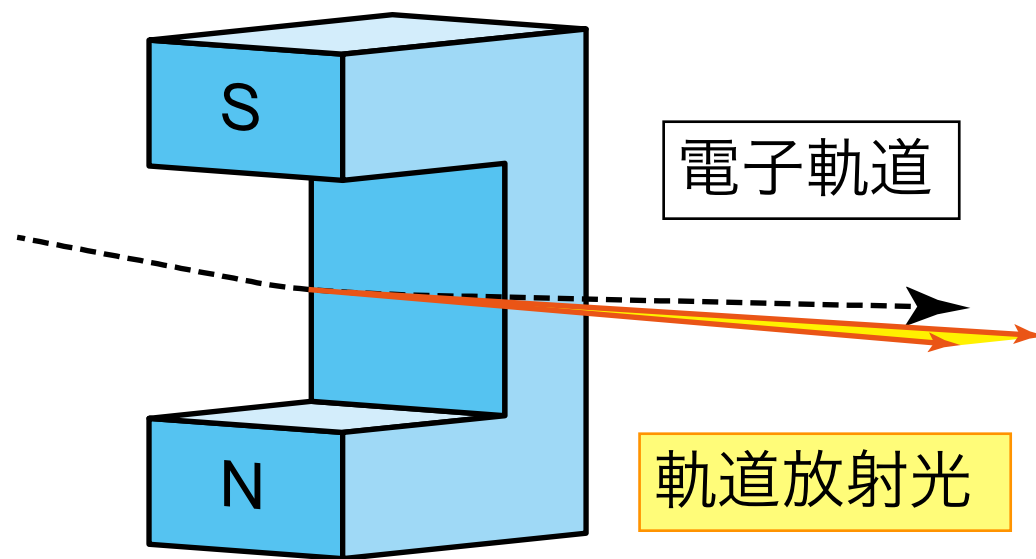
AichiSR



瀬戸 AichiSR, 1.2 GeV
周長 72 m (2012)

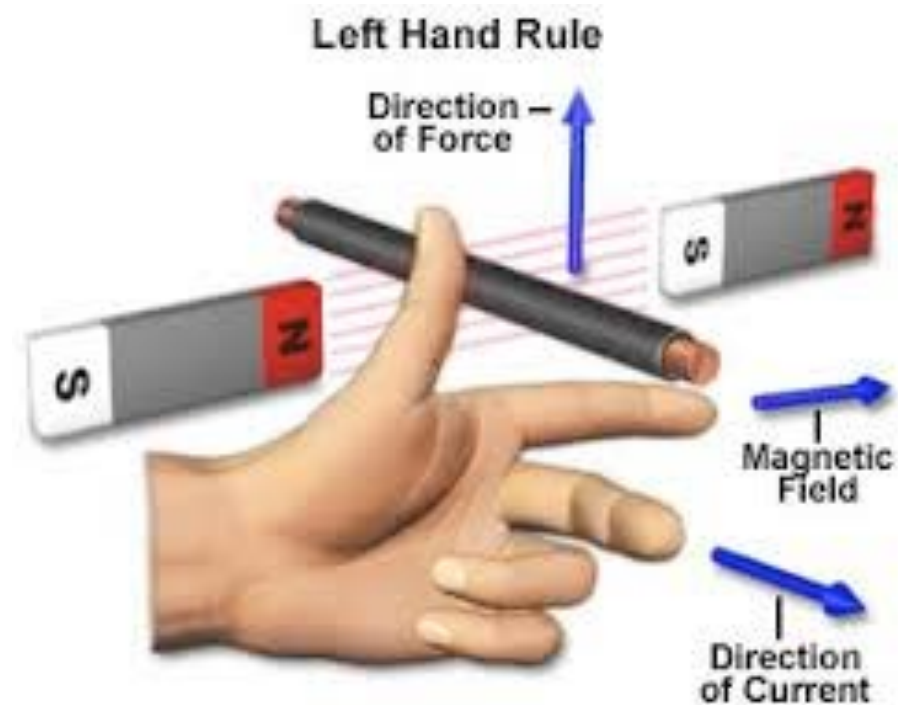
岡崎 UV-SOR, 0.75 GeV
周長 53.2 m (1983)

シンクロトロン光とは？



シンクロトロン軌道放射光
軌道放射光，放射光
ともよばれる

特徴：白色，高輝度，高指向性



ウィキペディア的な説明：

「相対論的な運動をする荷電粒子（電子や陽電子など）の進行方向が磁場で曲げられるとき、軌道の接線方向に放射される電磁波」

相対論的荷電粒子（電子） ... ?

加速電圧 V	電子の速度 v (m/s)	電子の速度 v / 光速 c	
40 kV	112,140,313	37.4%	(実験室型 X 線)
200 kV	208,450,037	69.5%	(透過電顕)
1.2 GV	299,792,431	99.999 991%	(AichiSR)
2.5 GV	299,792,452	99.999 998%	(KEK-PF)
8 GV	299,792,457	99.999 999 8%	(SPring-8)

$$v = c \sqrt{1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{eV}{mc^2}\right)^2}} \xrightarrow{eV \ll mc^2} \sqrt{\frac{2eV}{m}}$$

$$e = 1.60217657 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$c = 299,792,458 \text{ m s}^{-1}$$

$$m = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

どうしてシンクロトロン光を使うのか？

X線吸収分光 **XAFS** (←白色性)

⇒ 特定元素の周囲の局所構造 (触媒など)

小角X線散乱 **SAXS** (←高指向性)

⇒ 高分子, 微粒子, 多孔質, ...

X線蛍光分析 **XRF** (←偏光, 高輝度)

⇒ 微量元素分析, 微小部分分析

粉末X線回折 **PXRD** (←大強度, 高輝度)

⇒ 微量試料, 迅速測定, 高分解能測定 (?)

＊実験室回折計に比べて高信頼性のデータが得られるというわけではない。

＊実験も解析もラク。**XRD** に不慣れな人に向いている。

＊温度制御実験では迅速測定が有効 in-situ 測定, オペランド測定

あいちシンクロトロン AichiSR

蓄積リング：
角丸多角形状に電子を
周回させる

ブースターシンクロトロン：
1.2 GeV まで加速

実験ホール ①

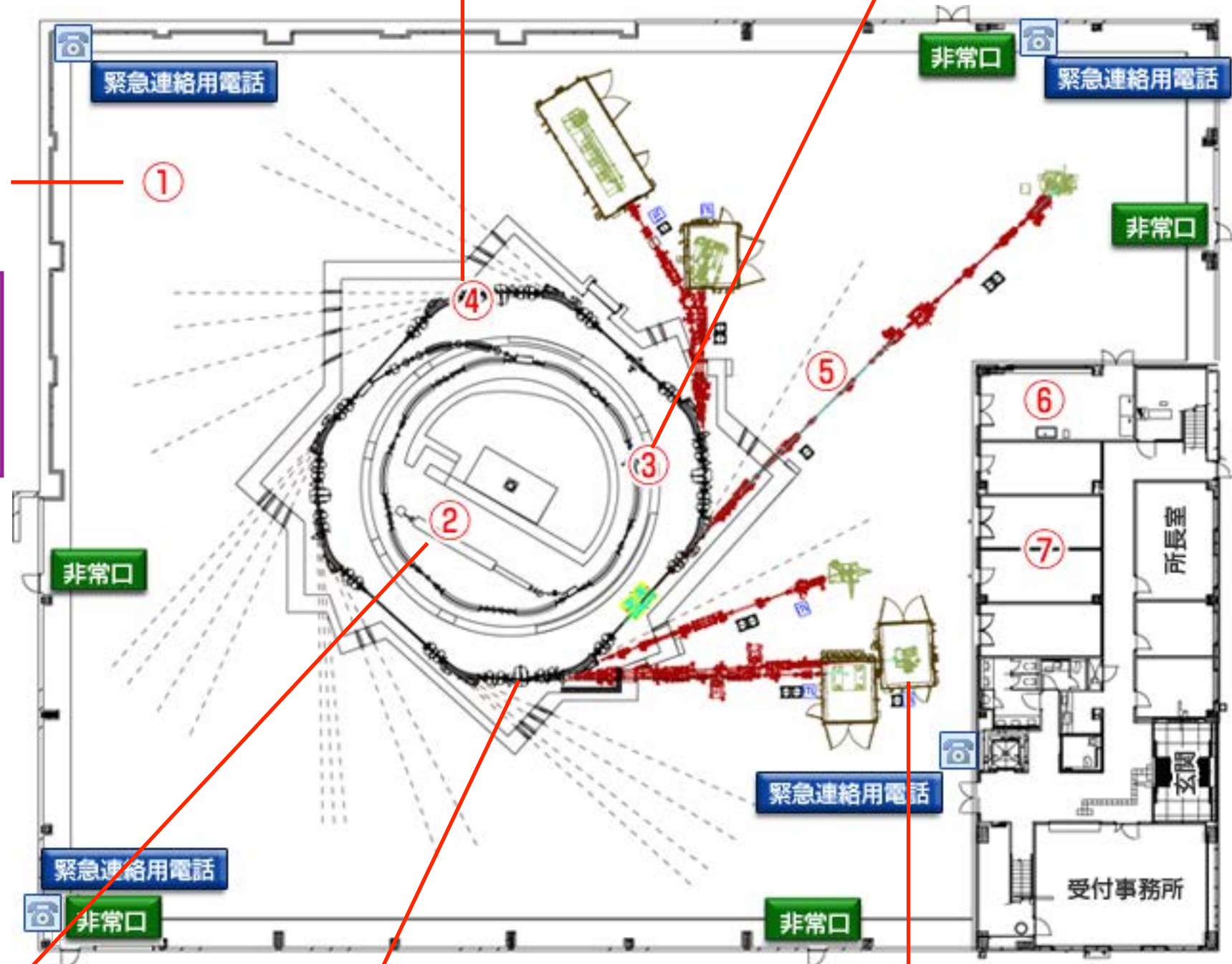
X線が使える
シンクロトロン光施設
としては日本で3つ目

超伝導偏向磁石を
組み込んだ
蓄積リングは
世界初

線形加速器：
50 MeV まで加速

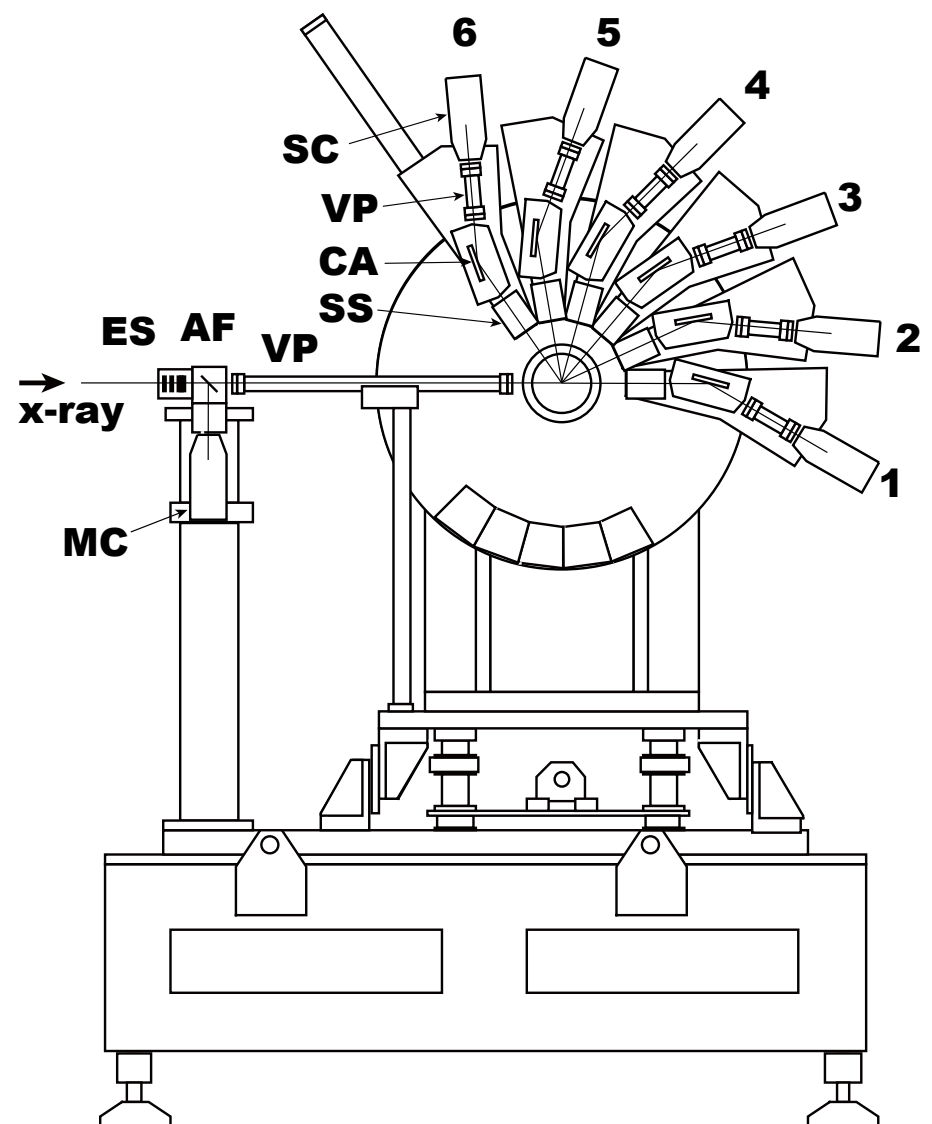
超伝導偏向磁石（4箇所）
1.2 GeV でも X 線が
使える

BL5S2 粉末回折実験ハッチ



放射光粉末回折測定装置

マルチアナライザー（高分解能）型



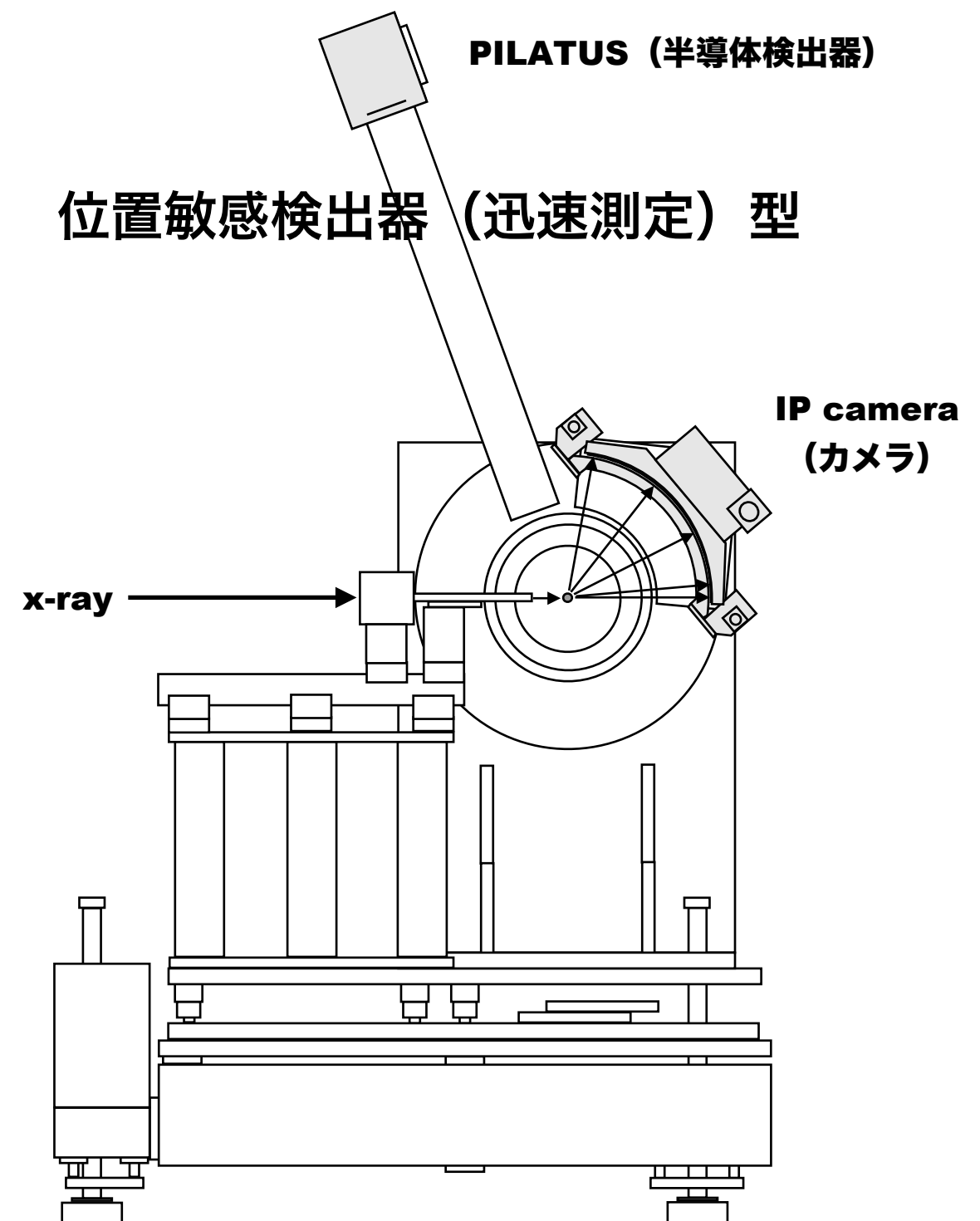
BL-4B2

○分解能

△バックグラウンド

× 測定時間

位置敏感検出器（迅速測定）型



AichiSR
BL5S2

△分解能

× バックグラウンド

○測定時間

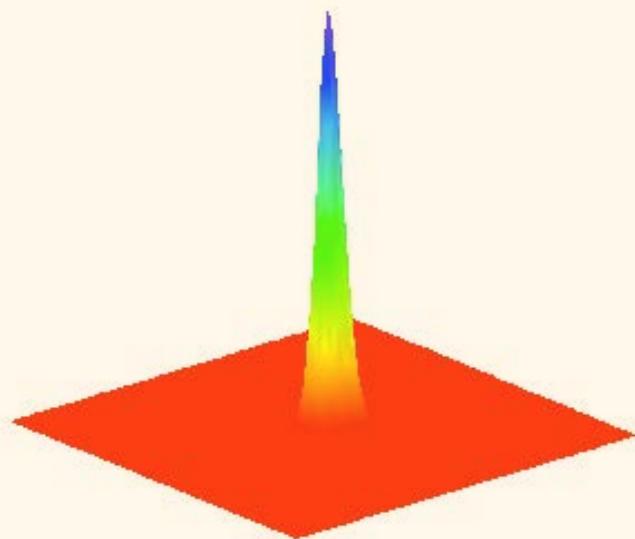
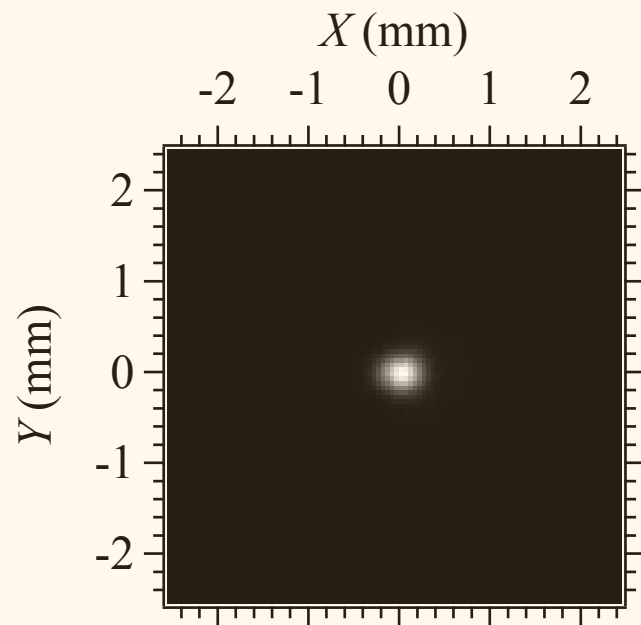
実験室旧型装置との比較

項目	実験室旧型	放射光 (高分解能型)	放射光 (迅速測定型)
測定時間	3 h ~ 12h	5 ~ 12 h	5 ~ 20 min
試料の量	0.1 ~ 0.5 g	0.1 ~ 0.5 g (*) 5 ~ 20 mg (**)	1 ~ 10 mg
角度分解能	~0.1°	0.01°~0.02°	0.01°~0.07°
バックグラウンド	○	△	×

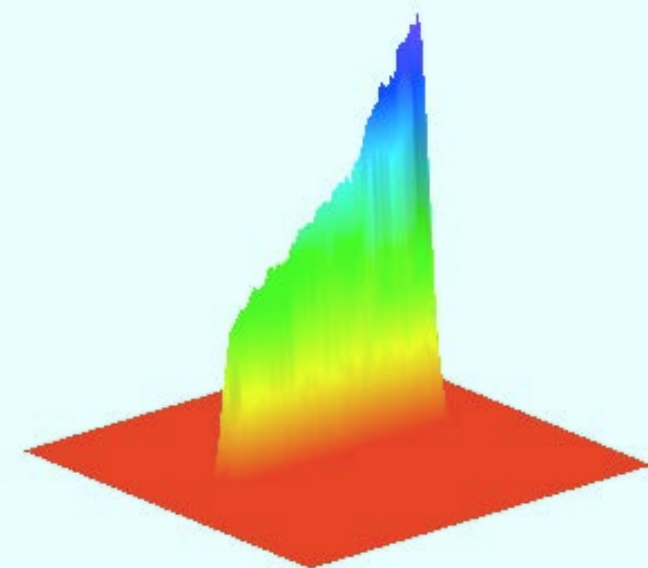
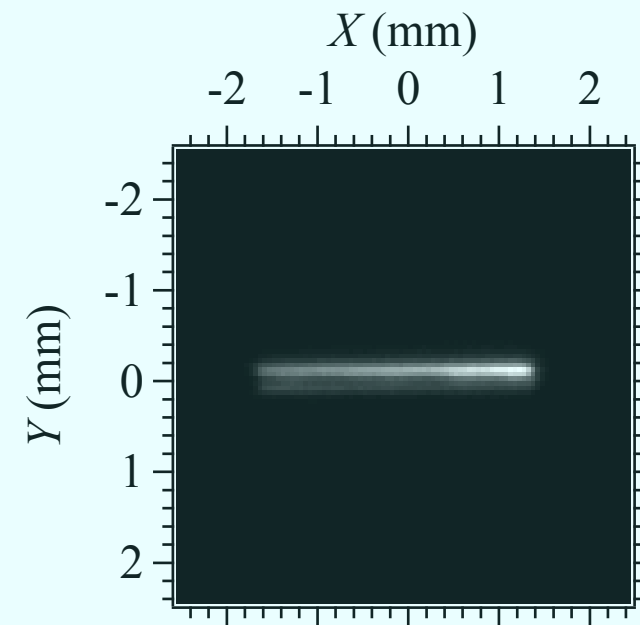
(*) 平板反射法, (**) キャピラリ透過法

BL5S2 ビームラインの 光源 (2) 入射ビームの断面強度プロファイル

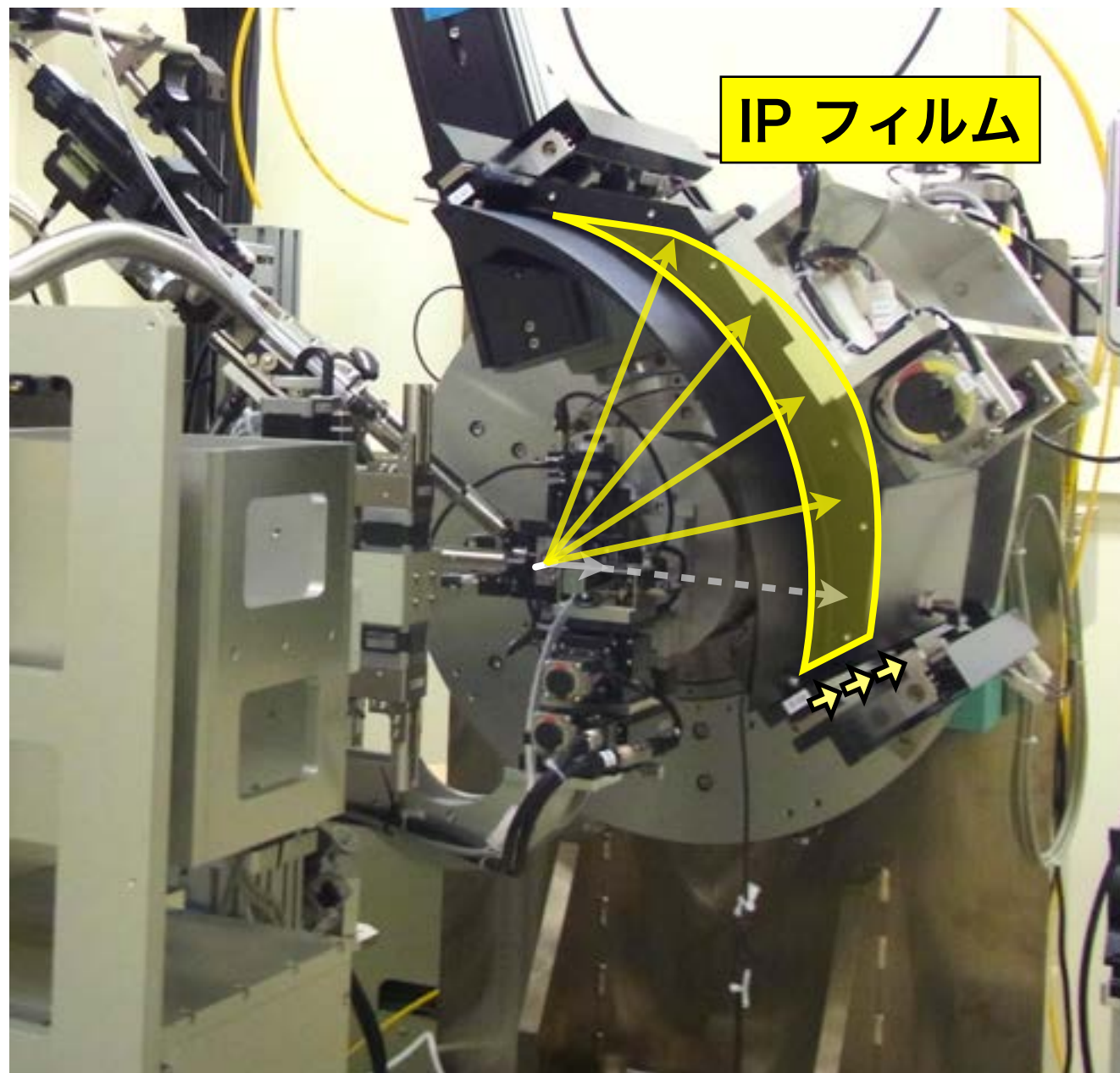
AichiSR BL5S2



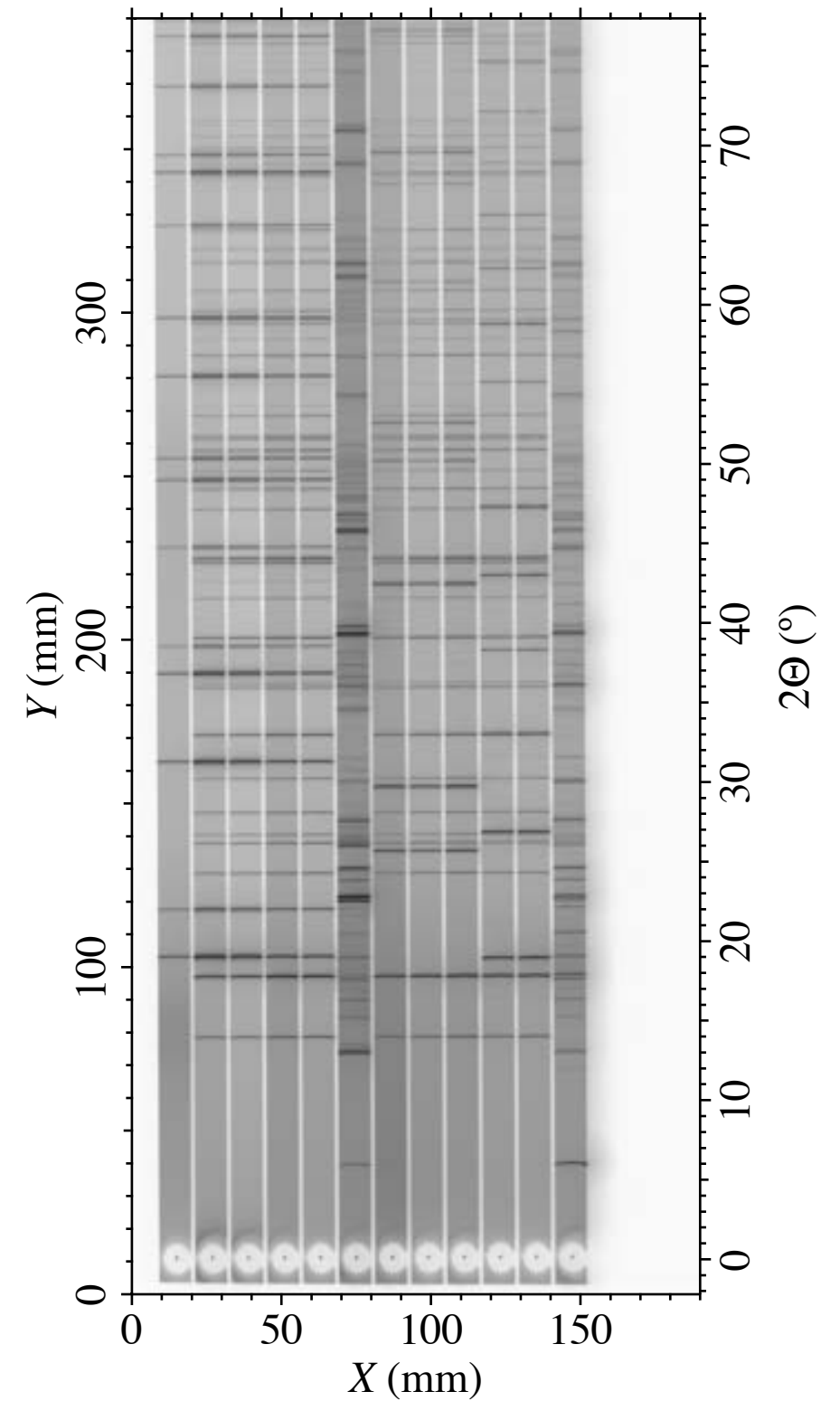
SPring-8 BL19B2



X線検出器 (1) 湾曲 IP カメラ

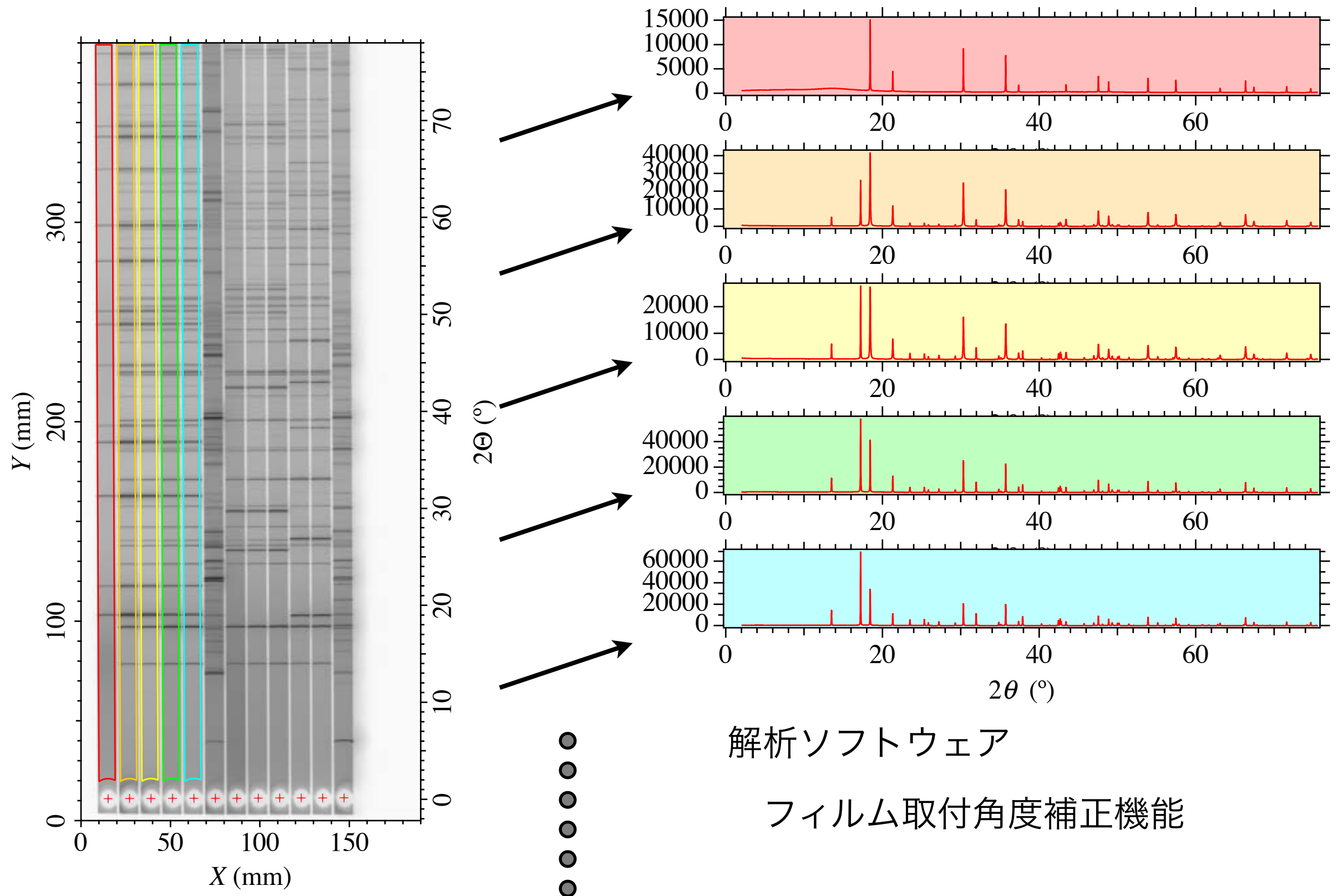


10 mm 幅, 12 mm ステップ
最大 15 試料の連続自動測定

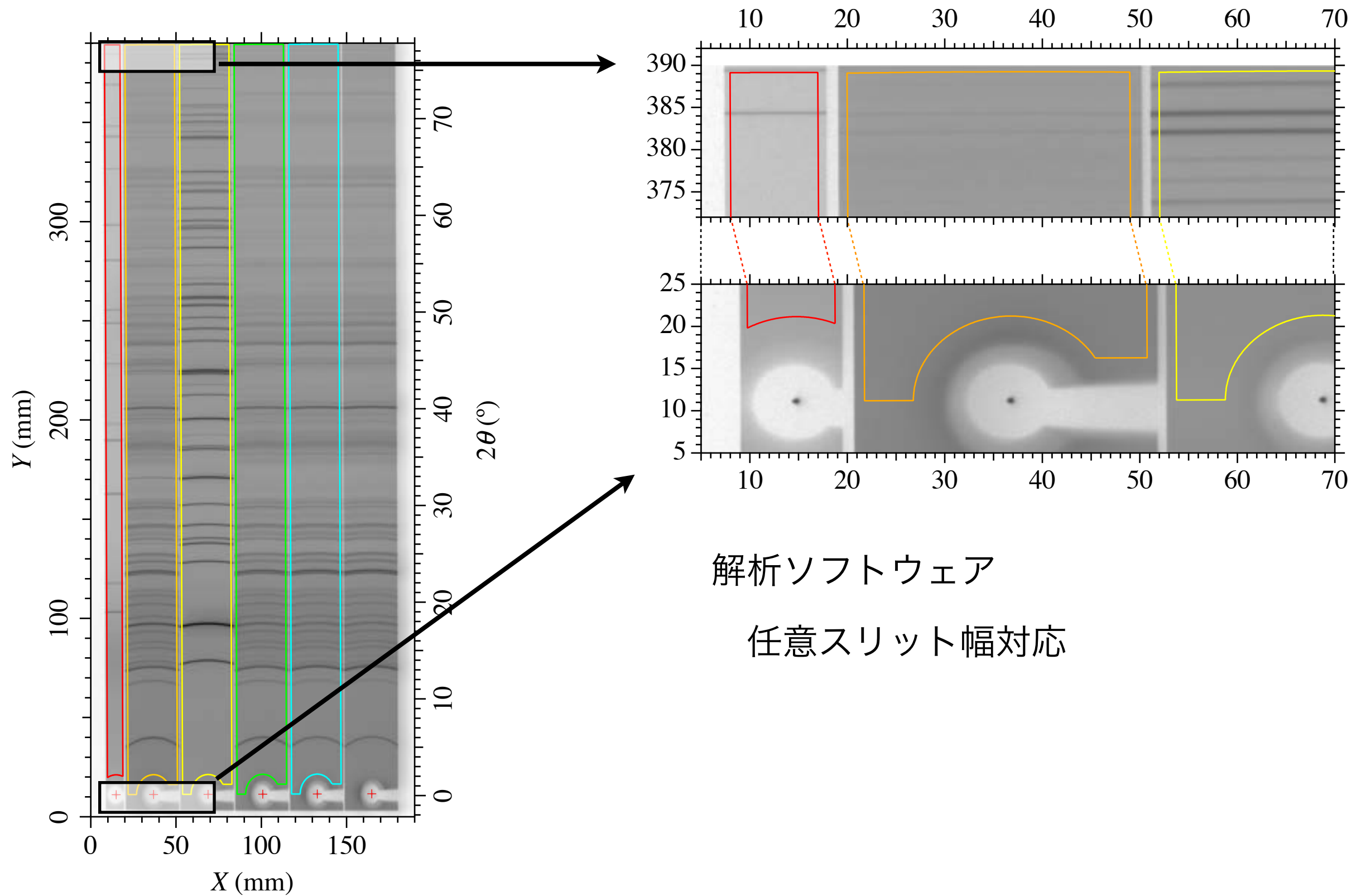


12 試料の測定例

X線検出器 (1) 湾曲 IP カメラ



X線検出器 (1) 湾曲 IP カメラ



X線検出器（1）湾曲 IP カメラ

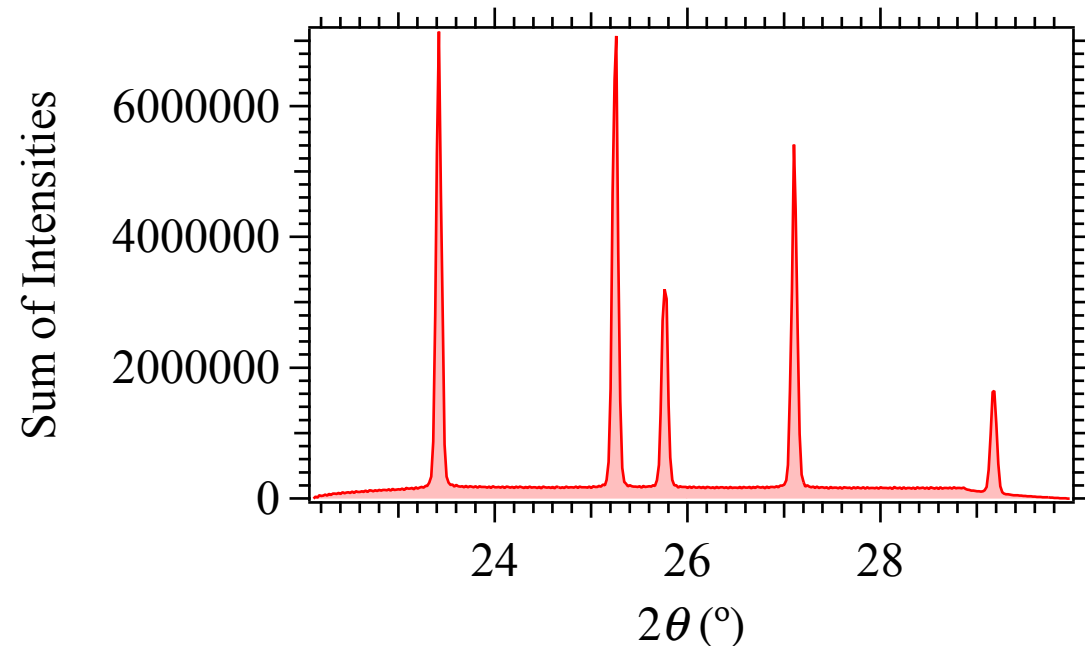
	AichiSR BL5S2	SPring-8 BL19B2
カメラ半径	286.5 mm	286.5 mm
カメラスリット幅	10 ～ 30 mm 可変	10 mm 固定
強度積算幅	9 mm～ 29 mm 可変	2.5 mm 固定
像角度／歪み補正	可能	対応しない
強度積算方向	デバイ環状	直線状
軸発散収差	無視しうる	無視できない
統計誤差推定	可能	対応しない

X線検出器 (1) 湾曲 IP カメラ

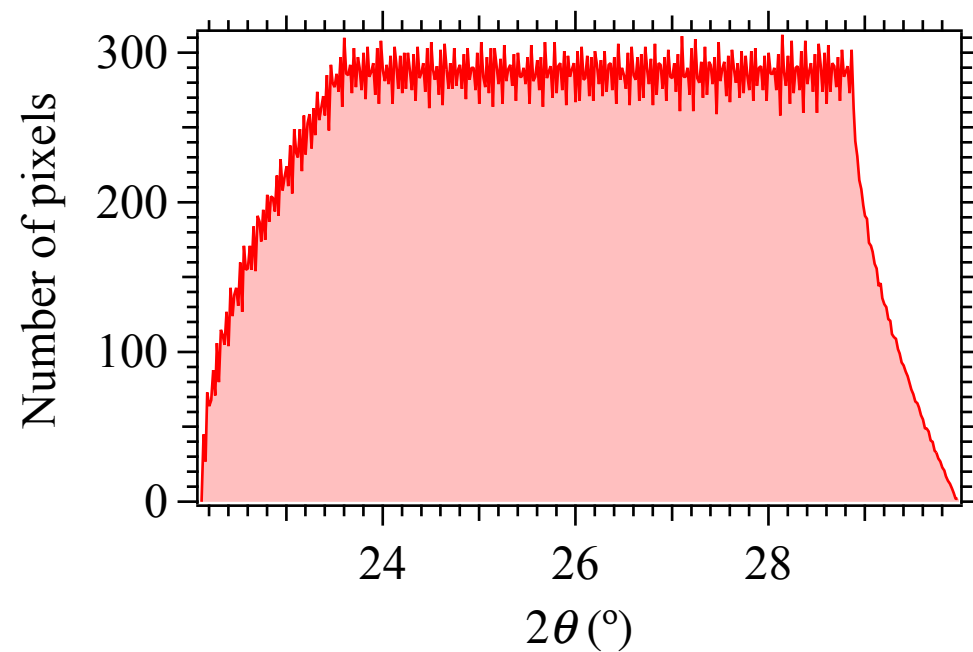
	AichiSR BL5S2	SPring-8 BL19B2
カメラ半径	286.5 mm	明るさ 4~12 倍 10 mm 固定 2.5 mm 固定
カメラスリット幅	10 ~ 30 mm 可変	
強度積算幅	9 mm~ 29 mm 可変	
像角度／歪み補正	可能	操作が容易, 確実
強度積算方向	デバイ環状	直線状
軸発散収差補正	不要	精密な解析の容易な きれいなデータ
統計誤差推定	可能	対応しない 信頼性が高い

実験と解析

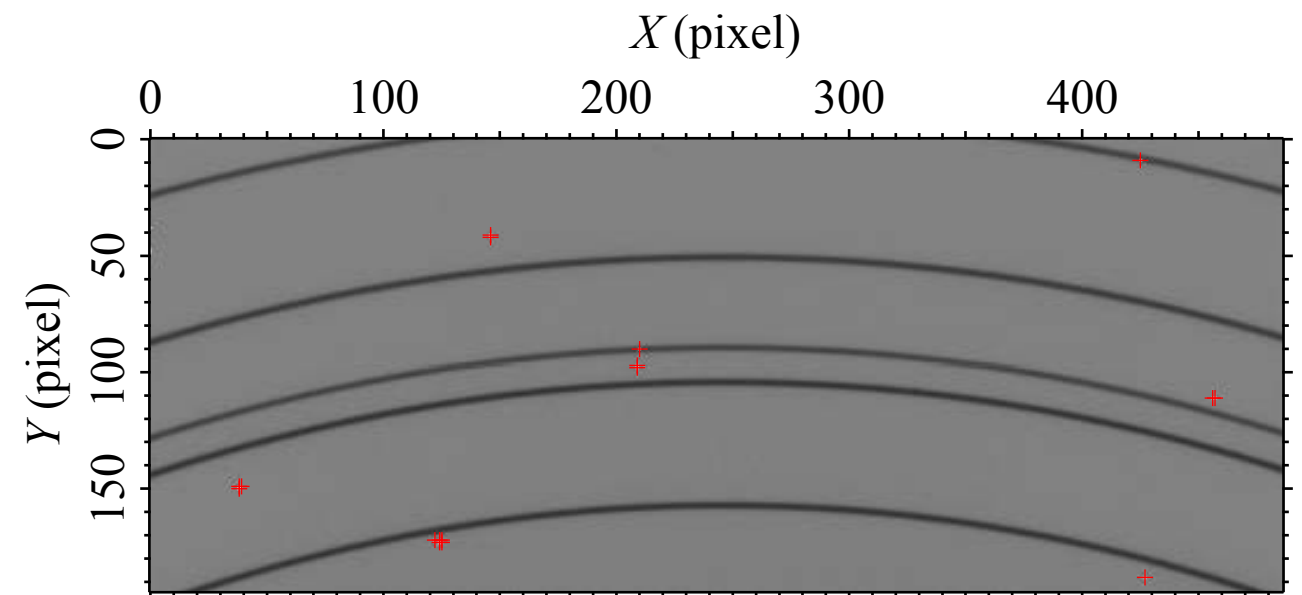
二次元強度データのマッピング



積算強度



積算ピクセル数



PILATUS100K, BL5S2@AichiSR

487×195 pixel², 0.172 mm/pixel

X線波長 $\lambda = 1.00058 \text{ \AA}$

カメラ中心距離 $R = 284.19 \text{ mm}$

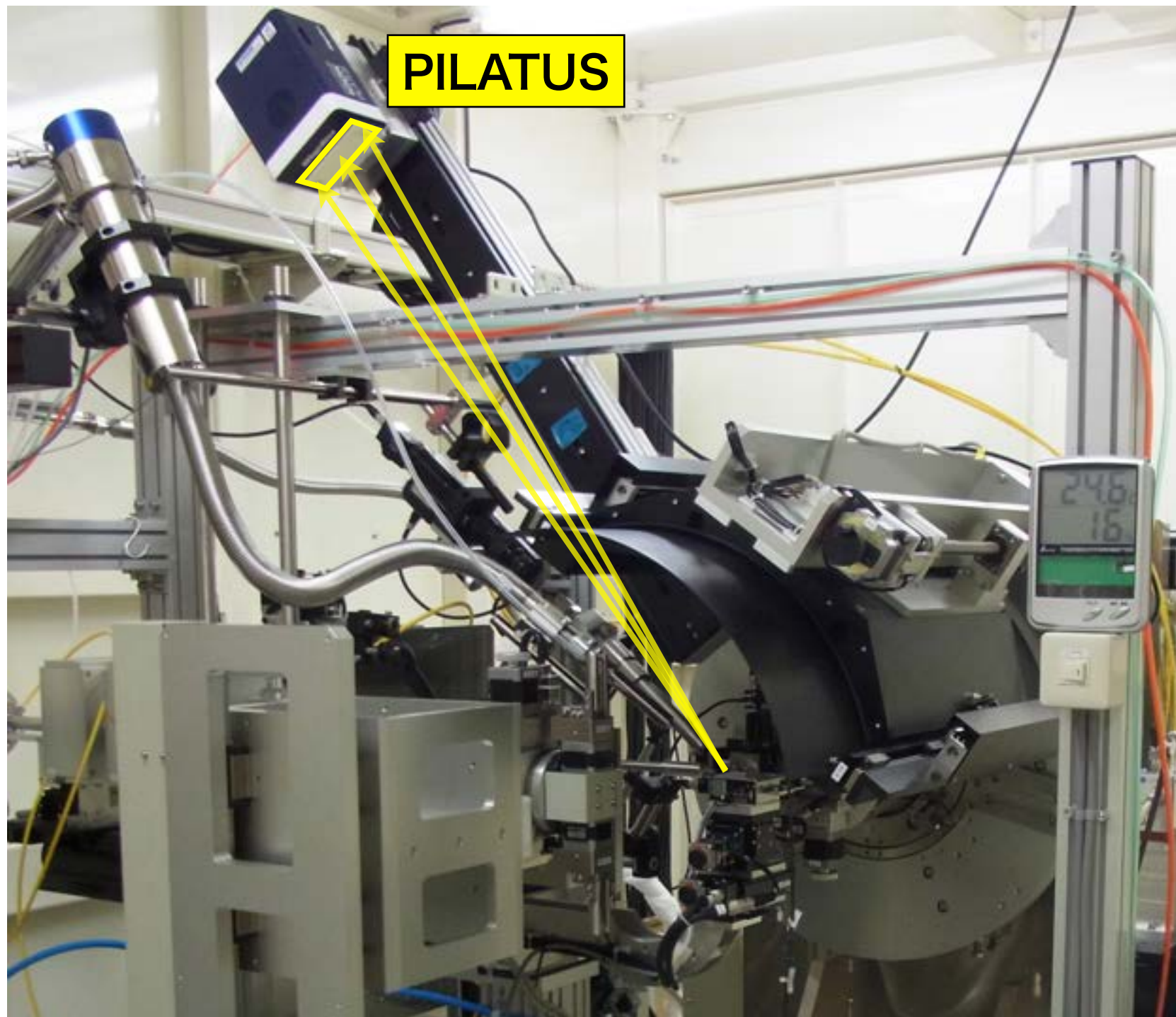
(カメラ中心位置での分解能 0.035°)

カメラ中心角度 $2\Theta = 25.4^{\circ}$

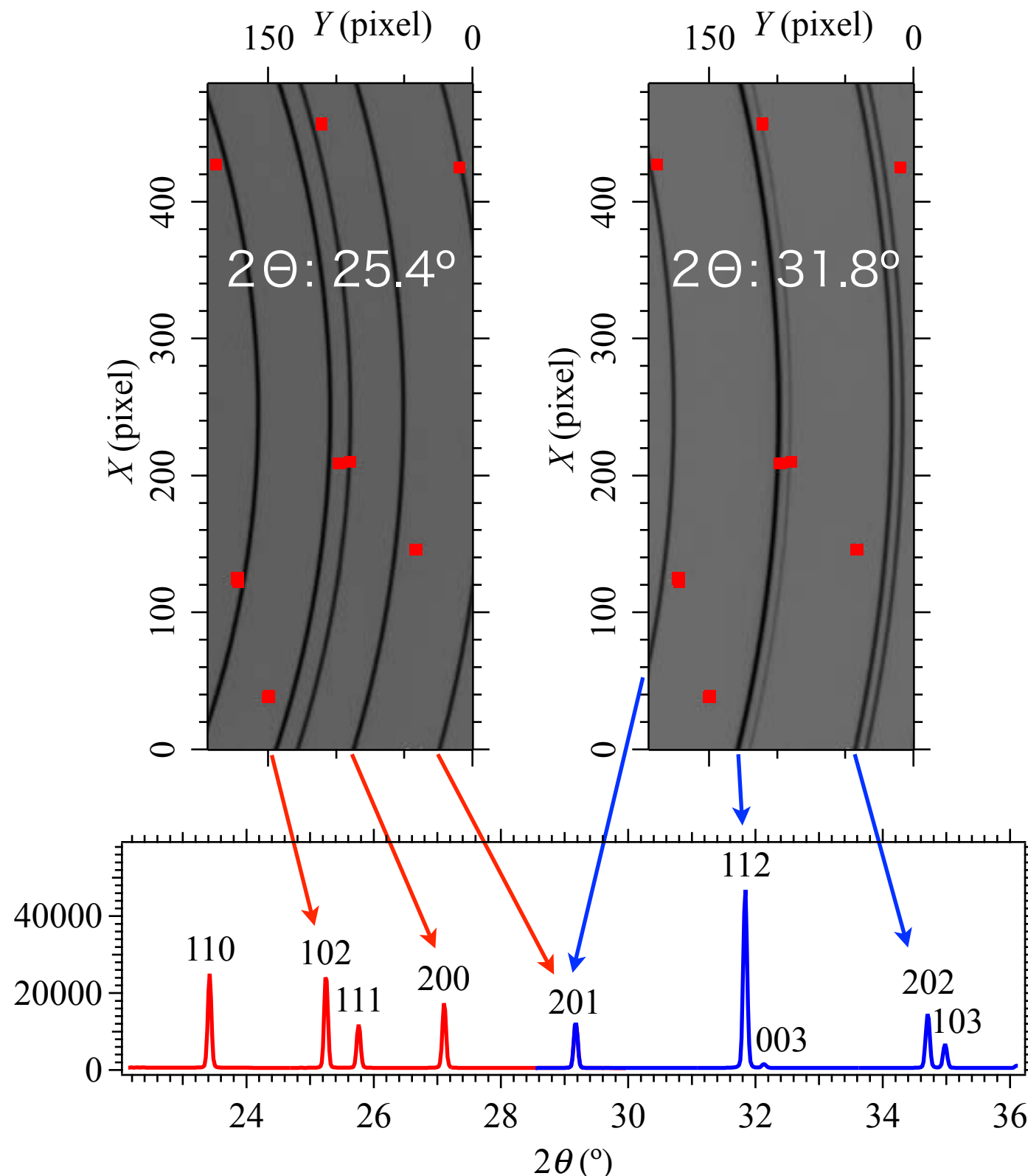
試料 Quartz (<3 μm) 0.5 mm Φ キャピラリ

露光時間 600 s, ビン間隔 $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$

X線検出器 (2) ピクセル型平面半導体検出器 **PILATUS**



X線検出器 (2) ピクセル型平面半導体検出器 **PILATUS**

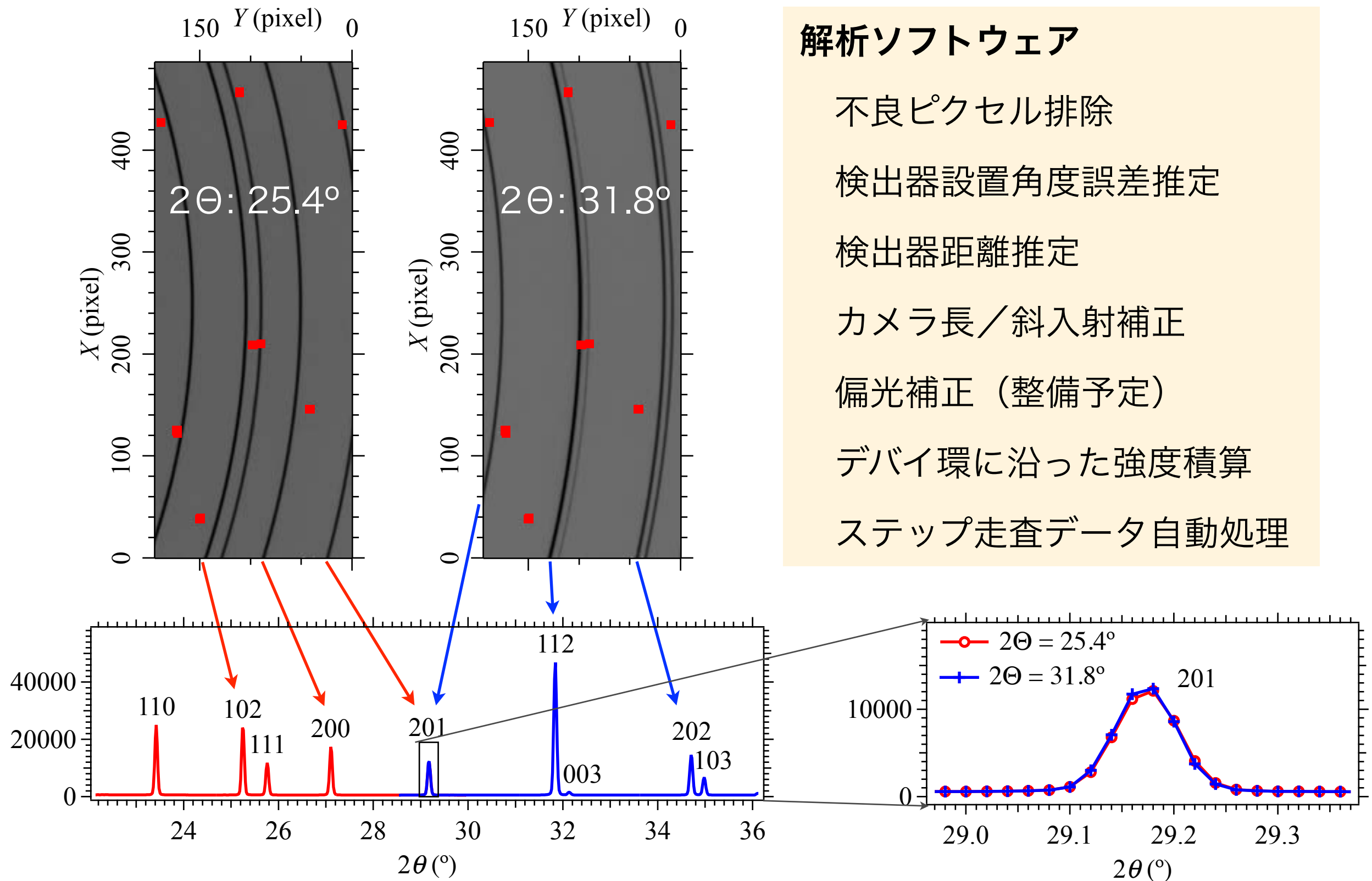


解析ソフトウェア

- 不良ピクセル排除
- 検出器設置角度誤差推定
- 検出器距離推定
- カメラ長／斜入射補正
- 偏光補正（整備予定）
- デバイ環に沿った強度積算
- ステップ走査データ自動処理

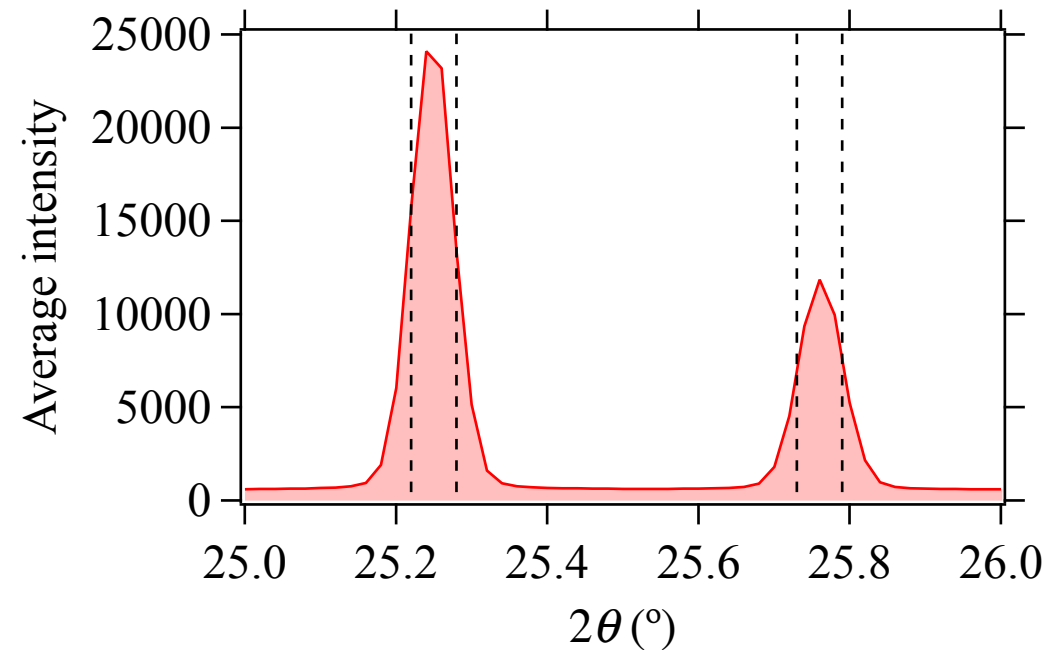
石英粉末試料，回折画像とピクセル平均粉末回折強度図形。画像中赤点は不良ピクセル位置

X線検出器 (2) ピクセル型平面半導体検出器 **PILATUS**

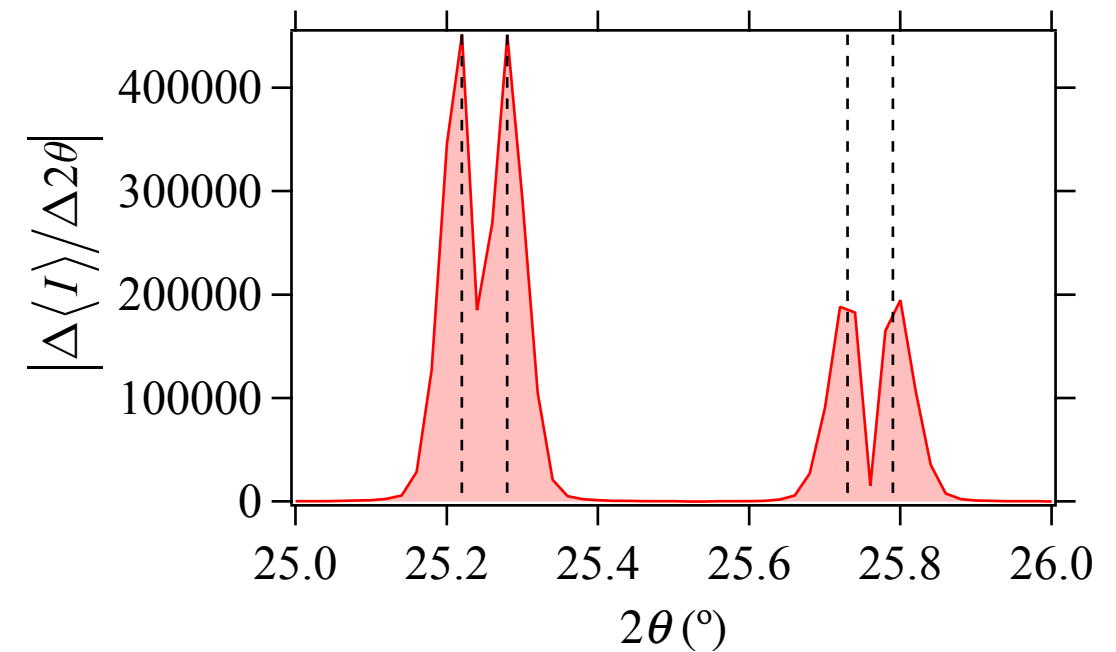


実験と解析

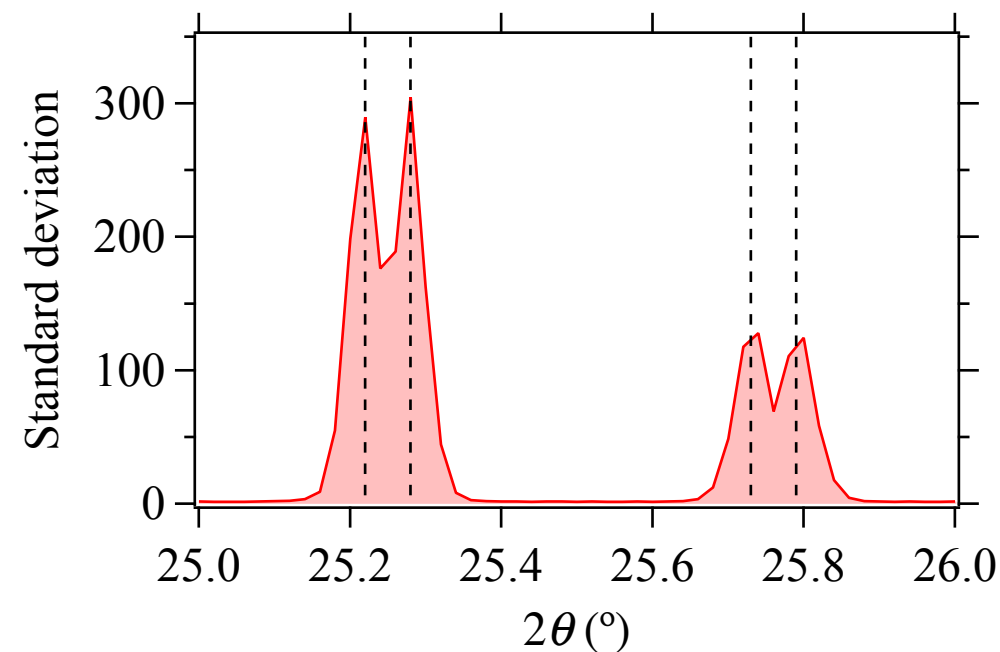
ピクセル平均強度の標準偏差の算出



平均強度



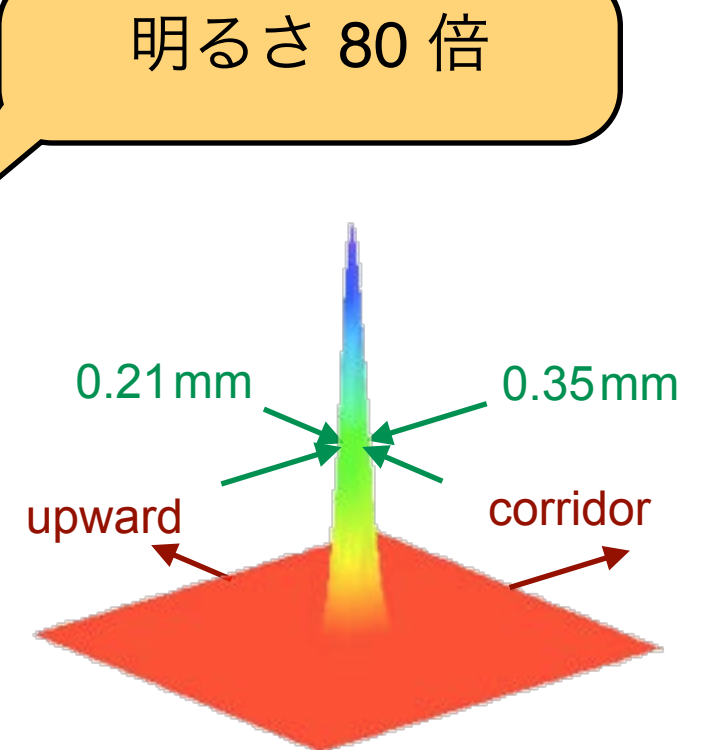
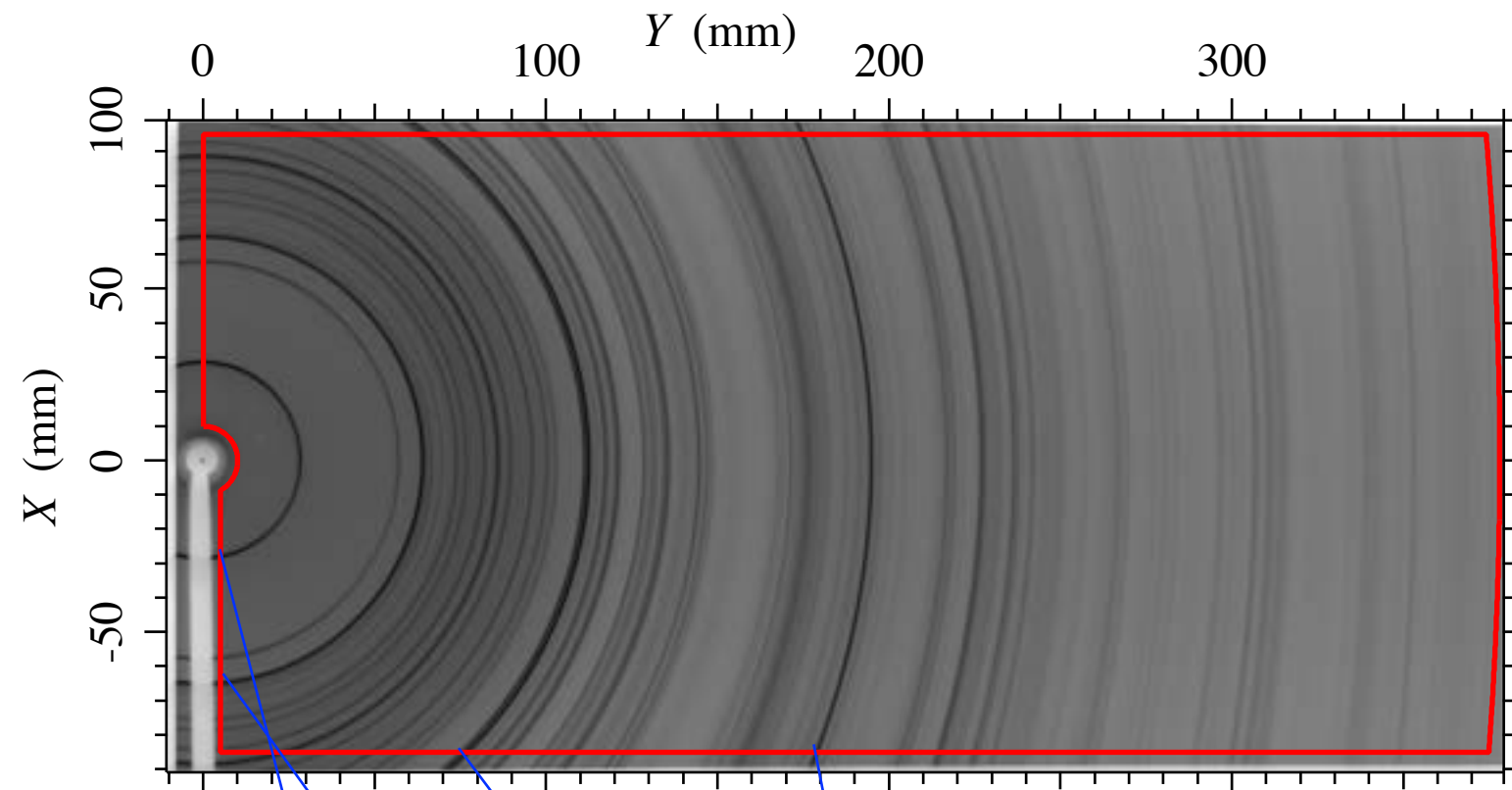
微分の絶対値



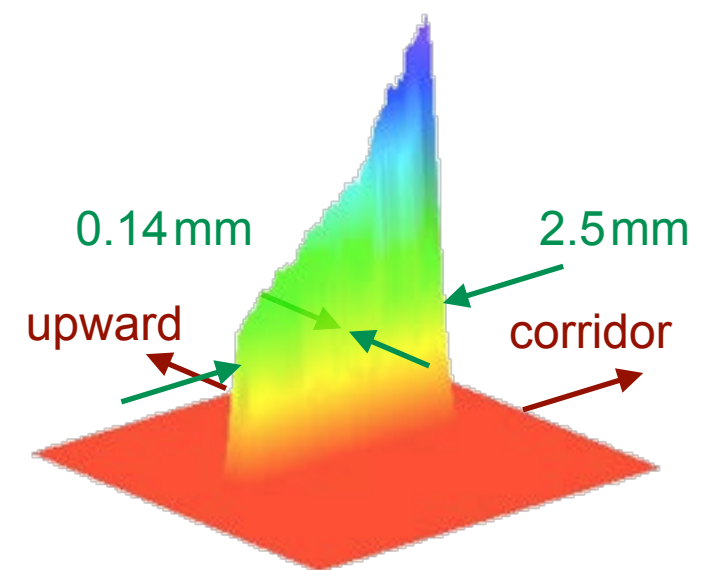
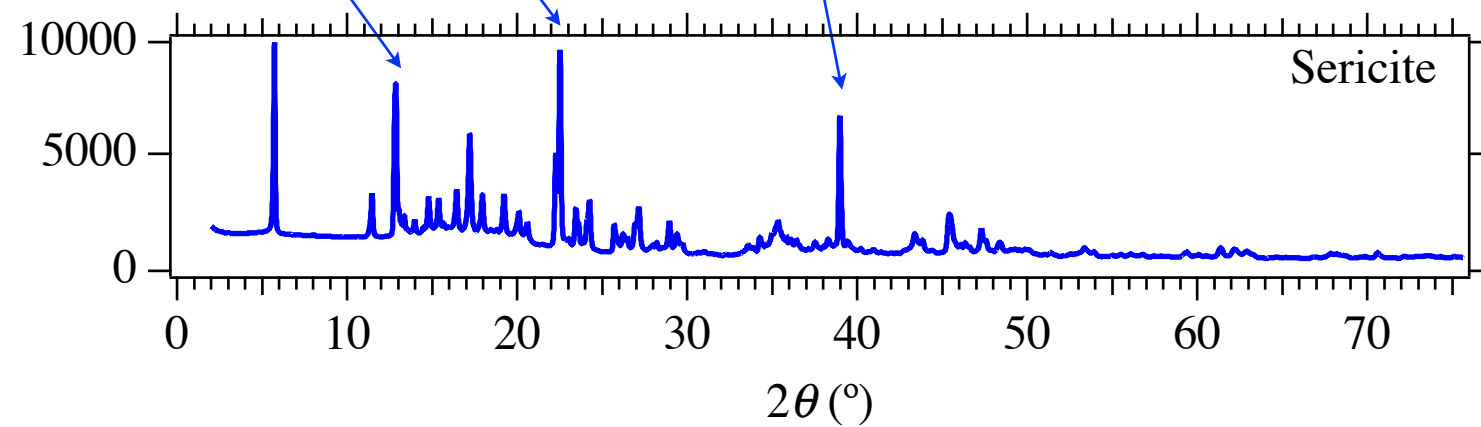
平均強度の標準偏差

$\Delta 2\theta \sim 0.001^{\circ}$ 程度の誤差が伝播した値に相当する。
ピクセルサイズは 0.035° 相当だが、平均化処理により実効的な誤差が抑えられているとみなせる。

補足 (1) 湾曲 IP カメラ全画面回折像測定



AichiSR BL5S2



SPring-8 BL19B2

半導体X線検出器の利用

半導体X線検出器

半導体ストリップ型X線検出器

一次元検出器とも呼ばれる。

(一次元位置敏感型電離箱とは違うが同じ使い方ができる)

PIN フォトダイオードアレイと同じ構造・しくみ

粉末X線回折測定に向いている。

浜松ホトニクスの商品名「Si ストリップディテクタ」

ピクセル型X線検出器

二次元検出器とも呼ばれる。

(二次元位置敏感型電離箱とは違うが同じ使い方ができる)

(CMOS カメラと似るがサイズが違い、作り方も違う：

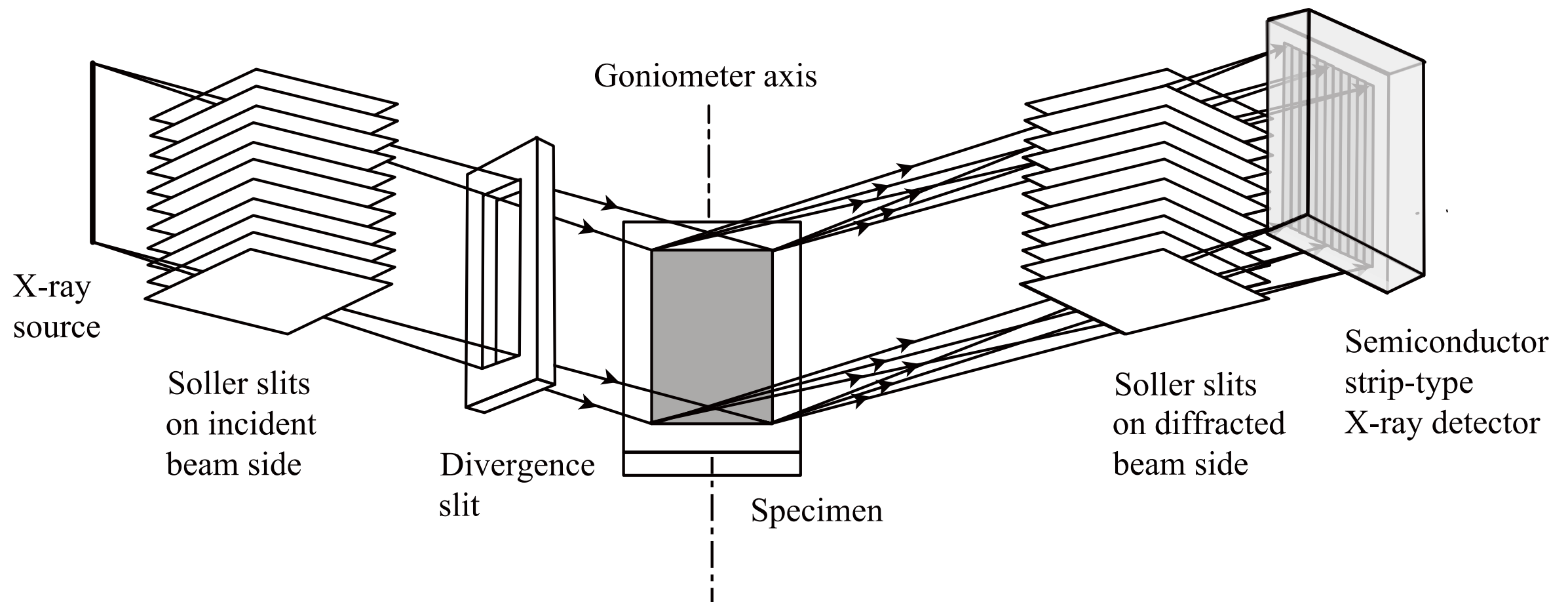
CMOS カメラのピクセルサイズは $1 \times 1 - 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ・

X線検出器のピクセルサイズは $50 \times 50 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$)

単結晶X線回折測定に向いている。

半導体ストリップ型X線検出器の利用

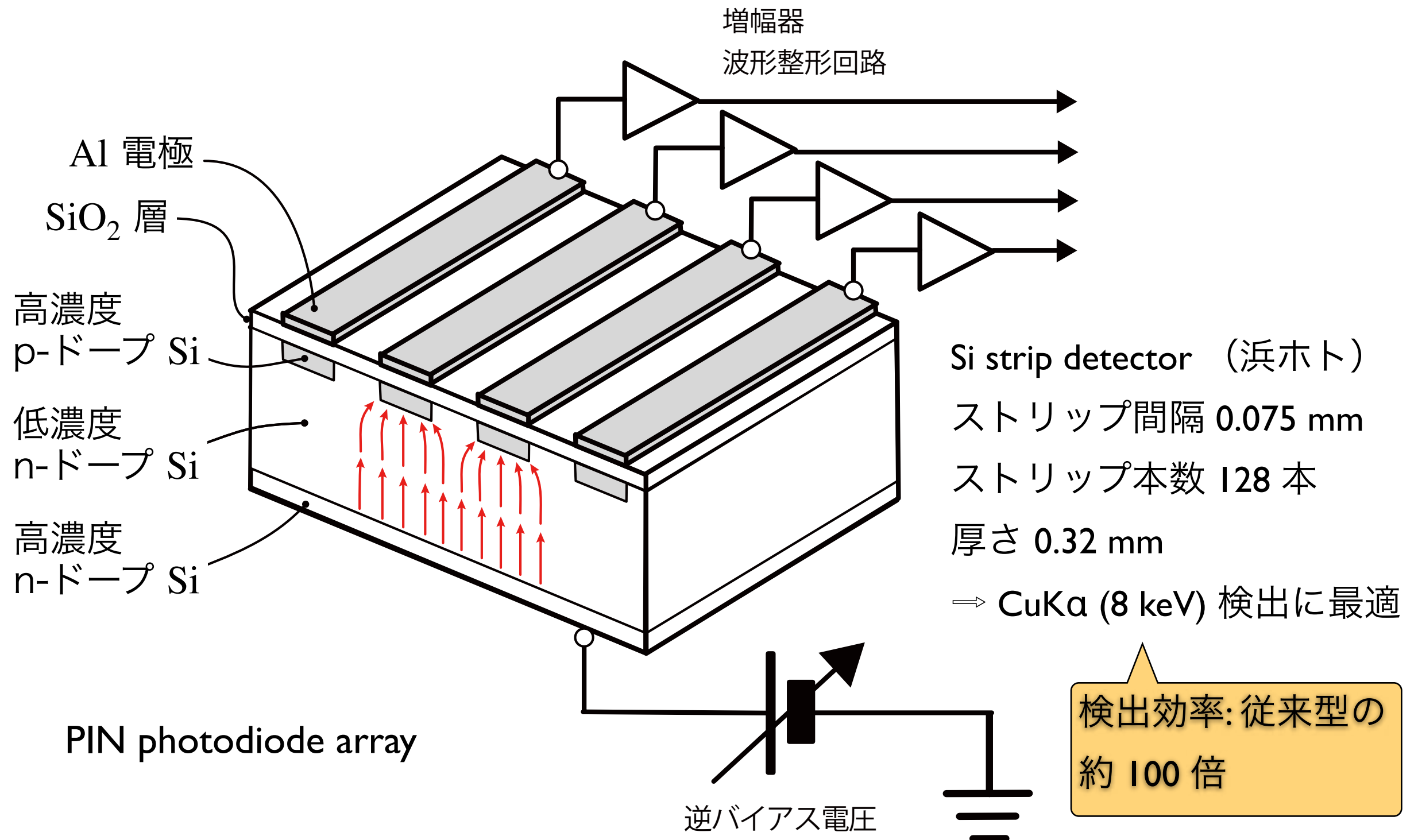
現在X線装置製造会社から出荷される粉末X線回折装置の95%以上は半導体ストリップ型X線検出器 (SSXD; semiconductor strip X-ray detector) を装備する。



典型的な実験室（通常光源）粉末X線回折装置の部品配置

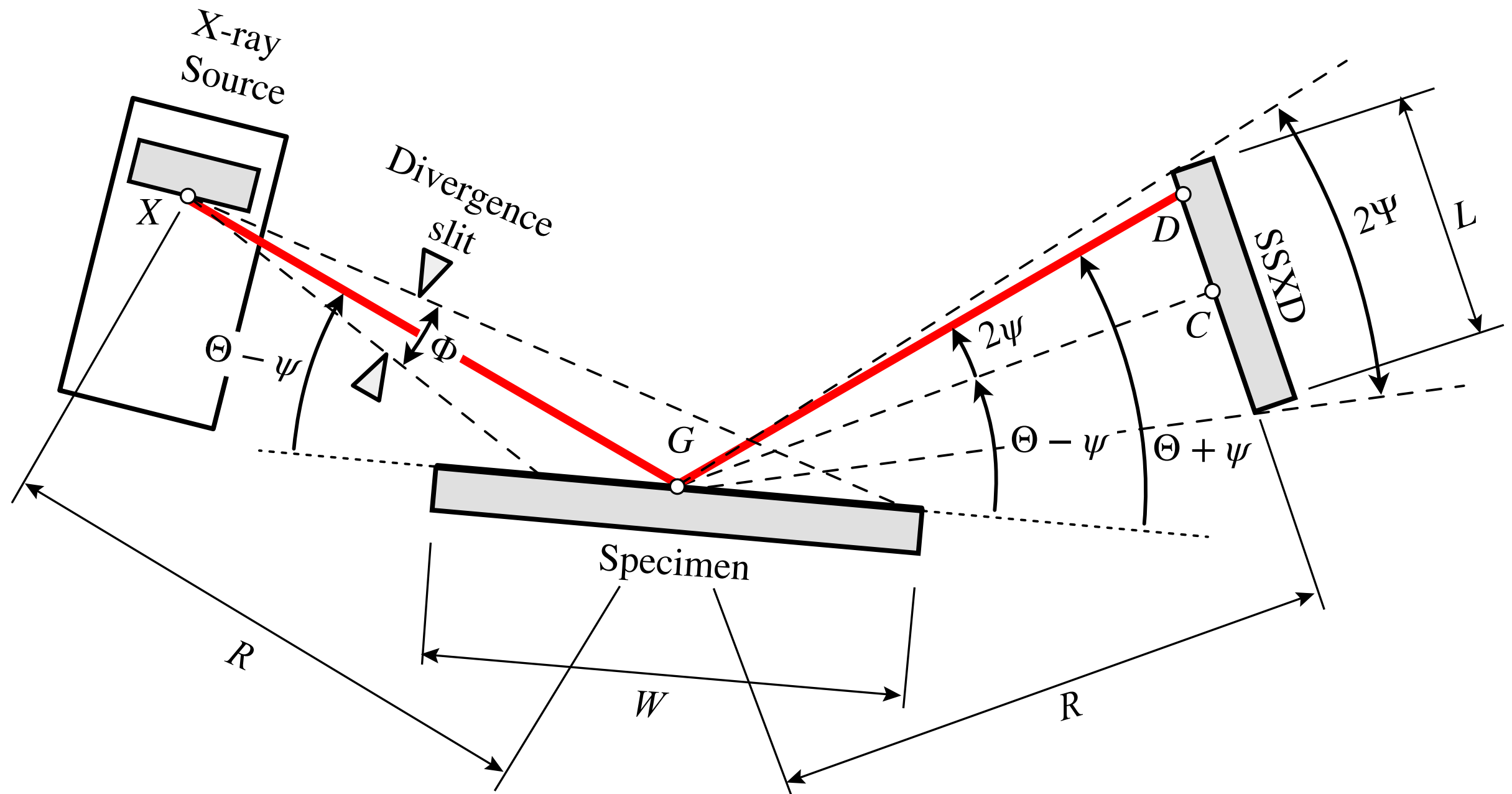
通常光源による粉末X線回折

Si ストリップ型X線検出器連続走査積算測定の影響



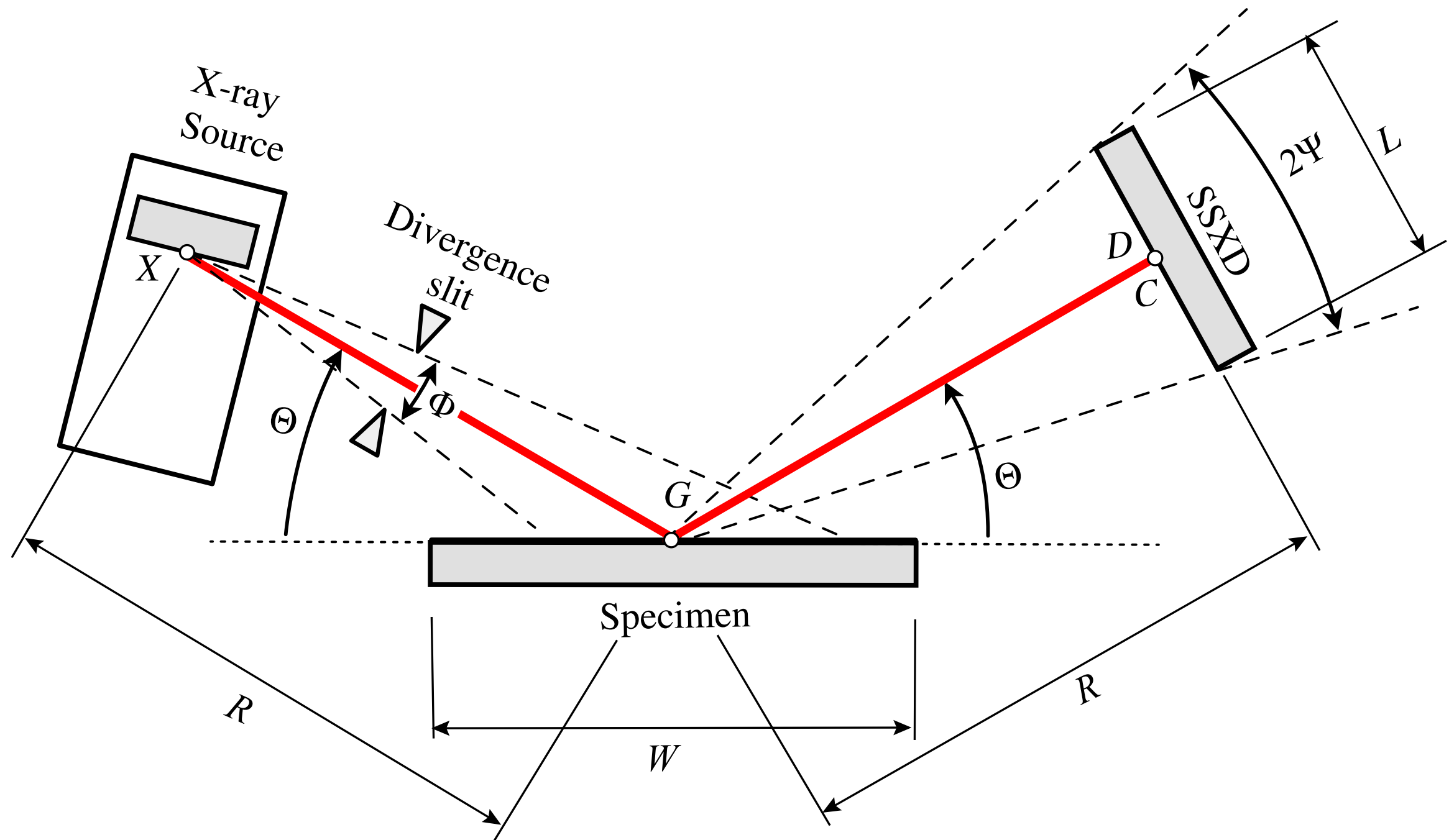
通常光源による粉末X線回折

Si ストリップ型X線検出器連続走査積算測定の影響



通常光源による粉末X線回折

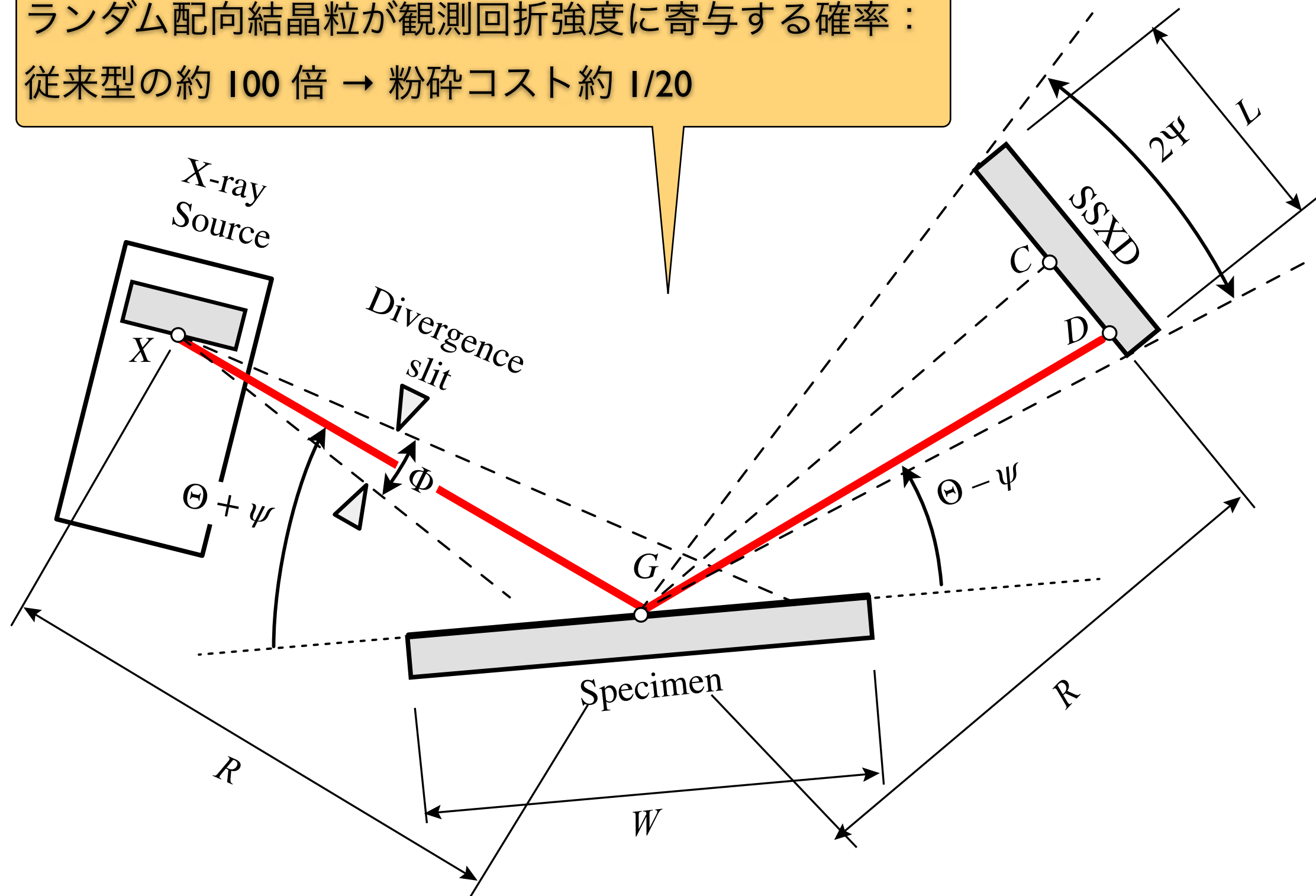
Si ストリップ型X線検出器連続走査積算測定の影響



通常光源による粉末X線回折

Si ストリップ型X線検出器連続走査積算測定の影響

ランダム配向結晶粒が観測回折強度に寄与する確率：
従来型の約 100 倍 → 粉砕コスト約 1/20



通常光源による粉末X線回折

Si ストリップ型X線検出器 (SSXD)

連続走査積算 (continuous-scan integration) の優位性

ガス封入型 LPSD (linear position-sensitive detector) と比べて

高速応答・高検出効率・高位置精度

ステップ走査での加減速動作に伴う空走時間を排除できる。

128 個のゼロ次元検出器で同時測定するのと実質的に同等

→ 検出効率 128 倍

ランダム配向結晶粒が観測回折強度に寄与できる確率が百倍程度

→ 結晶粒径が従来の 4-5 倍まで許容される

→ 粉砕コスト ($\propto$ 表面エネルギー) 約 1/20

1.2~1.3 倍の価格で 1500 倍を超えるパフォーマンス

→ 「デスクトップX線回折装置」

Rigaku MiniFlex 600-C: チラー内蔵, 90 kg, 1.1 kW, 約 4M 円

データベースとソフトウェア

データベース

有料データベース

1,960 USD/年 1,960 USD/年

ICDD PDF-4+ , PDF-4/Organics

FIZ ICSD
CCDC CSD
NIMS AtomWork Advanced (MPDS LPF)

無料データベース

NIMS AtomWork (MPDS LPF)
COD (Crystallography Open Database)

教育・学習の目的では
無料データベースの利用も
推奨される

2023 版

> 1,000,000 entries

収録数が多い

捕捉率が高い

拡大が続いている



ICDD は **ISO 9001**

(品質管理システム)

認証を受けている

世界で唯一の

データベース

管理組織です。

民間企業の皆様には
ICDD PDF[®] 利用がお勧め
名古屋工業大学附属図書館で
PDF-4+ を参照できる
(外部の人も利用可能)

ICDD PDF データベース

1,960 USD/年

1,960 USD/年

ICDD PDF-4+ , PDF-4/Organics

ICDD PDF-5+ 2024 として統合
更新料 2,065 USD

医薬品薬効成分は比較的低分子量
の有機化合物結晶

Remdesivir, Molnupiravir, ...

2022 年の国内医薬品市場 11 兆円,
国内鉄鋼市場 10 兆円



ICDD PDF データベース

低分子量有機化合物・合成高分子・天然高分子データの統合・強化

製薬会社の国内・国際提携の強化

中外製薬・ロシュ・...

武田薬品・大塚製薬・第一三共・エーザイ・アステラス製薬・...

セラミックス分野での利点？

半導体プロセス・データベース・ソフトウェアはスケール・

メリットが特に大きい

焼結の際に用いられるバインダは低分子量有機化合物

セラミックスの XRD 分析と同じスキルを製薬分野で使える

ソフトウェア

有料ソフトウェア

MDI JADE マルチリンガル化（英語・日本語・中国語）

フル GUI, 「ワンクリック解析」など → ICDD が合併

Bruker TOPAS (Coelho, Kern)

Rigaku SmartLab Studio (旧 PDXL)

Malvern Panalytical HiScore Plus

無料ソフトウェア

Rietan-FP (泉 → 門馬) → 更新困難に

Z-code (KEK-IMSS-KENS)

GSAS-II (von Dreele → ANL, NIST) → Fortran から Python に

FullProf (Rodriguez-Carvajal → 欧州)

まとめ

シンクロトロン光利用の普及

2013 年から産業利用目的のシンクロトロン施設「あいち SR」が稼働を始めた。

X線回折に不慣れな人でも比較的容易に信頼性の高いデータを

半導体検出器利用

2000 年代から通常光源 X線回折装置でも 1 次元・2 次元半導体検出器の普及がはじまり、劇的に性能が向上した。

データベース

有機物のデータが強化される傾向がる。

ソフトウェア

従来の定番ソフトウェア Rietan, GSAS, FullProf の動向,
MDI JADE, Z-code など