

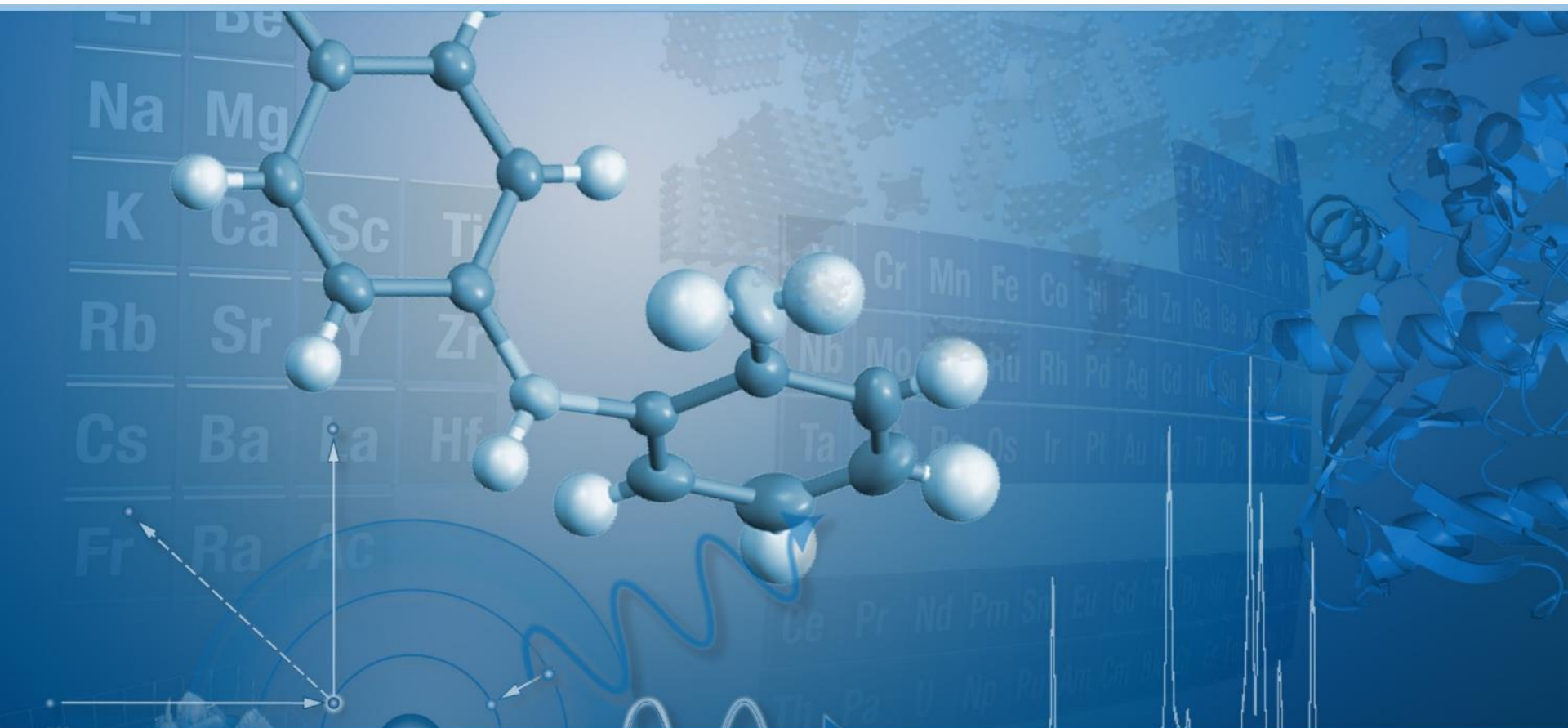
粉末 & バルクのX線回折(XRD)測定の基本



～試料の調製から、測定・解析まで～

2017年6月22日

ブルカー・エイエックスエス株式会社
X線事業部 岡崎 壮平



粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基礎 ～試料の調製から、測定・解析まで～



- X線回折法
 - 原理と、得られる情報
- 試料の調製
 - 粉碎および詰め方
- XRD測定の条件設定
- データ解析
- 終わりに

粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基本 ～試料の調製から、測定・解析まで～



● X線回折法

- 原理と、得られる情報

● 試料の調製

- 粉碎および詰め方

● XRD測定の設定

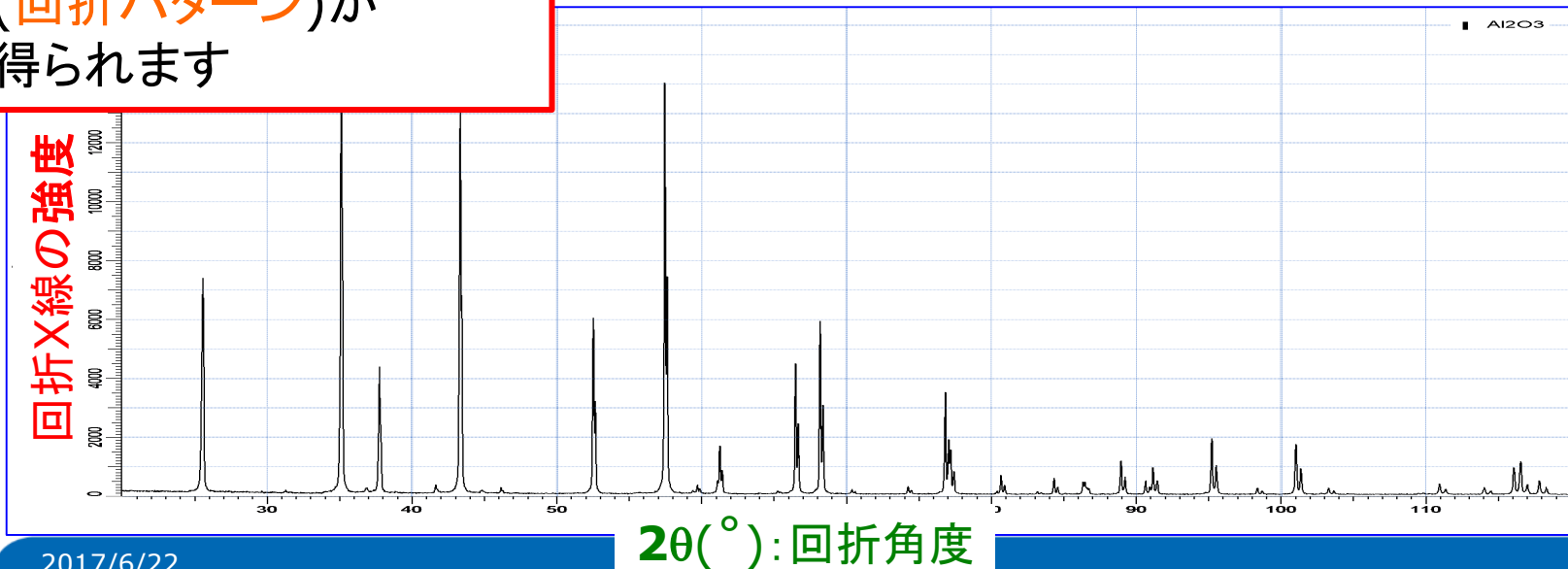
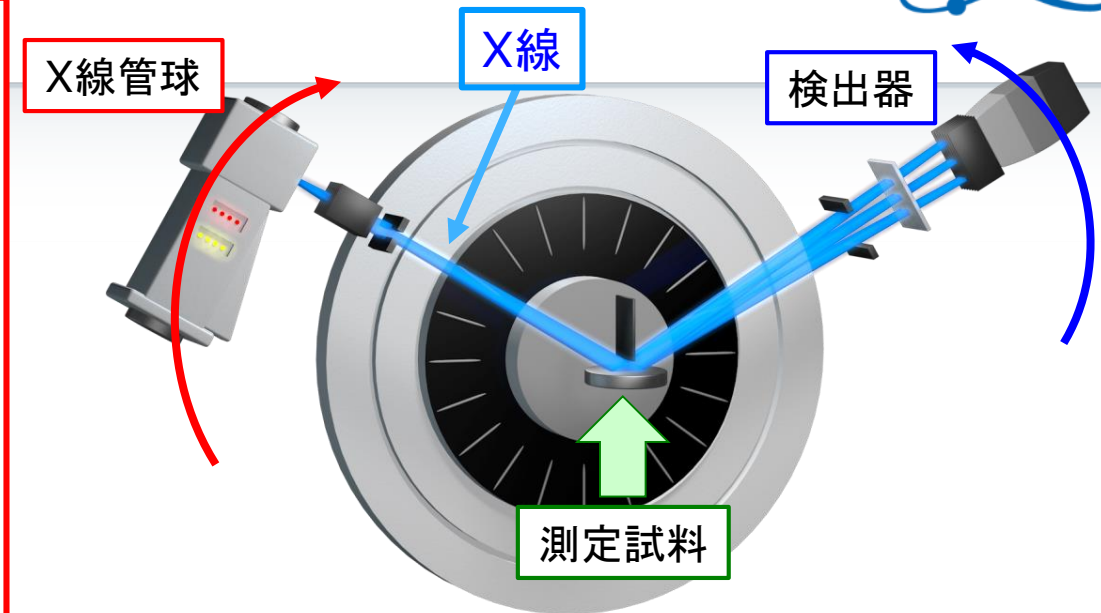
● データ解析

● 終わりに

X線回折(XRD)の原理



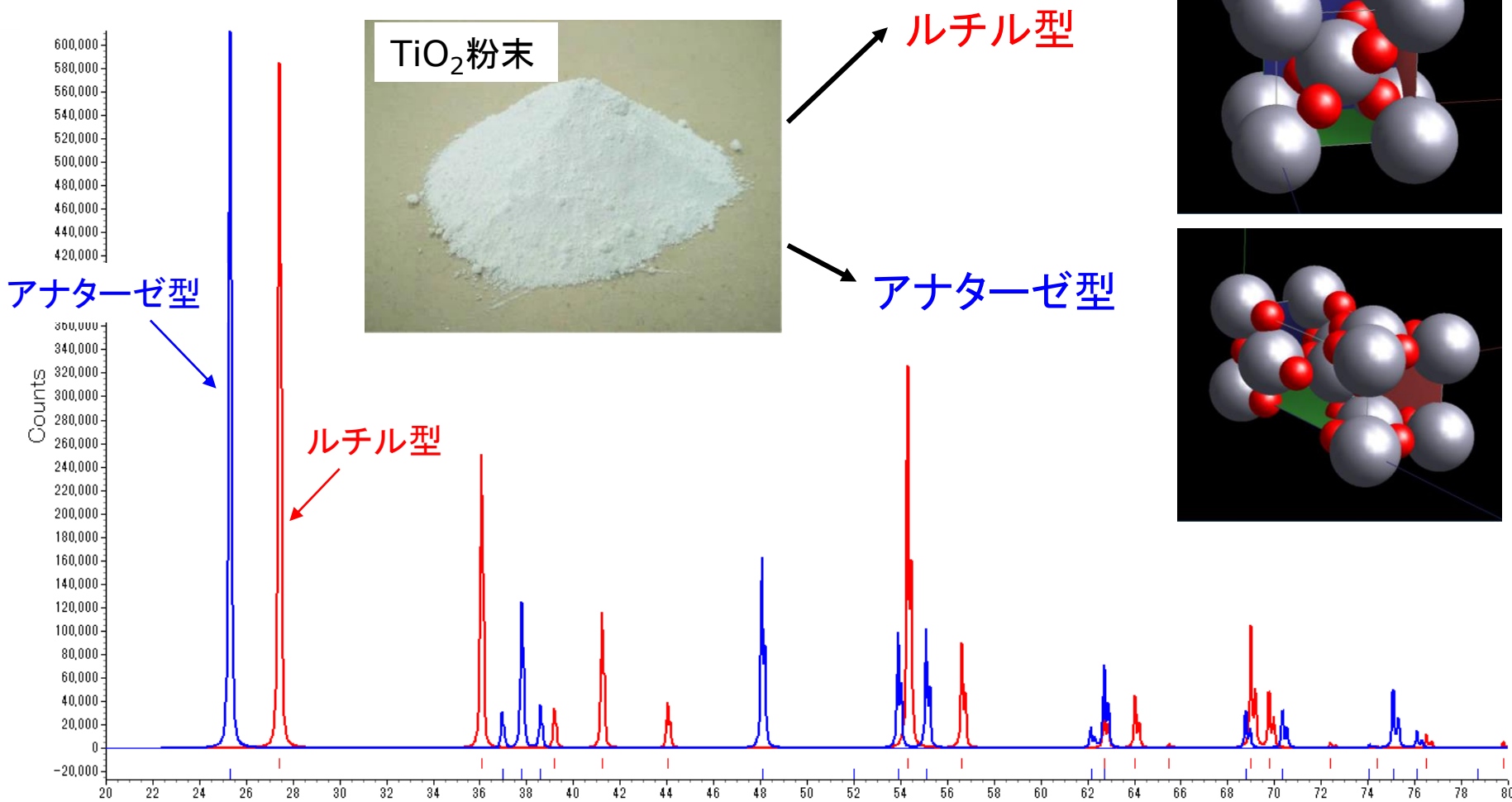
- 粉末、バルク、薄膜など様々な試料が測定可能です
- 非破壊分析です
- 照射角度 θ を変えながら試料にX線を照射すると、結晶構造に応じた信号(回折パターン)が得られます



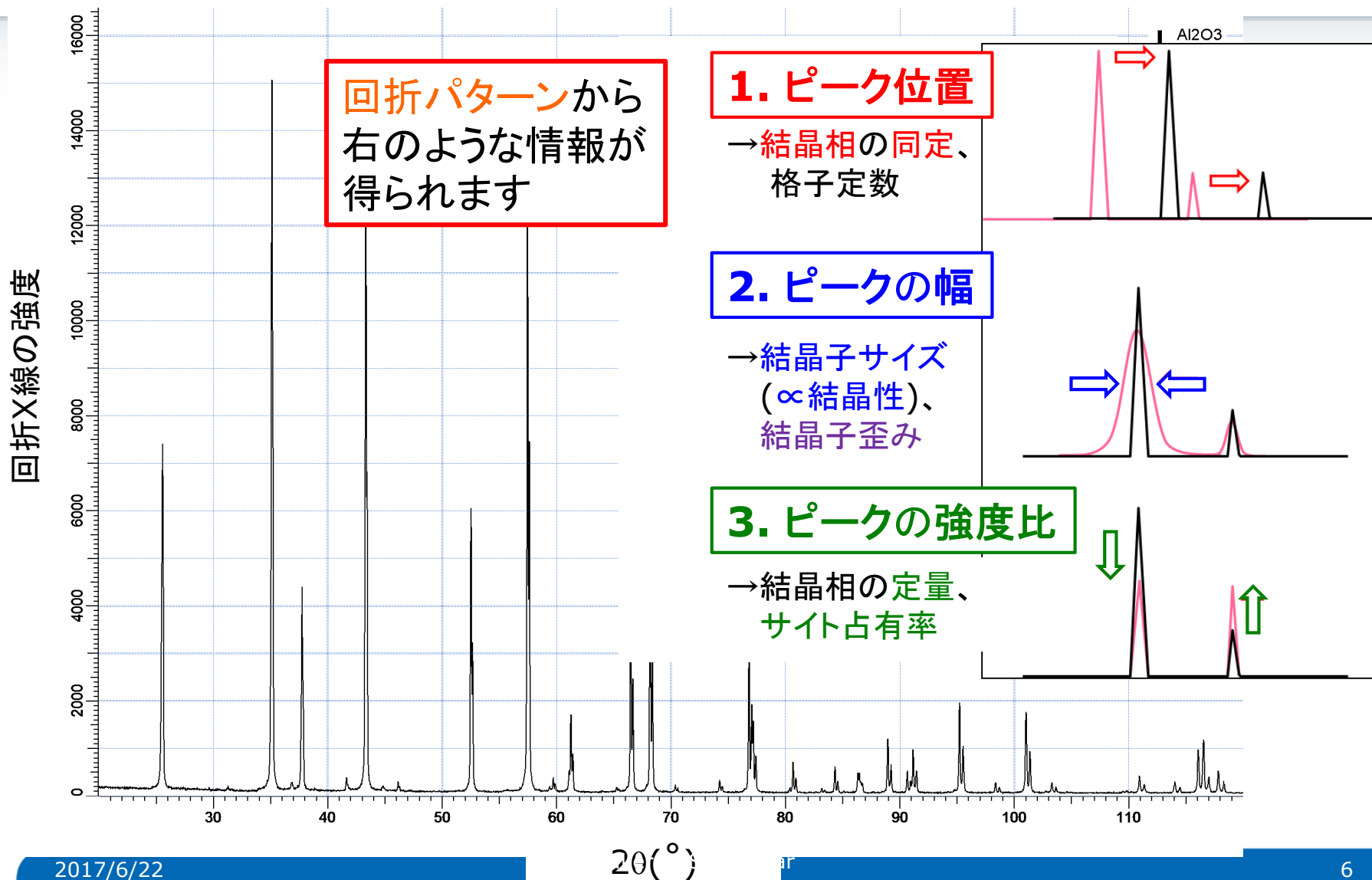
X線回折法から得られる情報 違いが分かる (例: TiO_2)



同じ化学組成の多形を明確に判別できます



X線回折(XRD)の原理 測定から得られる情報



回折パターンから
右のような情報が
得られます

1. ピーク位置

→ 結晶相の同定、
格子定数

2. ピークの幅

→ 結晶子サイズ
(\propto 結晶性)、
結晶子歪み

3. ピークの強度比

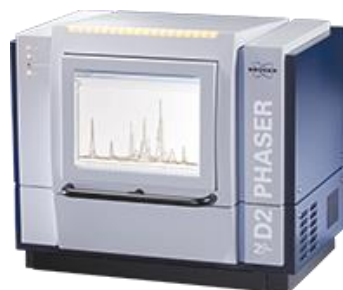
→ 結晶相の定量、
サイト占有率

Bruker AXS 最新鋭のXRD装置群



卓上型X線回折装置 D2 PHASER

- 集中法に特化
- 外部冷却水不要
- 100V動作



汎用型多目的X線回折装置 D8 ADVANCE

- 集中法
- 各種平行ビーム法



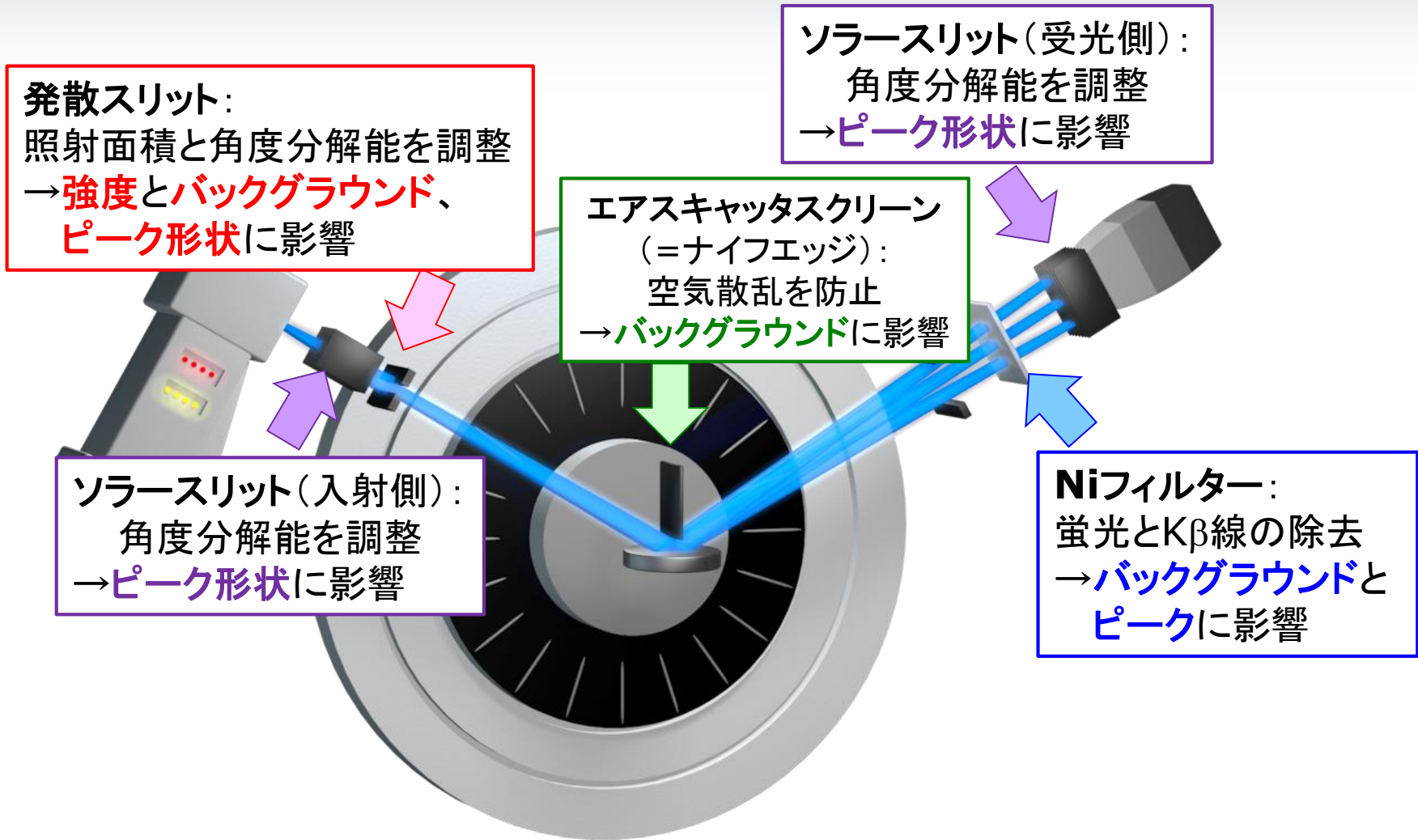
先端材料評価X線回折装置 D8 DISCOVER

- 高輝度微小部2次元XRD
- 微小部XRD/XRR
- 残留応力、曲点図評価



X線回折 測定原理 (集中光学系)

光学系部品 それぞれの役割



粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基本 ～試料の調製から、測定・解析まで～



- X線回折法
 - 原理と、得られる情報
- 試料の調製
 - 粉碎および詰め方
- XRD測定の設定
- データ解析
- 終わりに

粒径調整(粉碎)



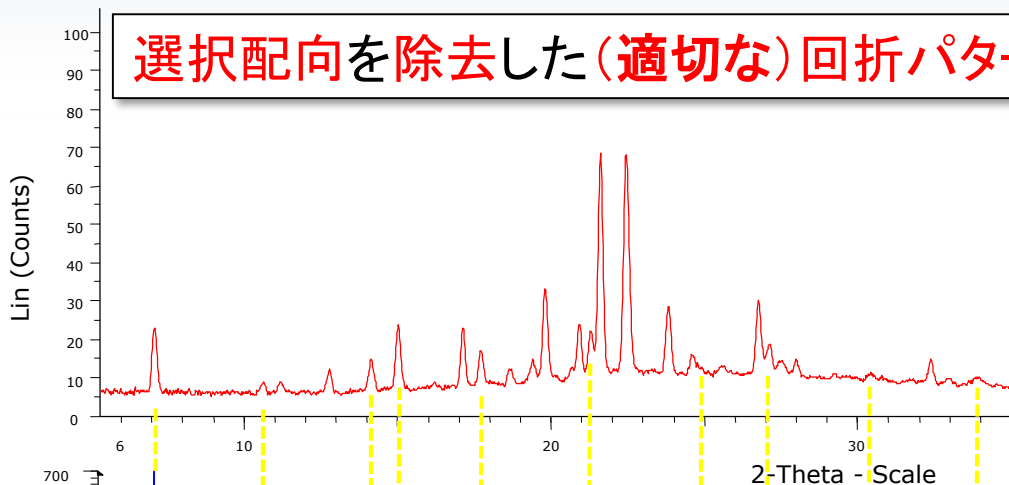
- 粉末試料では、測定前に**粒径調整(粉碎)**が必要な場合があります
 - 試料の粉碎には、コンタミの起きにくい**メノウ乳鉢**を推奨します
⇒**指で触ってサラサラ**になるぐらいが、一つの目安とされます
- 試料がアルコールに反応しない場合、**エタノール**などを用いて**湿式粉碎**を行うと、下記のようなメリットがあります
 - **結晶子に粉碎壺が入りにくい**
 - **熱による相転移や非晶質化などを抑制する**
 - **短時間で粒径を均一に揃える**



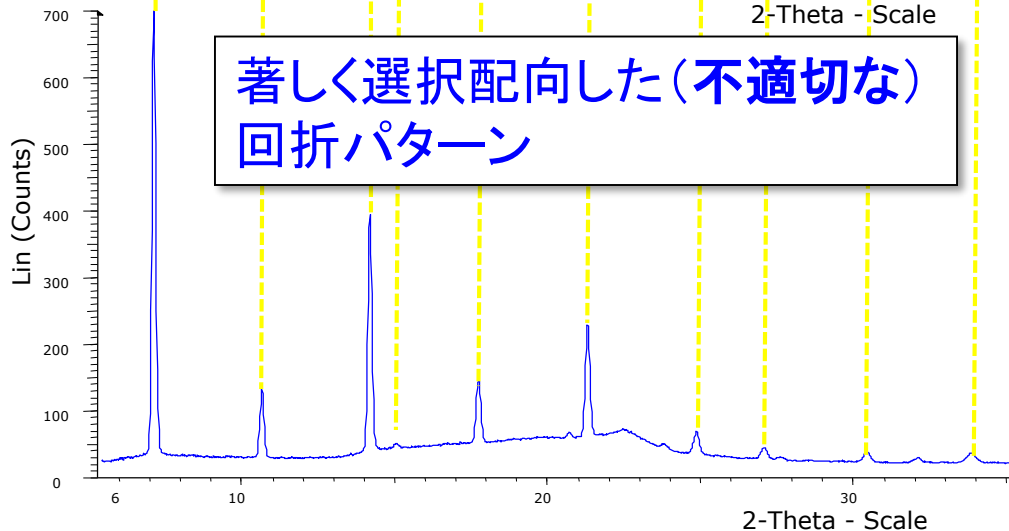
選択配向の影響



選択配向を除去した(適切な)回折パターン



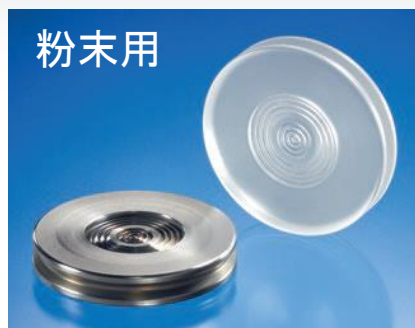
著しく選択配向した(不適切な)回折パターン



- 有機物や鉱物試料では、試料の粒の形状が針状や板状になることがあります
 - この現象は“**選択配向**”と呼ばれ、**回折ピークの本数**や**強度比**が大きな影響を受けます
 - 強度比がデータベースと大きく異なる
 - 一部のピークを検出できない
- ⇒定性分析および不純物の判別が困難

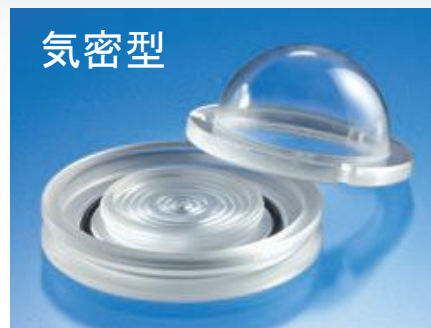
⇒**十分な粉砕**によって解決

試料ホルダーについて



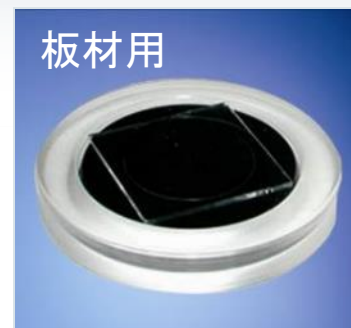
粉末用

中央に粉末を詰める
→平らにならして成形



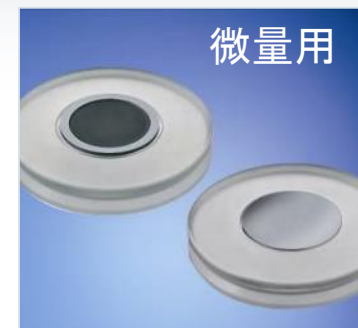
気密型

中央に粉末を詰める
→平らにならして成形
→フタを閉める



板材用

中央に試料を載せる
→高さを合わせる



微量用

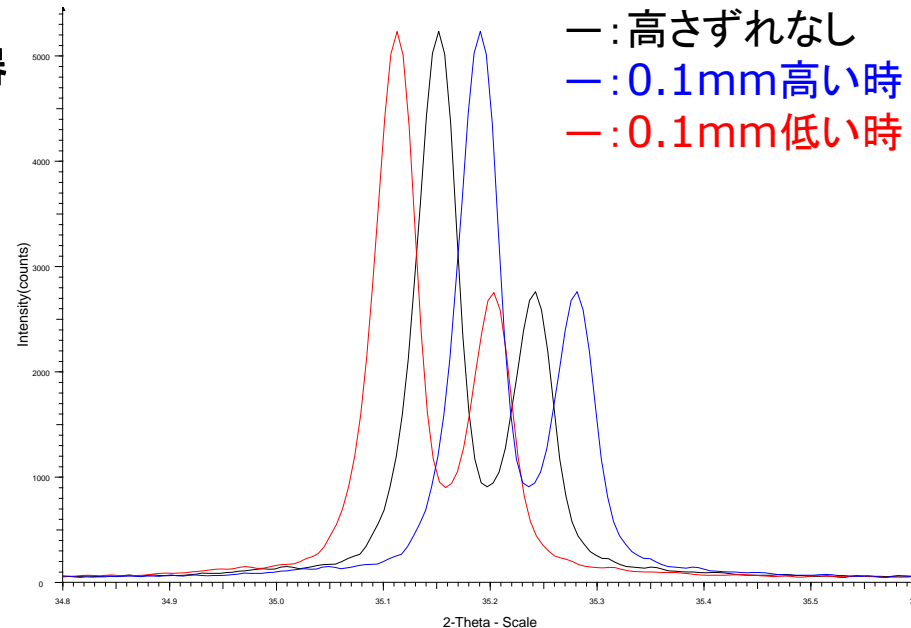
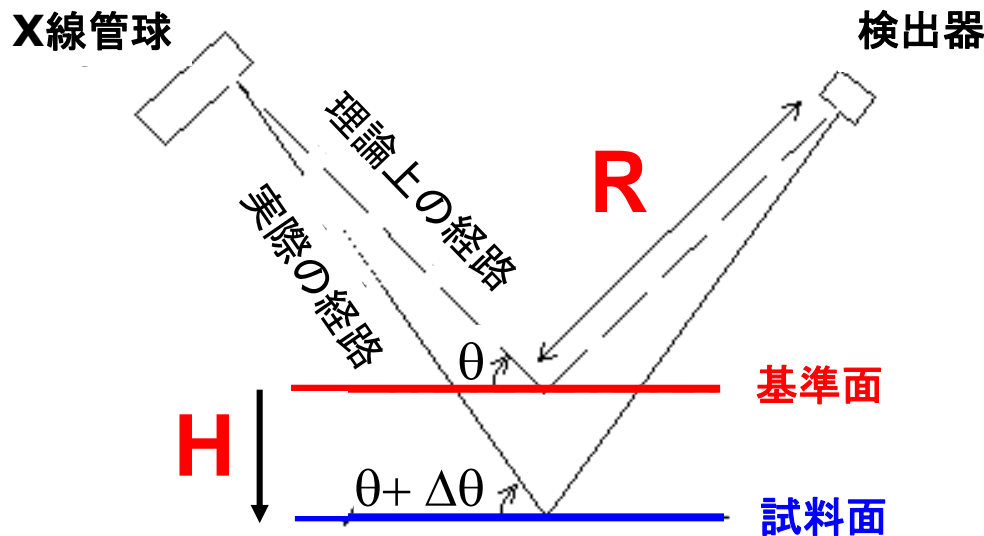
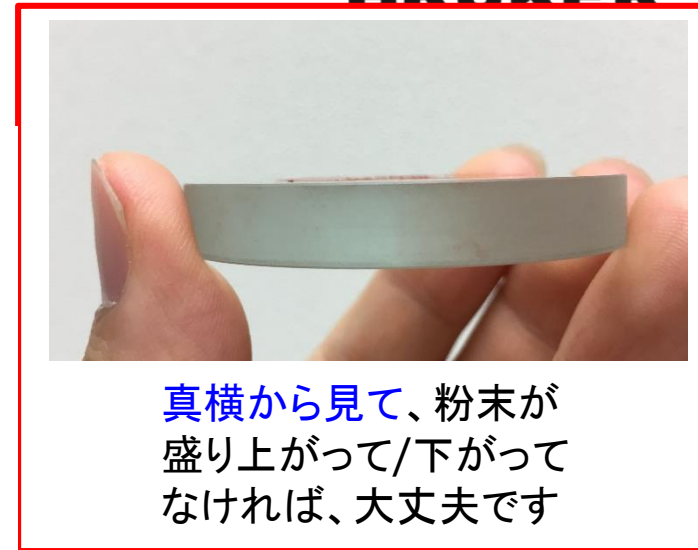
中央に試料を載せる
→軽く広げ、高さを合わせる

試料の種類や分量に応じて、様々な試料ホルダーがあります

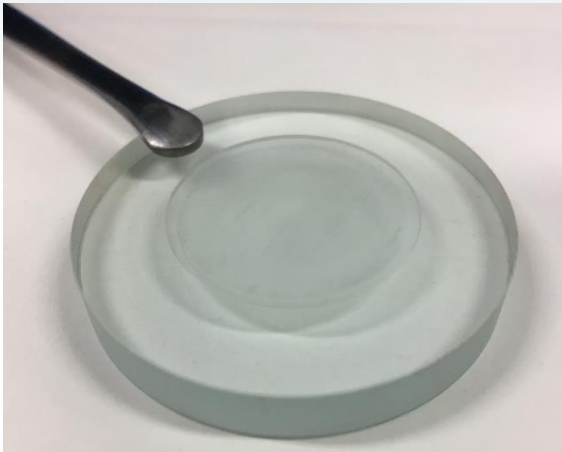
⇒**カタログ**や**見積り**をご希望の場合は、お知らせ下さい
(最後の質問・アンケートや、メールなどで受け付けております)

試料面の高さずれ

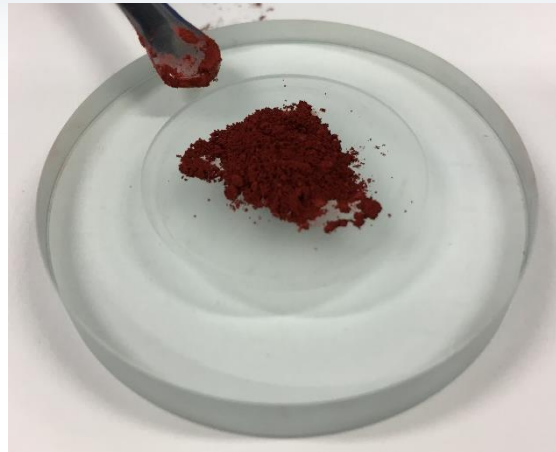
- 粉末を試料ホルダーに詰める時は、試料ホルダーの**基準面**に**試料表面**を合わせます
→ブルカーの試料ホルダーは、**縁の部分**が**基準面**となります
- 試料表面が基準面よりも**高い**/**低い**場合、回折ピークは**高角**/**低角**側にシフトし、データベース値との間に差が生じます



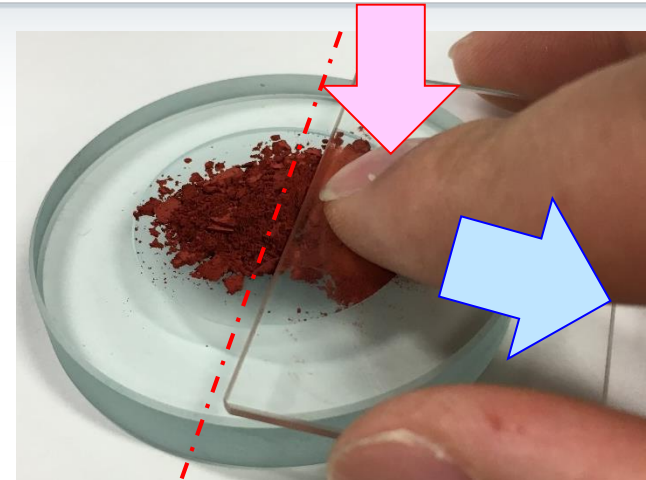
試料調製の例



① ホルダーを準備します



② 粉末試料を載せます



③ スライドガラスなど、平らな板を上から載せて軽く押さえ、真横に引いて整えます

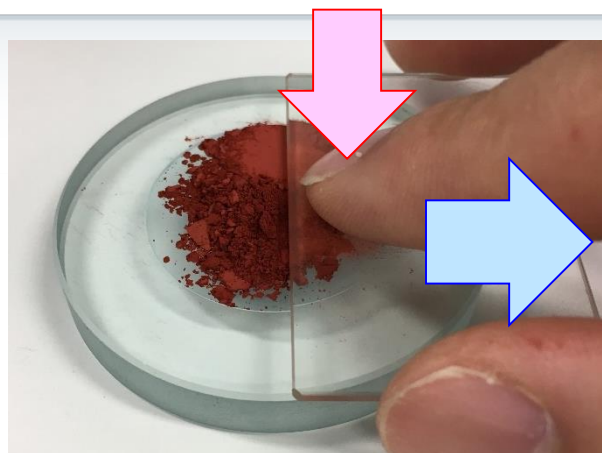
- 一度に全体を整えず、半分ぐらいずつ
- スライドガラスをあまり立てない

試料調製の例



- ④ ホルダーの向きを回します

粉末の量が合わない時は、加減します



- ⑤ スライドガラスなど、平らな板を上から載せて軽く押さえ、真横に引いて整えます

→④と⑤を繰り返し、2～3周で全体を整えます



- ⑥ 完成

- 試料表面を、平らで縁と同じ高さにします
- 強く押し固める必要は全くありません

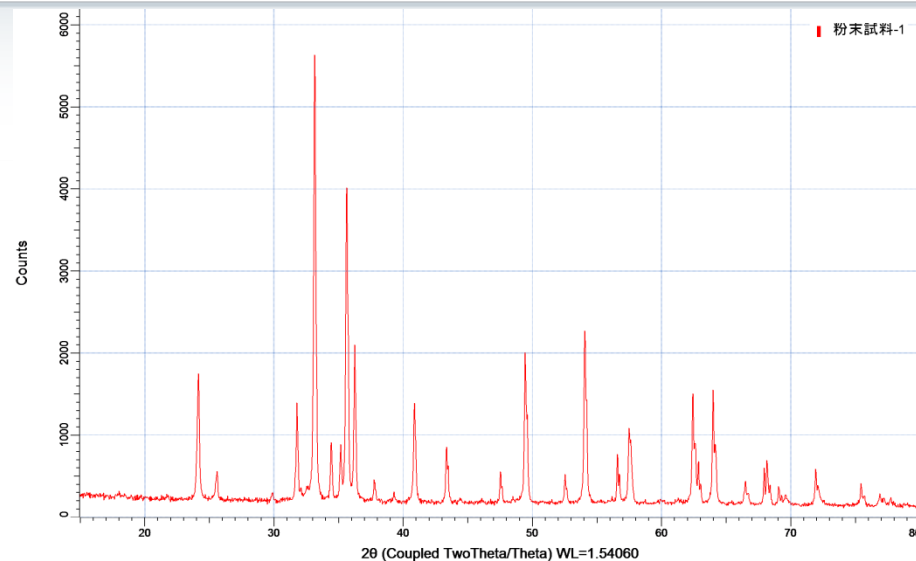
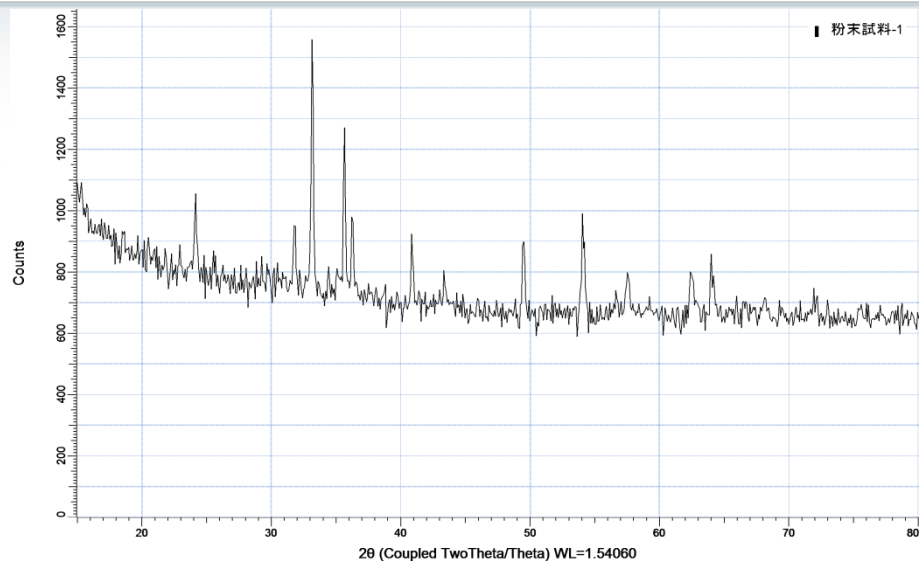
- 粉末の場合、十分に細かく粉砕する
⇒ 指で触ってサラサラなぐらい
- 試料ホルダーに、平らに詰める
⇒ 強く押し固める必要はありません
- 試料表面を、試料ホルダーの縁と同じ高さにする
⇒ 真横から見て凹凸がなければOKです

粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基本 ～試料の調製から、測定・解析まで～



- X線回折法
 - 原理と、得られる情報
- 試料の調製
 - 粉碎および詰め方
- XRD測定の設定
- データ解析
- まとめ

「良い」データと「悪い」データ

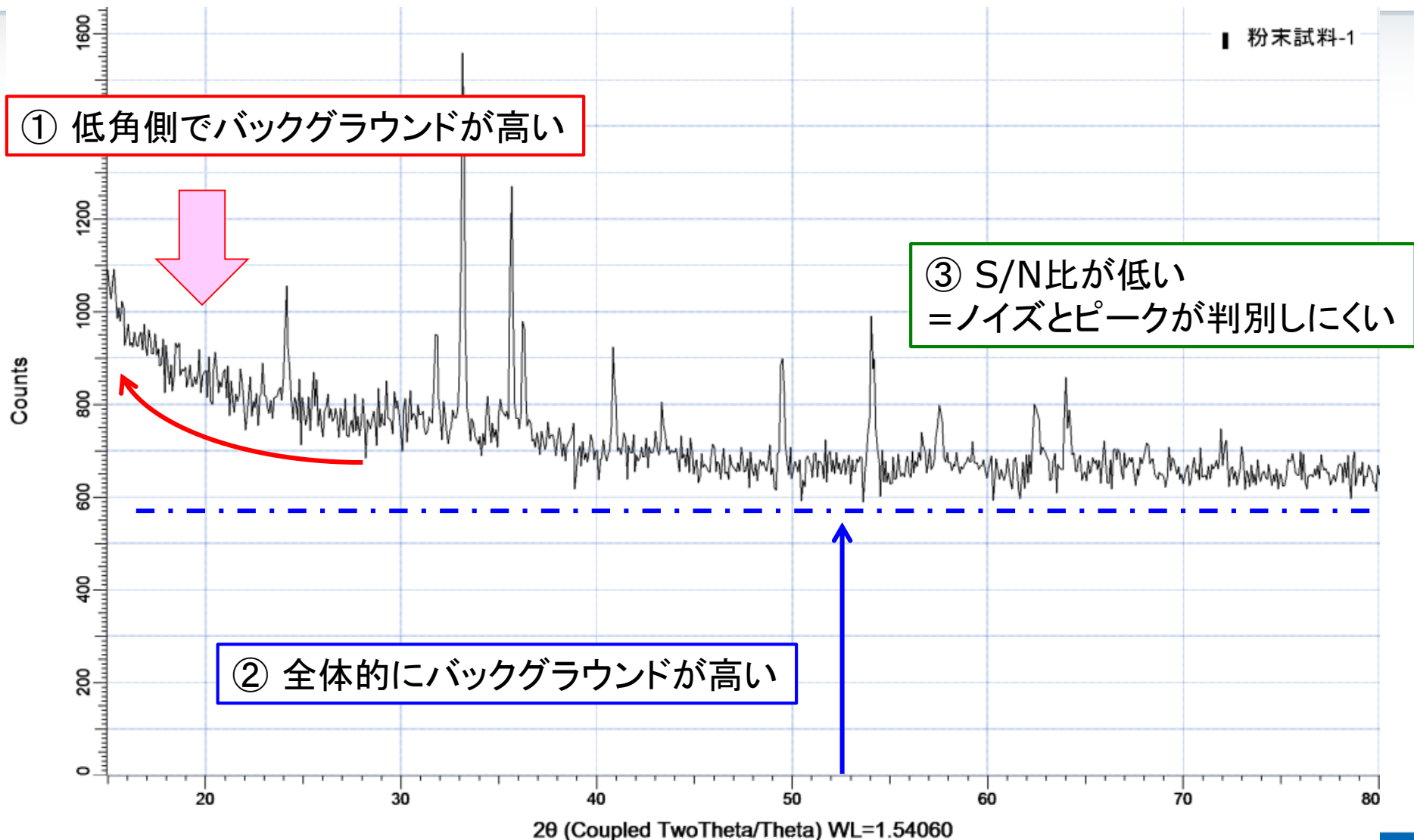


同一試料をD2 PHASER(卓上機)で測定

「悪い」データの例



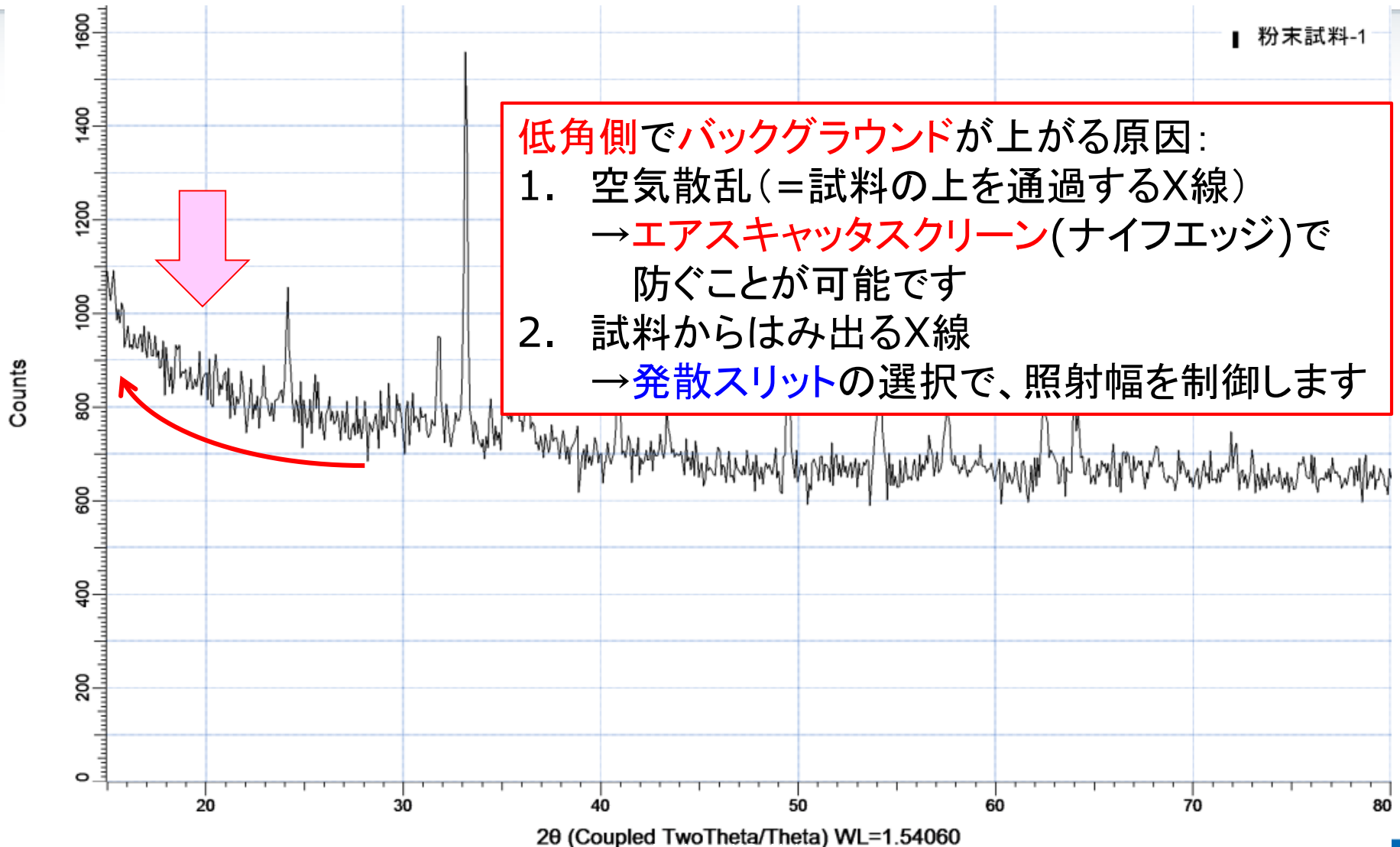
■ 粉末試料-1



「悪い」データの問題点



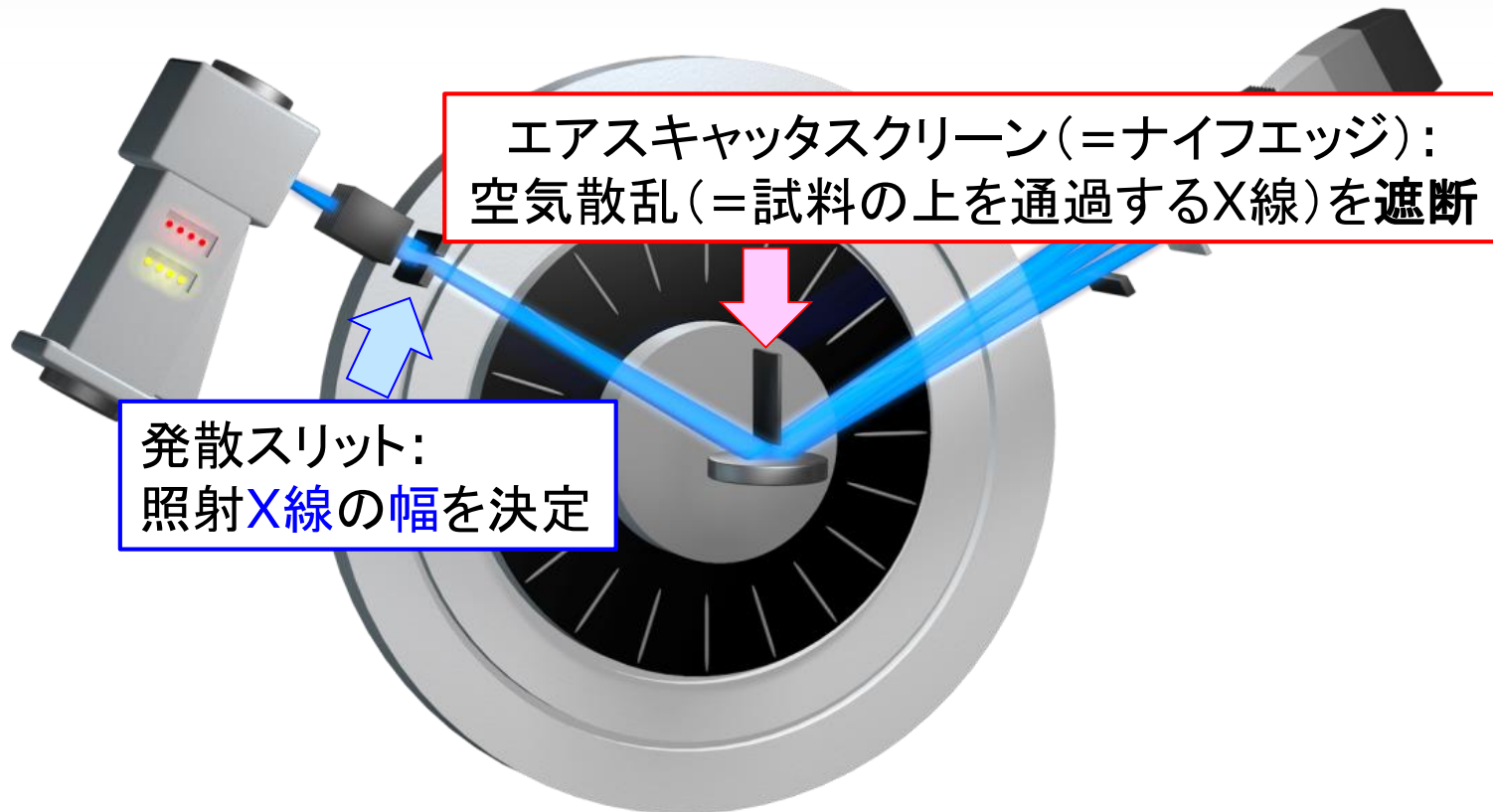
粉末試料-1



XRD測定の設定

X線回折 測定原理 (集中光学系)

光学系部品



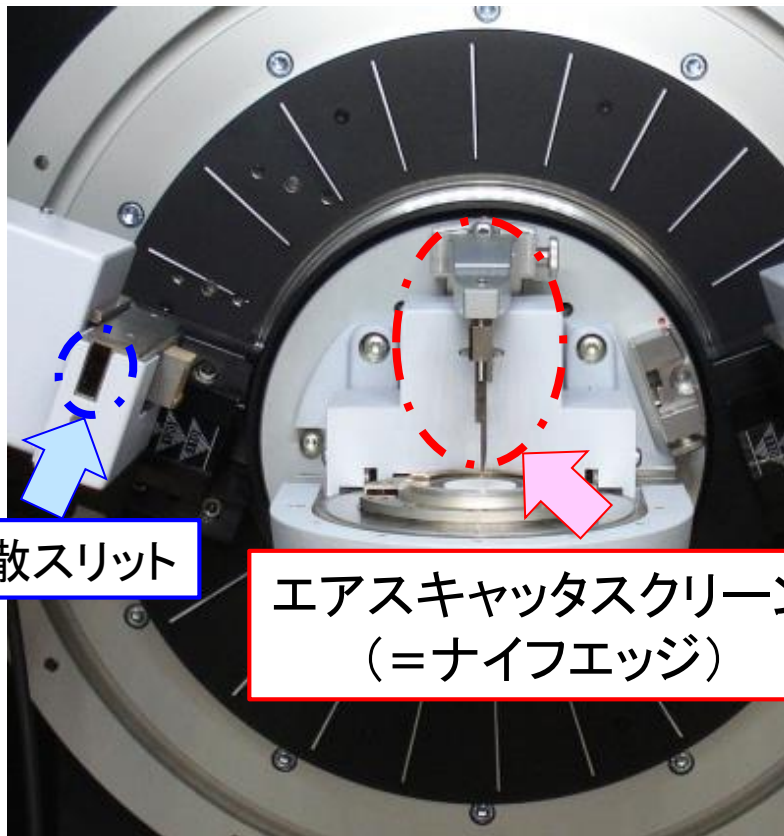
XRD測定の設定

X線回折 測定原理 (集中光学系)

光学系部品



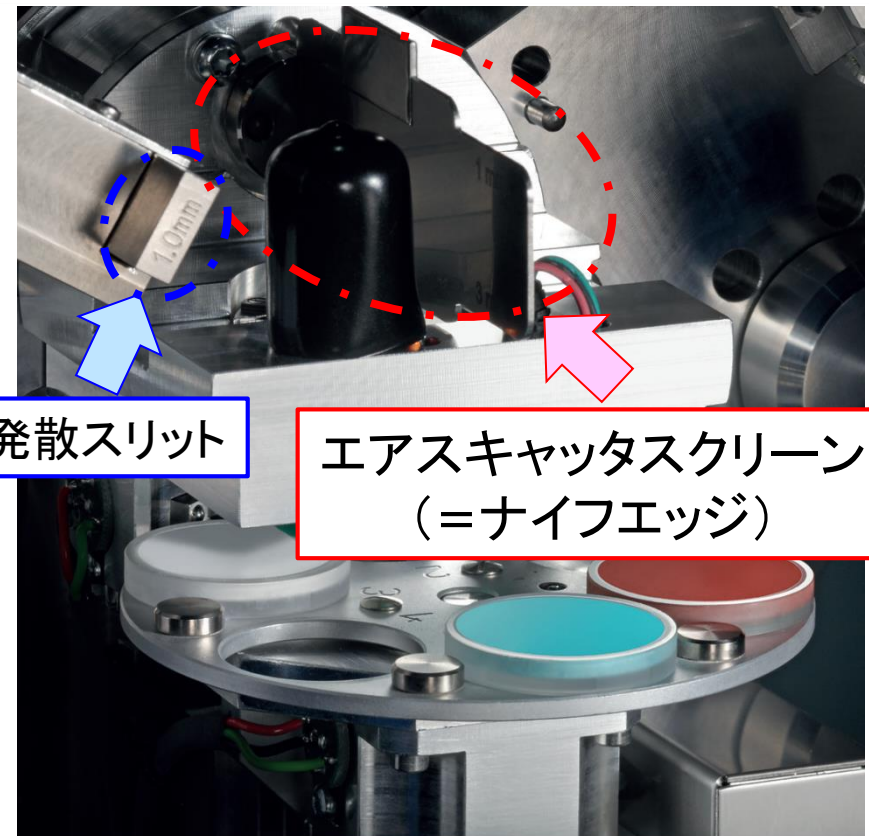
D8 ADVANCE



発散スリット

エアキャッタスクリーン
(=ナイフエッジ)

D2 PHASER(試料チェンジャー付)



発散スリット

エアキャッタスクリーン
(=ナイフエッジ)

XRD測定の設定

X線回折 測定原理 (集中光学系)

光学系部品



スリット幅	太い	細い
照射幅	広い	狭い
強度(\propto S/N比)	高い	低い
2 θ 低角でのバックグラウンド	増大	抑制
角度分解能	低い	高い

エアスキャッタースクリーンの高さ	低い	高い
2 θ 低角でのバックグラウンド	抑制	増大
2 θ 高角での信号強度	減衰あり	減衰なし



試料からはみ出さない範囲で、なるべく太い発散スリットを選択

→高い強度 (\propto S/N比) と、低いバックグラウンドの両立が可能

D2 PHASER 試料上でのX線の照射幅 (mm) (ゴニオメータ半径: 141 mm)

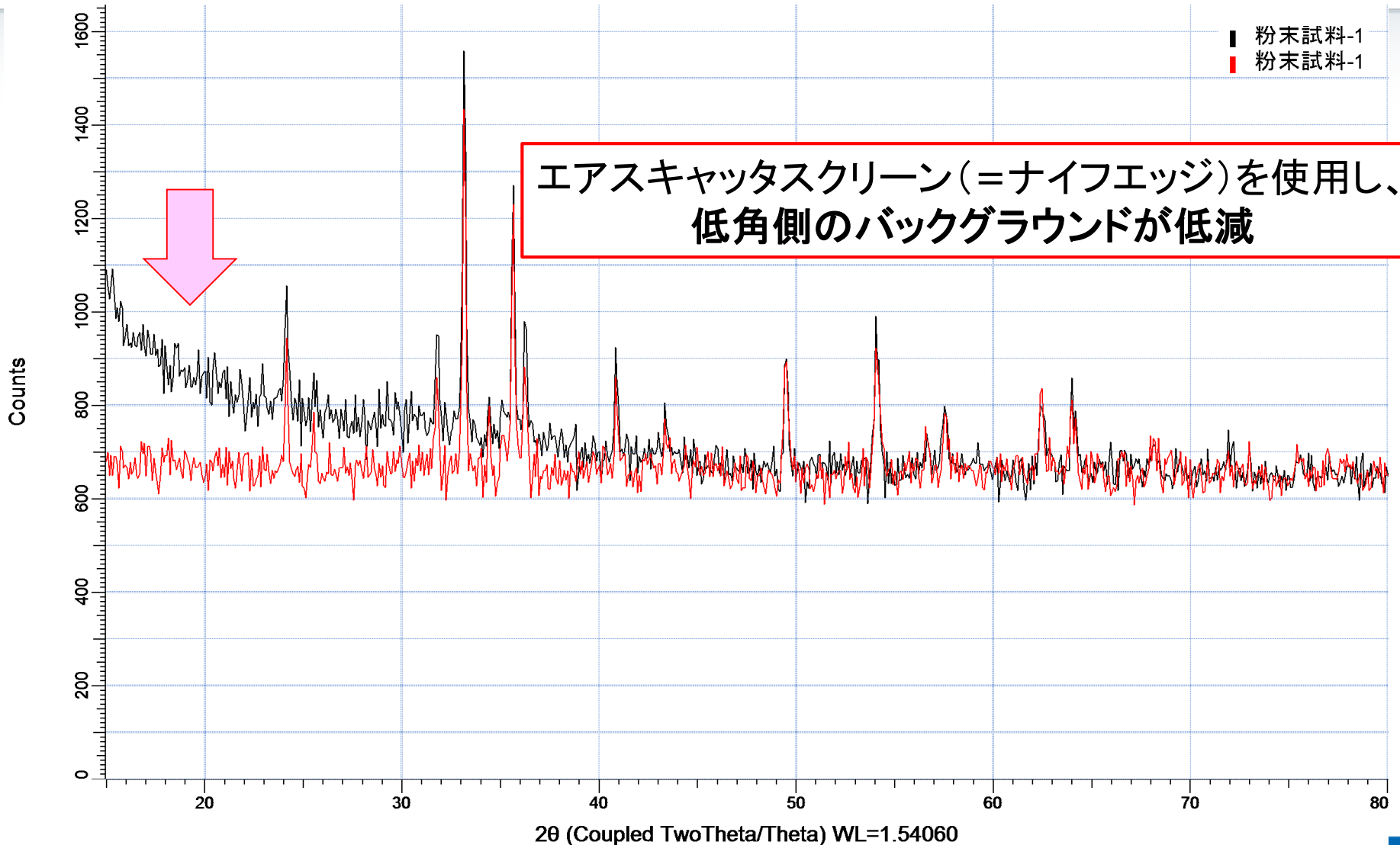
	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35	20(°)
0.05	7.1	3.5	2.4	1.4	0.7	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	
0.1	14.1	7.1	4.7	2.8	1.4	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	
0.2	28.5	14.1	9.4	5.6	2.8	1.9	1.4	1.1	1.0	0.8	
0.4	58.8	28.5	18.9	11.3	5.6	3.8	2.8	2.3	1.9	1.6	
0.6	93	43.3	28.5	17.0	8.5	5.7	4.3	3.4	2.9	2.5	
1.0	188	75.2	48.3	28.5	14.2	9.4	7.1	5.7	4.8	4.1	

発散スリット
(mm)

$$\text{照射幅 } W = \left(\frac{1}{\sin(\theta + b/2)} + \frac{1}{\sin(\theta - b/2)} \right) \cdot R \sin\left(\frac{b}{2}\right)$$

θ ; 入射角(rad), b ; DSの角度 (rad), R ; ゴニオメータ半径(mm)

低角側バックグラウンドの改善



「悪い」データの例



■ 粉末試料-1

全体的にバックグラウンドが高い原因：
鉄やコバルト、ランタノイドなどを含む試料では、
蛍光X線が発生します

→ 半導体検出器の場合、ソフトの設定だけで
蛍光X線の検出を抑制可能です



2θ (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

蛍光X線の除去



DIFFRAC.COMMANDER - ユーザー: Lab Manager - アプリケーションの種類: 粉末X線回折 - 装置: MeasSrv(D2-209657)/D2-209657

ファイル 編集 一覧 Commander ヘルプ

COMMANDER 検出器 WIZARD START JOBS JOBLIST TOOLS CONFIGURATION DB MANAGEMENT RESULTS MANAGER LOG

装置コンポーネント Two Theta ... 2θ Lynxeye(1... 12.2s

Sample Pos. 1A04 1A04

軸 単位 現在位置

Two Theta [°] 30.00212

回転 [°/min] 0.0

X線発生器

電圧 [kV] 0

電流 [mA] 0

X線 OFF

シャッター CLOSE

管球 Tube:Cu 管球 (1.5418)

検出器 Lynxeye(1Dモード)

Lynxeye(1Dモード) 設定

Digital Detector Opening 192

Activation Limit [s] 200000

Deactivation Limit [s] 150000

Lower Discriminator [V] 0.110 0.110

Upper Discriminator [V] 0.250 0.250

Orientation [°] 0

設定を更新

適用 閉じる

装置設定に新しい値を適用

測定設定

測定モード Two Theta / Theta モード PSD高速スキャン

開始 再開

時間 [s] 0.050 点数 40 測定時間 [s] 16.4

停止

測定に適用

パラメーター 開始 ステップ幅 停止

2θ [°] 34.80212094 [°] 0.0203497995 [°] 35.59712094

θ [°] 17.40106047 [°] 0.0101748... [°] 17.79856047

PSD開口幅 [°] 5.860742396

自動繰り返し

Scripteditor Script

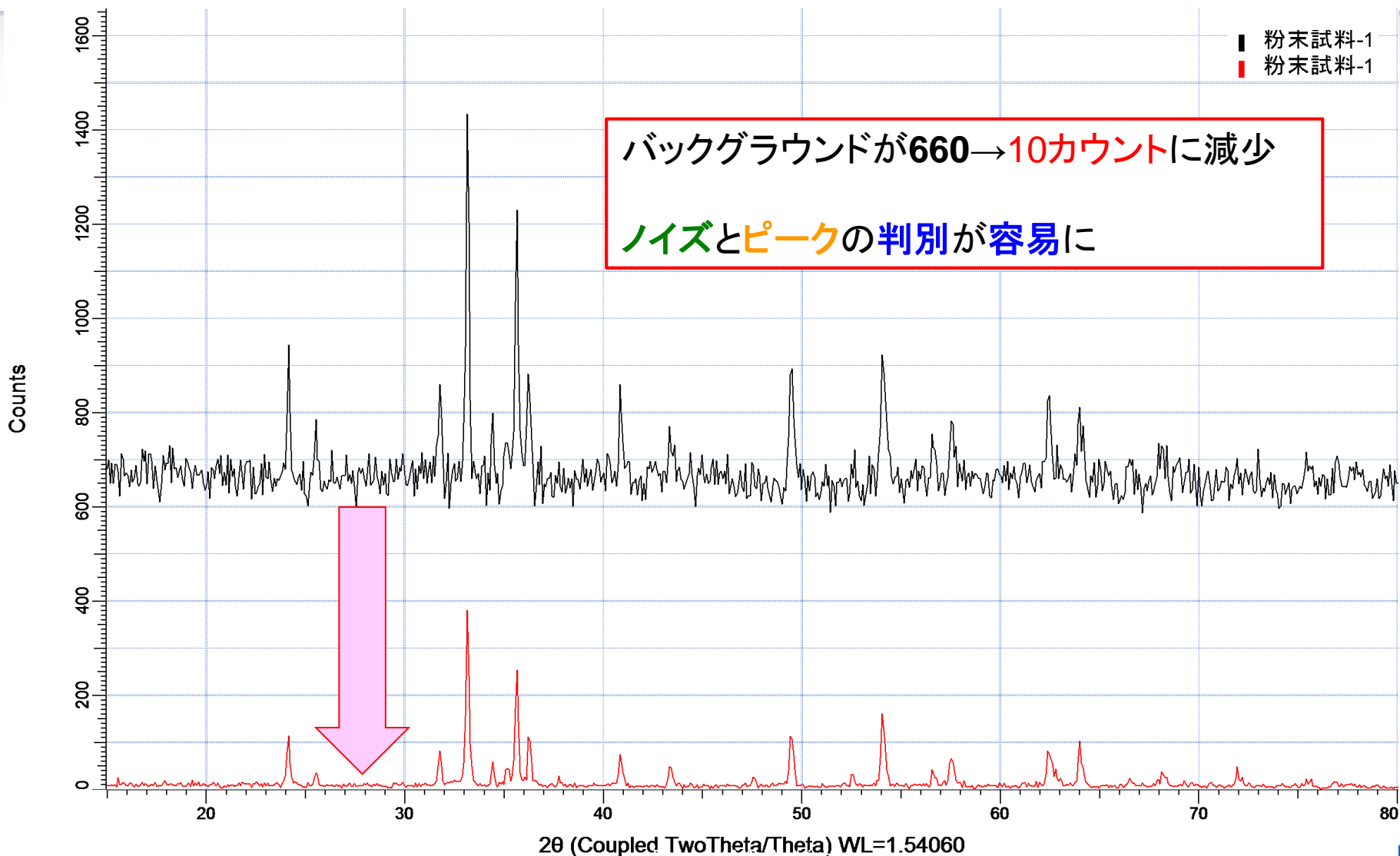
The high voltage is off x=34.84212094 [°] y=-0.01

The job with the id '0' has finished. Active job time was 0 seconds (0.0 minutes)

蛍光除去モード:
試料中の主成分が
Mn: 0.18
Fe: 0.19
Co: 0.20
を入力。

LYNXEYE検出器は
ソフト上だけで**設定を**
変更できます

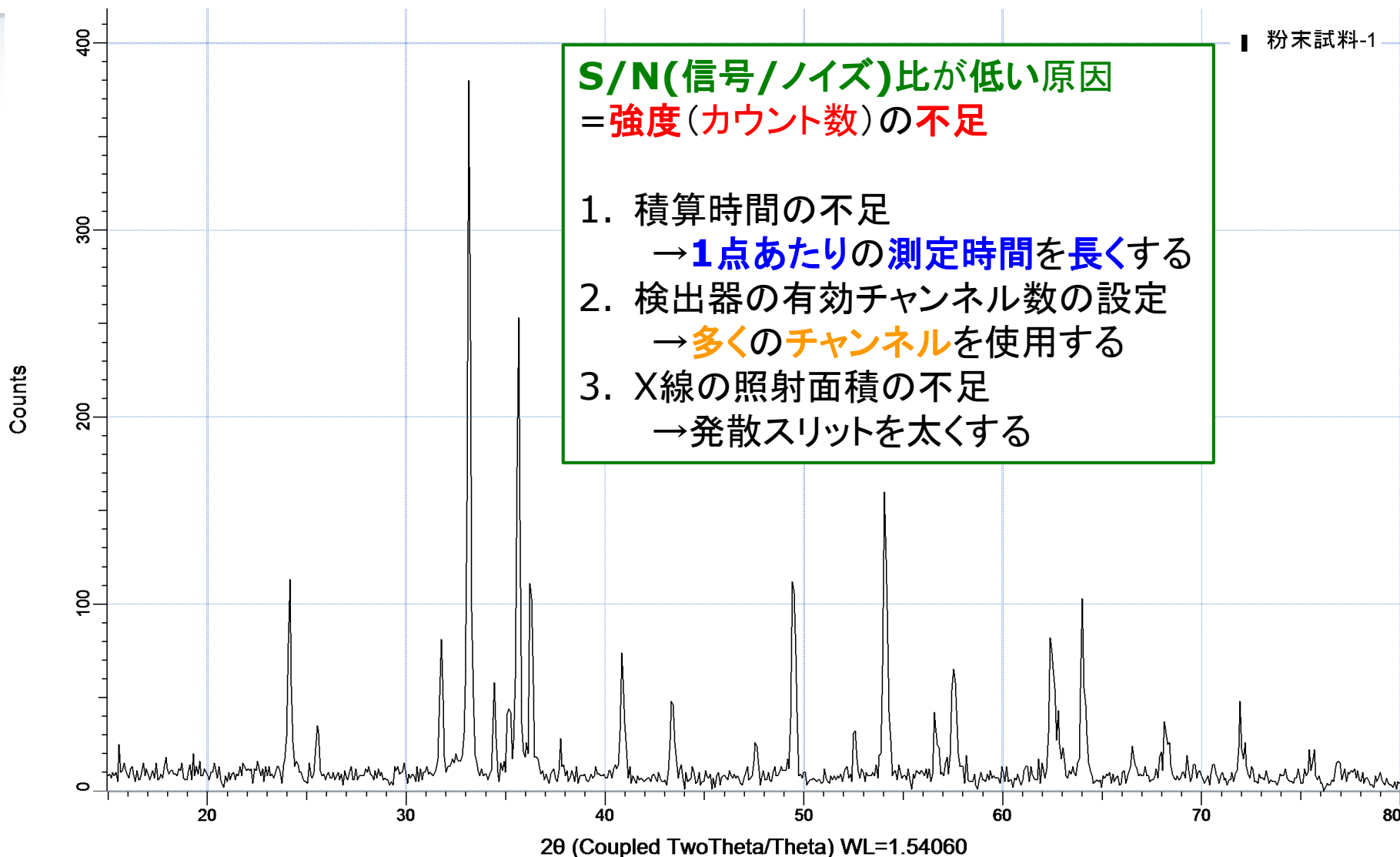
バックグラウンドの改善



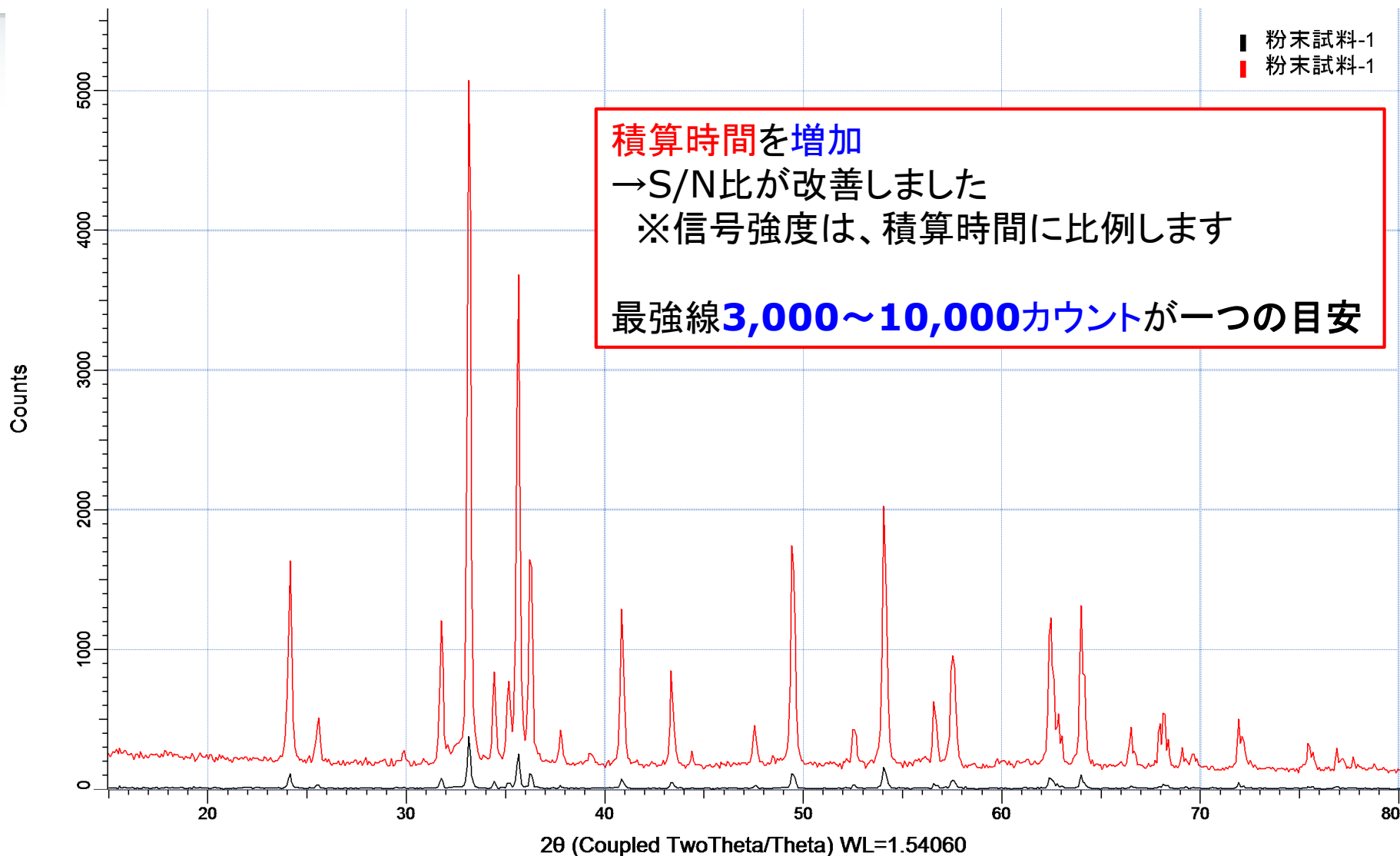
「悪い」データの例



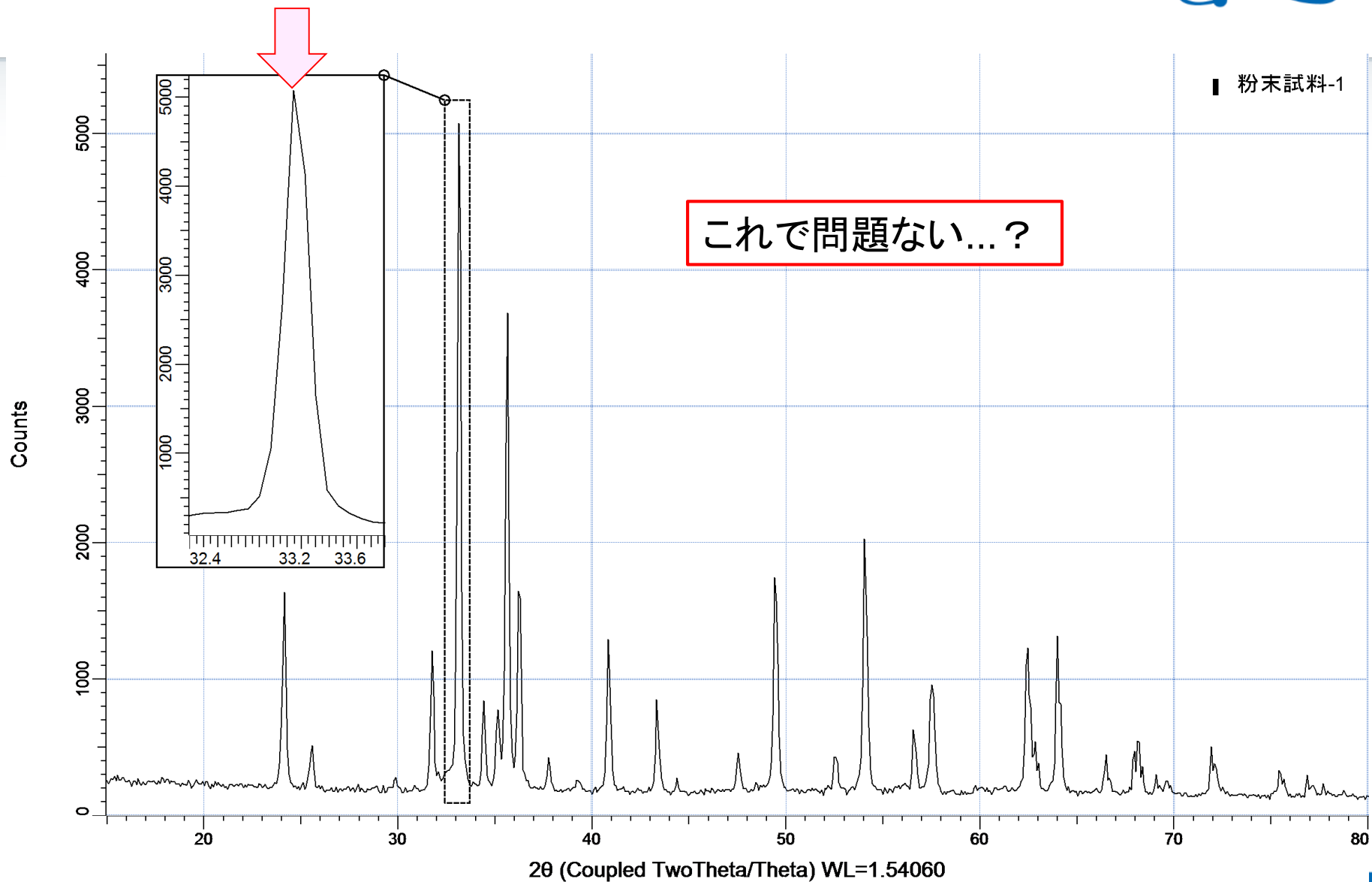
粉末試料-1



S/N比の改善



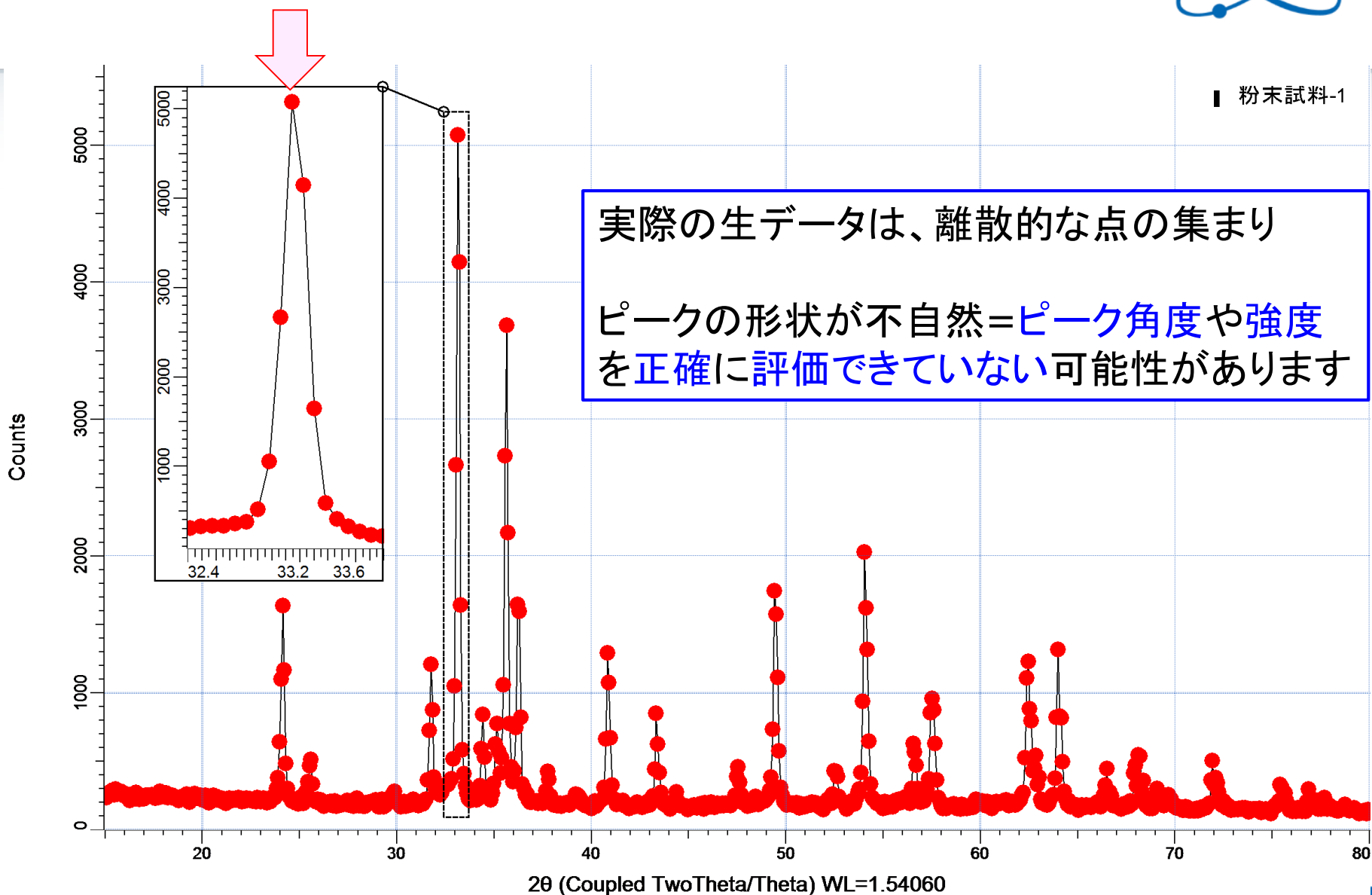
改善されたデータ



改善の余地があるデータ



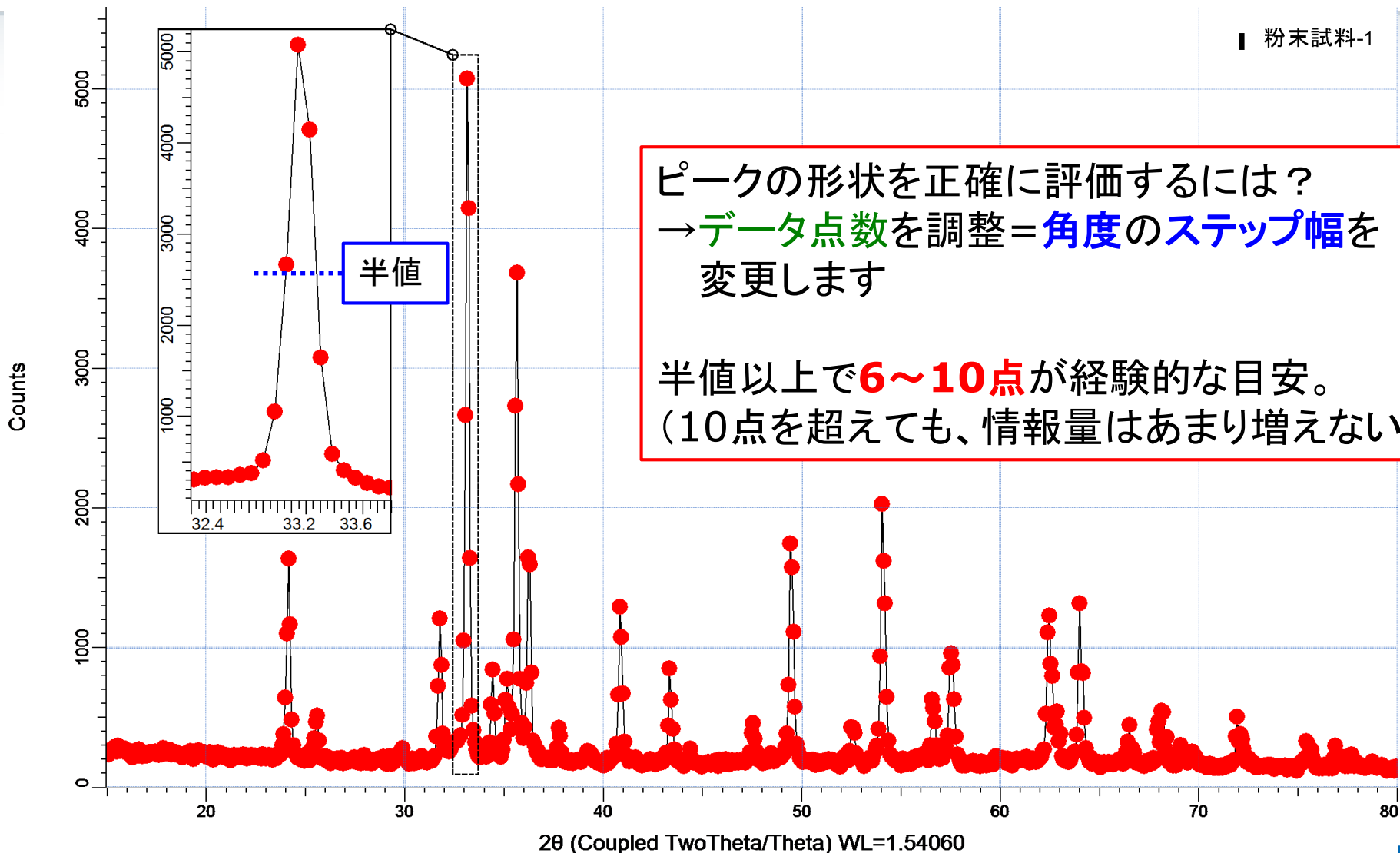
■ 粉末試料-1



「悪い」データの例



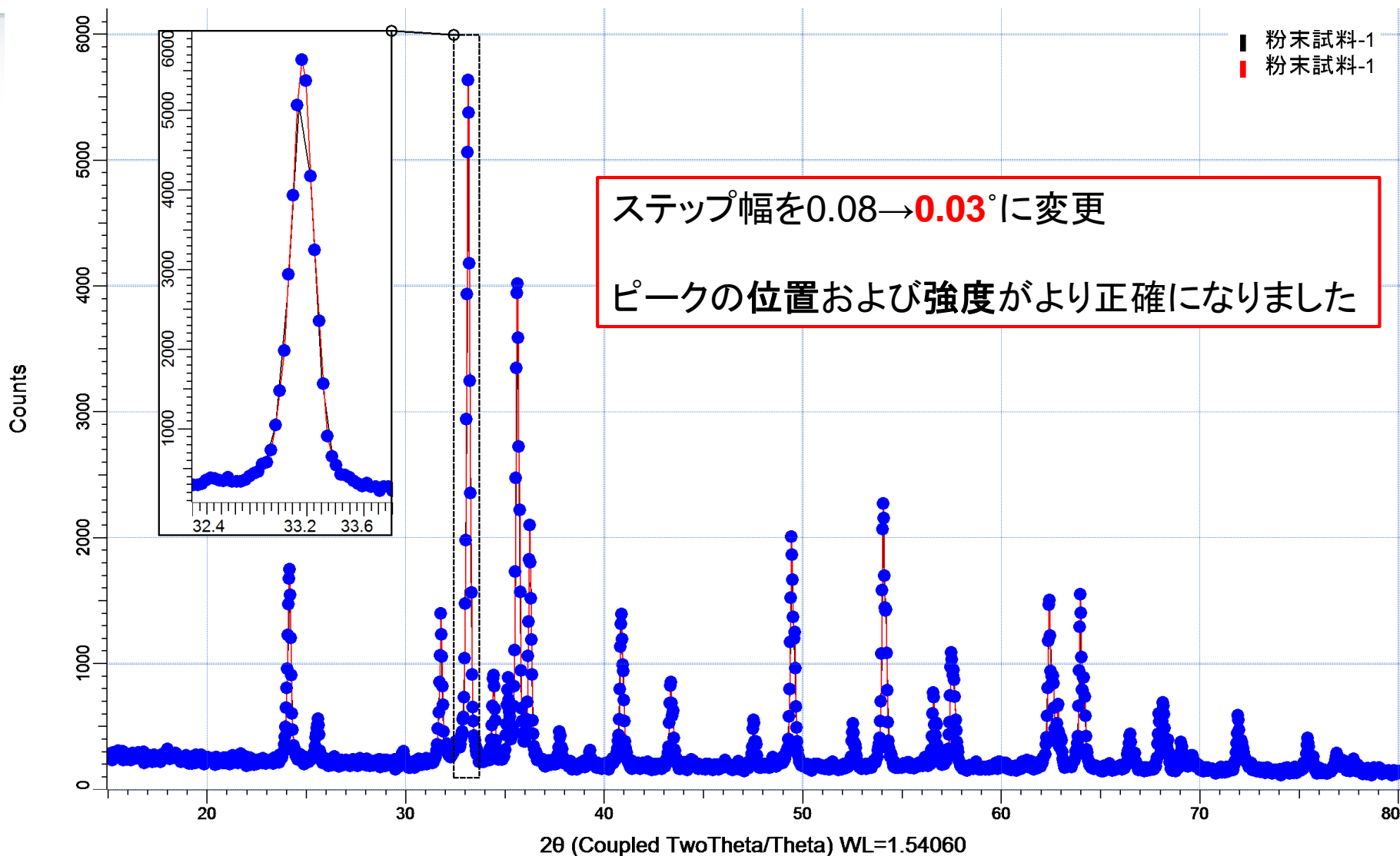
■ 粉末試料-1



ピークの形状を正確に評価するには？
→ データ点数を調整 = 角度のステップ幅を変更します

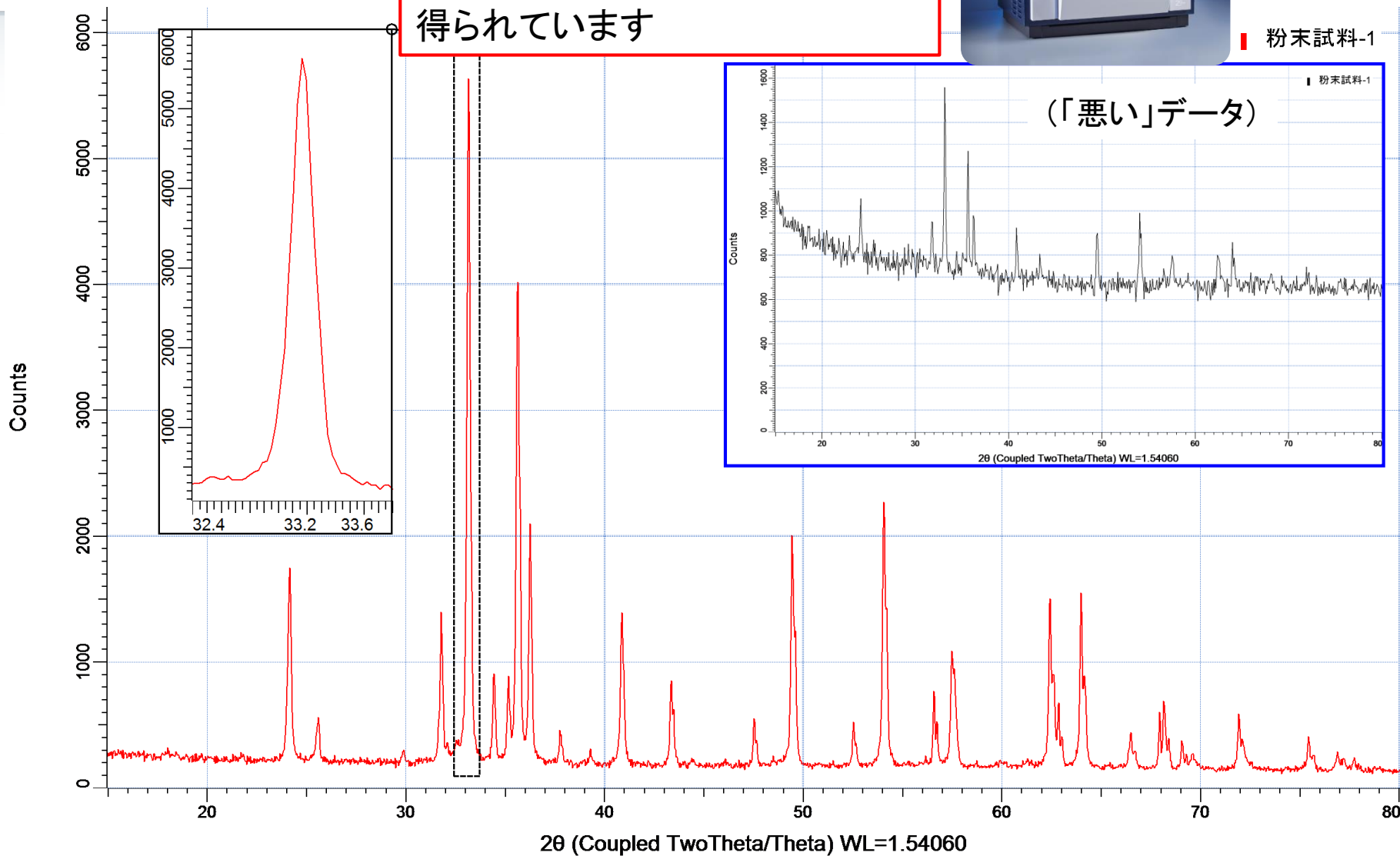
半値以上で **6~10点** が経験的な目安。
(10点を超えても、情報量はあまり増えない)

ピーク形状の改善



「良い」データ

卓上機・D2 PHASERを用いて、
3分間でこのようなデータが
得られています



- 発散スリットとナイフエッジの選択
 - 余分なX線は減らし、照射面積を広くする
 - ※ マニュアルに推奨値が記載されています
- 蛍光の除去
 - 蛍光X線が発生する試料は、検出器を設定する
- 強度を高くし、S/N比を改善する
 - 発散スリットと1点あたりの積算時間、検出器の開口幅
- 適切なステップ幅を設定する
 - 正確なピーク形状を評価



汎用多目的機 **D8 ADVANCE**では、

- 自動発散スリット（モーター制御）
- 自動エアスキャッタスクリーン（モーター制御）
- さらにエネルギー分解能の高い（=バックグラウンドが低い）、**LYNXEYE-XE**および**LYNXEYE-XE-T**検出器

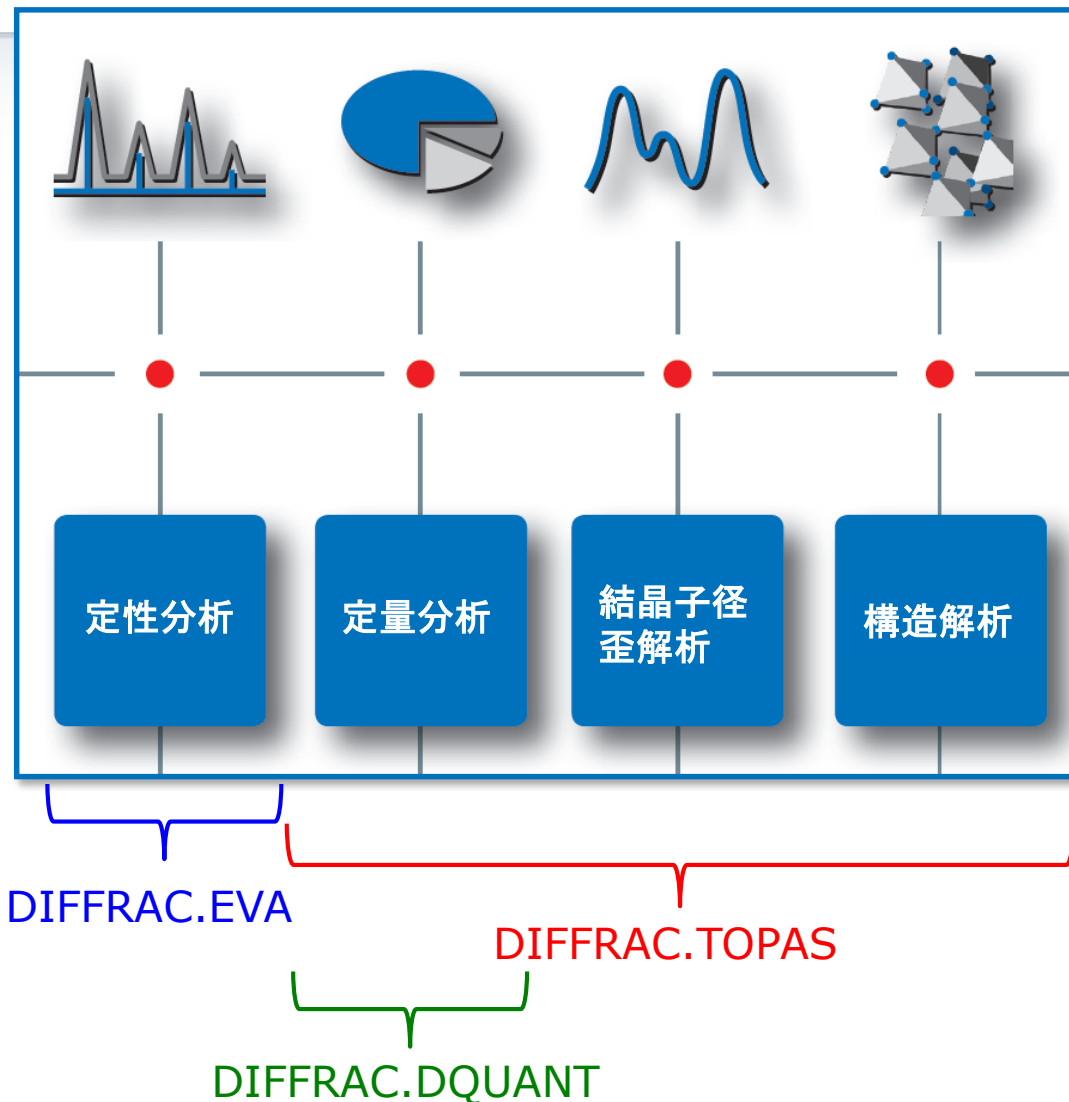
などのオプションもございます

粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基礎 ～試料の調製から、測定・解析まで～



- X線回折法
 - 原理と、得られる情報
- 試料の調製
 - 粉碎および詰め方
- XRD測定の条件設定
- データ解析
- 終わりに

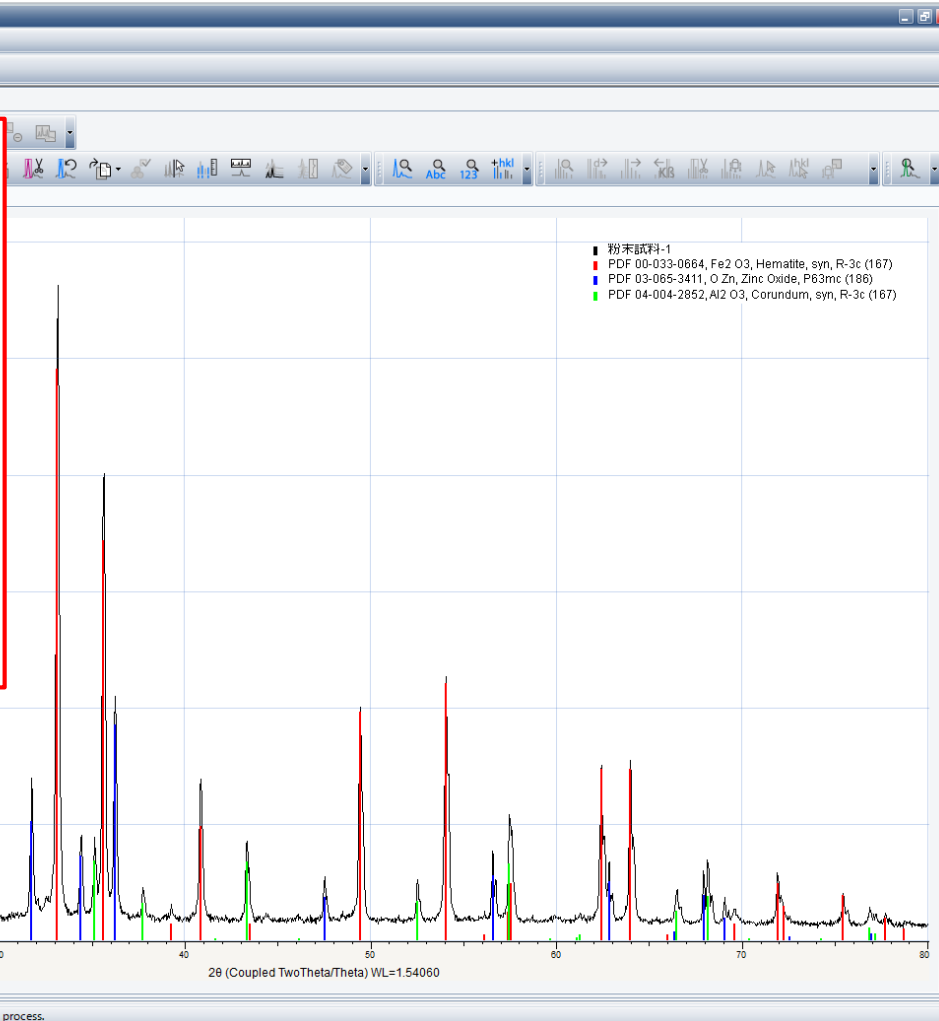
D2 PHASER データ解析



20万件以上の登録データと測定結果を比較し、結晶相を同定(:定性分析)します

- 残ピークのための検索
- ユーザーデータベースの作成など、様々な機能を搭載しています

今回は、結晶相の同定についてご説明します



データ解析- DIFFRAC.EVA

定性分析 元素フィルター機能



DIFFRAC.EVA V4.2.2 - ユーザー: EvaluationUser - データ: 0208 meas condition

検索/マッチ(スキャン) Powder_2(ASS-2mm_DS-2mm_PSD-0.19-0.25_5.8deg)10-80deg_0.03-step-0.08.raw #1

再 元素 元素フィルター #1 データベース データベースフィルター #1

データ PLU2016: 384613

元素フィルター データベースフィルター 候補一覧 選択した候補

周期表上の元素をクリックすると、

- 灰: 指定なし
- 赤: その元素は**含まない**
- 青: いずれか**一つ以上**を含む
- 緑: その元素を**必ず**含む

という形で、**組成**から**結晶相**を絞り込むことが可能です

2θ=38.543 d=2.334 Cnt=5942

d TwoTheta(Theta) WL=1.54060

データ解析- DIFFRAC.EVA

定性分析 データベースフィルター機能



再構築 元素 元素フィルター #1 データベース データベースフィルター #1

データベース PLU2016: 613

元素フィルター **データベースフィルター** 候補一覧 選択した候補

データベース	フィルター	値	候補数
<input type="checkbox"/> Crystallography Open Datab	<input checked="" type="checkbox"/> 特殊雰囲気下は外す		340663
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> 品質マーク		
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> ステータス		
<input checked="" type="checkbox"/> PDF-4+ 2016 RDB	<input checked="" type="checkbox"/> 色		
<input type="checkbox"/> User Database	<input checked="" type="checkbox"/> 引用元		
	<input type="checkbox"/> 分野		
	<input type="checkbox"/> 有機物		42229
	<input type="checkbox"/> 製薬および関連材料		8164
	<input type="checkbox"/> 一般的な相		21539
	<input checked="" type="checkbox"/> 無機物		351612
	<input type="checkbox"/> 法医学的		13783
	<input type="checkbox"/> 色素染料		1382
	<input type="checkbox"/> 教育のパターン		1071
	<input checked="" type="checkbox"/> 鉱物		44341
	<input type="checkbox"/> 金属および合金		139072
	<input checked="" type="checkbox"/> セラミック(全て)		15199
	<input type="checkbox"/> セメントと水和生成物		1568
	<input type="checkbox"/> 爆発物		1330
	<input type="checkbox"/> 電池材料		1762
	<input type="checkbox"/> イオン伝導体		2171
	<input type="checkbox"/> 超伝導材料		7712
	<input type="checkbox"/> 沸石		4873
	<input type="checkbox"/> 高分子		1321
	<input type="checkbox"/> 生体活性材料		1721
	<input type="checkbox"/> NBSパターン		2098
	<input type="checkbox"/> 層間物質		417

データベースは

- ICDD PDF-2 (or -4)
- COD
- ユーザー登録データベース

が選択可能です

また、有機/無機/製薬/セメント... などの分類も利用できます

データ解析- DIFFRAC.EVA

定性分析 残差検索機能



The screenshot shows the DIFFRAC.EVA V4.2.2 software interface. The main window displays search results for a powder sample. The search criteria include ' Powder_2(ASS-2mm_DS-2mm_PSD-0.19-0.25_5.8deg)10-80deg_0.03-step-0.08.raw #1'. The search results list several PDF entries, with 'PLU2016 PDF 00-033-0664' selected. A red box highlights the '適用' (Apply) button at the bottom of the interface. A red arrow points to the '適用' button. A red box highlights the '選択した候補' (Selected candidates) button in the search results list. A red box highlights the '適用' button in the bottom right corner of the interface. A red box highlights the '適用' button in the bottom right corner of the interface.

定性分析では、強度の高いピークを優先的に検索します

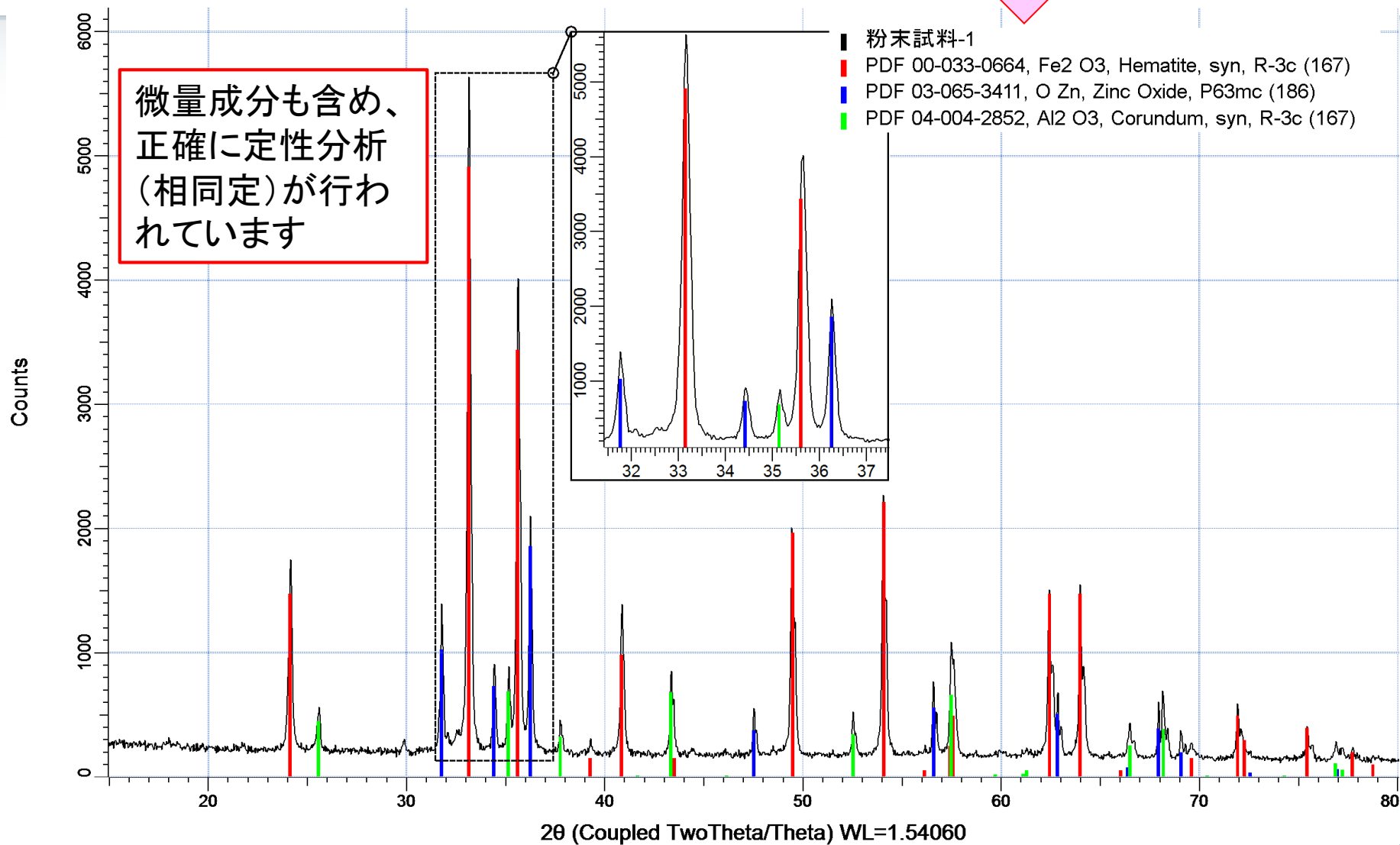
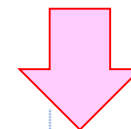
既に選択した結晶相に対して残差を適用し、帰属のついた(=登録データと既に一致した)ピークを除外して、データベースの検索が可能です

→微量相の検索に有効です

2θ (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

粉末試料-1
PDF 00-033-0664, Fe₂O₃, Hematite, syn, R-3c (167)

データ解析- DIFFRAC.EVA 定性分析



- 元素フィルターやデータベースフィルターの使用
→ 試料の組成などが分かっている場合、
効率的に候補を絞り込むことができます
- 残差検索
→ 同定できた主成分を除き、微小ピークだけを
対象に検索が可能です
- ユーザーデータベース機能
→ 基準となる試料の測定データをもとに、
回折パターンを登録できます

粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基礎 ～試料の調製から、測定・解析まで～



- X線回折法
 - 原理と、得られる情報
- 試料の調製
 - 粉碎および詰め方
- XRD測定の条件設定
- データ解析
- 終わりに

ご質問・ご要望がある場合

- 発表内容についてご質問のある方は、**Q&Aパネル**に記入いただき、**送信ボタン**をクリックください

感想をお知らせください

- セミナーから退室されると**アンケート**が表示されます
- ぜひ回答にご協力をお願いいたします



今後のイベント予定



JASIS 2017 (於: 幕張メッセ)

- ブース展示：9月6~8日
- 新技術説明会 発表テーマ
 - 9月6日(水) 13:20~14:10
『簡単にできるXRD高速測定&解析入門 粉末・バルクからアスベストまで！』
 - 9月8日(金) 10:30~10:55
『ここが違う！！ BRUKERの最先端材料評価用X線回折装置とその測定事例』

XRD WEBINARS: ウェブセミナー

- 9月14日(木) 16:00~
- 10月26日(木) 16:00~

XRD WEBINARS: ウェブセミナー



- <https://www.bruker.com/jp/service/education-training/webinars/xrd.html>



Home - 技術サポート - 教育とトレーニング - ウェビナー - XRD

XRD ウェビナー: ウェブセミナー

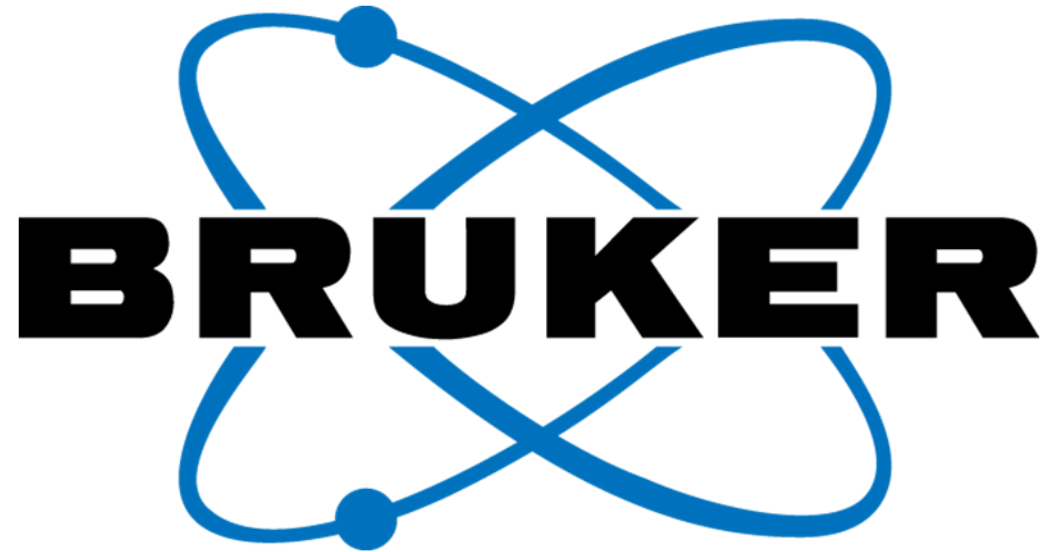
ライブ&オン・デマンド

Webinar	Content
Jun 22, 2017, 4 - 5 pm (JST)	近年、XRD装置は高性能化や小型化が進み、幅広い分野で使用されています。一方、それにもなつて初めてXRDを使用される方も増えており、条件の設定などで迷われることもあるかと思ひます。このWebinarでは、粉末やバルク試料の測定を対象に、下記のようなポイントを基礎からご説明いたします。
粉末&バルクのX線回折(XRD)測定の基礎～試料の調製から、測定・解析まで～	<ul style="list-style-type: none">• 試料調製：粉末の粉碎、試料ホルダーへの詰め方• 測定：データ点数および積算時間の設定、バックグラウンドの低減• 解析：結晶相の同定（定性分析）など
	あわせて、最新の装置・ソフトウェアの便利な機能もご紹介させていただきます。 ご登録はこちらから

Bruker AXS主催のウェビナーにリアルタイム参加、またはオン・デマンド再生には登録が必要です。また、アーカイブには過去に実施したXRDウェビナーを閲覧いただくことができます。

[XRDウェビナーのアーカイブはこちらから](#)

Webinar	Content
Oct 1, 2015	In this 30-minute webinar, senior application scientist Jon Giencke will discuss how the INCOATEC Micro-focus source (μ S) stacks up against a conventional sealed tube system over a wide range of diffraction applications including powder diffraction, texture mapping, X-ray Reflectometry (XRR) and in-plane grazing incidence diffraction with examples from a variety of industries including pharmaceuticals, geological materials and thin films. View recording or download slides
Jun 18, 2015	In this 45-minute webinar, Nathan Henderson will discuss the use of the D2 PHASER - Bruker's mobile, benchtop, diffractometer - in the characterization of geological samples. Nathan will begin with a look at proper sample preparation and the development of
Rock and Roll:	



www.bruker.com