

株式会社リガク社製 UltimaIV (X 線回折装置) 注意点および測定手順

装置管理者：技術部 志田賢二

連絡先：研究棟 I 12F 1211 室 (内線：3518)、緊急時：測定室常備のマニュアルに記載

Mail: k-shida@tech.eng.kumamoto-u.ac.jp

注意事項

01. ガラスバッジを所有しているマテリアルの教職員および学生のみが利用できる。
02. 測定者は使用簿に所定の記録事項（使用者・連絡先・装置の状況・X 線発生時間等）を必ず記入する。
03. 測定室内では常にガラスバッジを着用する。
04. 測定室内は飲食厳禁。
05. 故障・不具合等が生じた時は直ちに電話で装置管理者へ連絡する。緊急時に装置管理者に連絡がとれなかった場合には、業者・株式会社リガク九州営業所（TEL 093-541-5111）へ連絡し適切な対応をとってから、その内容をメールで管理者に報告する。リガクへの問い合わせは、九州営業所以外には行わない。また、故障・不具合時に装置管理者への連絡をしなかった場合には、以後の測定は認めない。
06. 消耗品（キムワイプ、アルコール、プリンタ用紙等）は、各自で持参する。
07. 測定データは各自が USB メモリ等を使用して管理すること。ハードディスクに残っている測定データは管理者が不定期に削除する。
最新のウイルス定義ファイルにてウイルスチェックした USB メモリのみ使用を許可する。
08. 本体内部の試料台等を汚したときには、きれいに掃除をする。
09. X 線発生時に装置本体のドアを開く時には、まず本体パネルの DOOR ボタンを押し、アラームが鳴ってからドアを開く。
10. 単結晶などの結晶性の著しく高い試料を測定する場合には、検出器の故障を防ぐために、低い出力で予備測定を行う。
11. 測定室内の整理整頓を心掛けること。試料板を破損した際は速やかに申し出ること。
学科共通装置ですので他ユーザーの測定に多大な影響を及ぼします。

X線回折装置 測定条件について (株式会社リガク社製 Ultima IV)

本装置でより高品質なデータを得るために必要な設定項目について説明をします。

(1) 検出器の選択

本装置には2種類の検出器を搭載しています。通常はD/teX Ultraがデフォルトで設定されています。

(1) 1次元検出器 D/teX Ultra

特徴

- ・シンチレーションカウンターの100倍の検出強度
- ・微量成分の検出が可能
- ・高速スキャン(10~20°/分)が可能
- ・モノクロメーターが無いためFeやCoを含む試料でのバックグラウンドが上昇しP/B比が低下する。
- ・FeやCoを含まない系での定性分析向け

(2) シンチレーションカウンター (SC)

特徴

- ・モノクロメーターを搭載しているので鉄を含む試料でもバックグラウンドが上昇しない
- ・FT法による精密測定が可能(微量定性・定量分析、精密構造解析向け)
- ・スキャン速度が遅い(<10°/分)
- ・検出感度がD/teX Ultraの1/100程度

(2) スリットの選択

(1) 発散スリット (DS) : 照射面積の制限

発散角度は大きいと強度は増加するが、はみ出しの影響を受ける。

標準ガラス試料板を用いた場合の照射幅は20mmで、測定開始角度により以下のスリットを選択する。

測定開始 $2\theta = 5^\circ$:1/6、 10° :1/4、 15° :1/2、 20° :2/3

(2) 散乱スリット (SS) : 散乱防止・・・発散スリットと同じものを選択する。

検出器がD/teX Ultraの場合：解放

(3) 受光スリット (RS) : 受光幅の制限

受光スリット幅が広い場合、強度は増加するが分解能は低下する。

一般に0.3もしくは0.45mmを設定する。検出器がD/teX Ultraの場合：解放

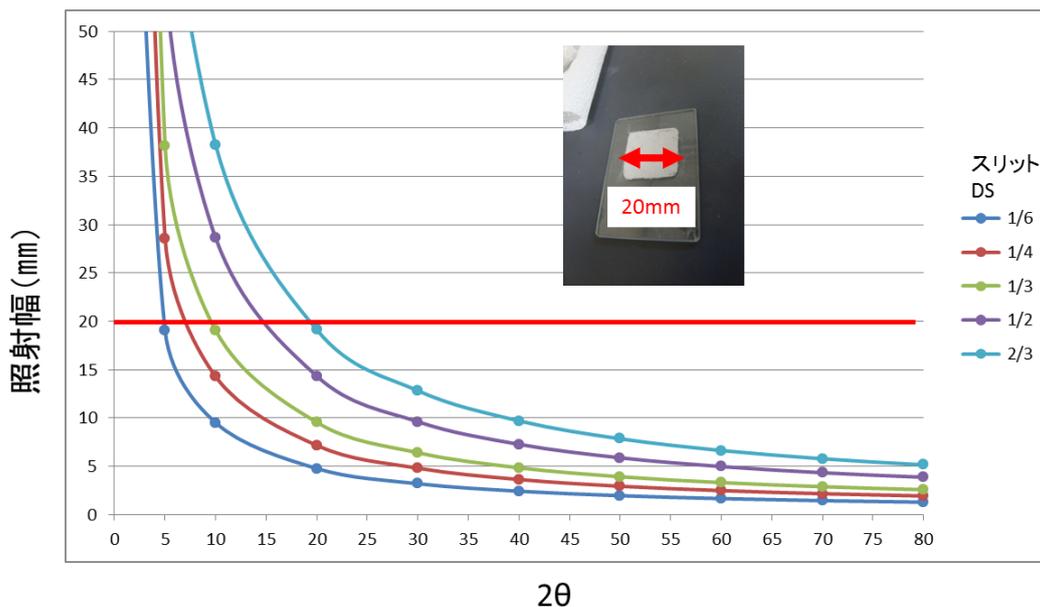


図1 発散スリット (DS) と照射幅の関係

○照射幅 20 mm をはみ出した場合、試料板のガラスの非晶質ハローを拾ってしまい、データの非晶質の存在が疑われる結果となる。アルミ製の試料板を用いた場合はアルミのピークが観測される。

(3) サンプル間隔 (ステップ)

定性分析：半値幅×1/5

定量分析：半値幅×1/7~1/10

一度、0.02° ステップで測定をおこない最も小さな半値幅に合わせてサンプル間隔を決定する。

○サンプル間隔が適切値よりも大きな場合：ピーク形状の誤差が大きくなる

・・・定性分析、微小ピークの分離が困難になる

○サンプル間隔が適切値よりも小さな場合：ピーク強度のバラつきが大きくなる

・・・定量分析、定量値のバラつきが大きくなる

(4) 走査速度 (連続測定)

定性分析・・・検出器 SC の場合 2~4° /分、D/teX Ultra の場合：10~20° /分

精密測定 (構造解析)

・・・検出器 SC で最強ピークの強度が 10000 counts を超えるように設定

本学の装置では定性分析を行うための基本的な測定条件は以下を推奨します。

- 検出器 D/teX Ultra
- 管球 $\text{CuK}\alpha$ ● 出力 40kV-40mA
- スリット DS は開始角度により変更
(測定開始 $2\theta = 5^\circ$: 1/6、 10° : 1/4、 15° : 1/2 、 20° : 2/3)
SS、RS : 解放
- サンプリング間隔 0.01~0.02°
- 走査速度 10~20° /分
- 測定角度範囲 5~90° (測定物質により異なる)

● ナイフエッジの使用について

ナイフエッジは低角度 ($2\theta = 10^\circ$ 以下) からの測定が必要な場合に使用すると散乱線の影響を低減することができます (バックグラウンドの大きな傾きを抑える)。しかしながら高角度側では回折 X 線を遮るためにピークが観測されなくなる。定性分析の基本的な走査範囲 ($2\theta = 20\sim 90^\circ$) では使用する必要はありません。

以下の場合には事前に管理者に相談してください。

- ・ 自分の分析に適した測定条件が全くわからない。
- ・ 鉄やコバルトを含む試料でシンチレーションカウンターにて測定を行う場合
- ・ 極微量の試料の分析を行う場合
- ・ 試料の載せ方がわからない
- ・ 同定できない小さなピークが毎回みられる→ $\text{K}\beta$ 線の回折ピークの可能性有り。
- ・ その他、装置の取扱い方、解析ソフトの使用方法など

装置の使用方法

01. エアコンを 23℃設定で入れる。
02. SP-2-1(冷却水装置) (赤色丸)と S-2-A2 (装置本体部) のブレーカー (図 2 : 装置後部の壁面に設置) (黄色丸)が ON 状態であることを確認する。(常時 ON になっています)



図 2 配電盤の確認箇所

03. 冷却水循環装置の“MAIN BUREAKER” (赤色丸)を入れる。温度表示部(黄色丸)に温度が表示されるのを確認する。(図 3)



図 3 冷却水循環装置

04. 装置本体の電源レバーを OFF から ON へ回す。“OPERATE” ボタンが“点滅”から“点灯”に変わるのを確認する。



図4 装置本体の電源レバー

05. コンピュータの電源を入れ、ログイン画面で ID : Administrator、Pass:空白でログインする。
完全に立ち上がるのを待ってから次の操作を行う。デスクトップ上の“XG 操作” (ショートカット) をダブルクリックしてプログラムを立ち上げる。次に以下の手順でエージング (ウォーミングアップ) を行う。

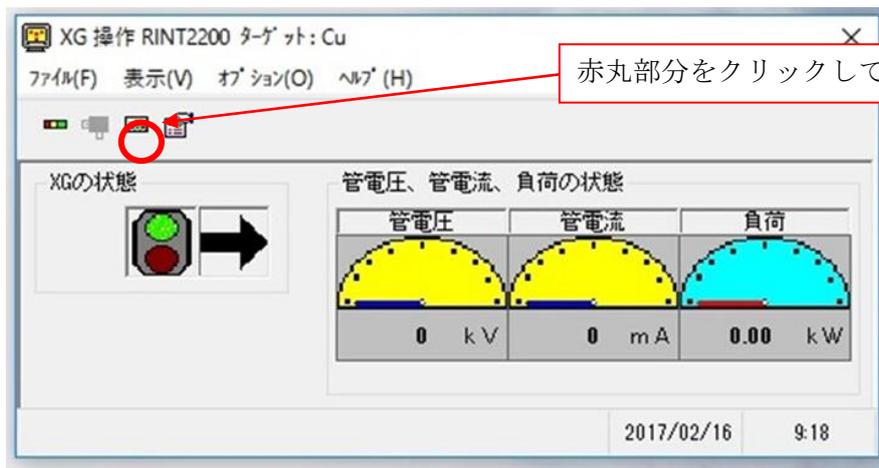


図5 XG 操作ウインドウ

X線制御欄の信号マーク (●) が「グリーン」であることを確認する。●のボタンを押してX線をONにする。管電圧：20 kV、管電流：2mAになっていることを確認したら、フライパンマークのアイコン (●) をクリックしてエージングを行う。エージングはX線発生装置のウォーミングアップの事で、およそ20分かけて40 kV-40mAまで管電流、電圧を上げていく。この間に試料の準備等をするとう良い。

◎前のユーザーから電源、X線をONのまま引継ぐ場合、エージングは不要。

06. デスクトップ上の “標準測定” (ショートカット)をダブルクリックしてプログラムを立ち上げる。



07. ウィンドウ内の “使用” の欄(赤色丸)が○であることを確認する。

“ファイル名” の箇所の “参照” (黄色丸)をクリックして、測定データの保存先を決め、ファイル名を指定する。測定データの保存先は “C:\DATA 保存先¥~研究室” を使用する。

“サンプル名” もメモ書きとして入力する。“位置初期化” にチェックをつける。

“XG 終了条件” は、

- ・この測定後も続けて次の測定する場合→ “現状維持”
- ・この測定後に部屋を退出する場合(1 時間以内)→ “エージングする” (X 線を最低出力にするという意味)
- ・この測定で終了もしくは、測定後、(1 時間以上の)退出をする場合は “X 線を停止する” を選ぶ。

“測定条件” (青色丸)に 1~100 までの数字を入力する。その後、入力欄をダブルクリックする。

08. 標準測定[右]ウィンドウが開く。ウィンドウ内の “使用” の欄が○であることを確認する。

- ・開始角度：5~159° の範囲で設定可能。
- ・終了角度：開始角度~159° の範囲で設定可能。 ※通常は 5~90° で十分な場合が多い。
- ・サンプリング幅：データを取り込む幅。シャープなピークがでる場合は小さく、ブロードなピークだけしか無い場合は大きめでよい。一般的には 0.01~0.02
- ・スキャンスピード：1 分間に何度測定するか。最大 100° /min。 20° /min 以下がメーカー推奨値。
- ・電圧：40kV(メーカー推奨値)、電流：40mA(メーカー推奨値)。

この出力より大きい出力で測定したい場合、管理者に要相談。(これ以下の出力の場合は相談不要。)

定性分析を行うための基本的な測定条件は以下の通りです。

●検出器 D/teX Ultra

●管球 $\text{CuK}\alpha$ ●出力 40kV・40mA

●スリット DS は開始角度により変更

(測定開始 $2\theta = 5^\circ$: 1/6、 10° : 1/4、 15° : 1/2 、 20° : 2/3)

※単結晶などの結晶性の著しく高い試料を測定する場合には、検出器の故障を防ぐために、低い出力で予備測定を行う。

- ・発散縦制限スリット：10mm（手動で 10mm のスリットを挿入済み、2mm、5mm に変更可能だが手動でスリットを挿入の必要有。）

挿入場所は次図の赤色丸。2mm、5mm のスリットはそれぞれ黄色丸と青色丸で示す。サンプルのサイズによって適宜変更。

●散乱スリット：高感度検出器（D/teX Ultra）使用の場合、常に“開放“に設定する。

●受光スリット：高感度検出器（D/teX Ultra）使用の場合、常に“開放“に設定する。

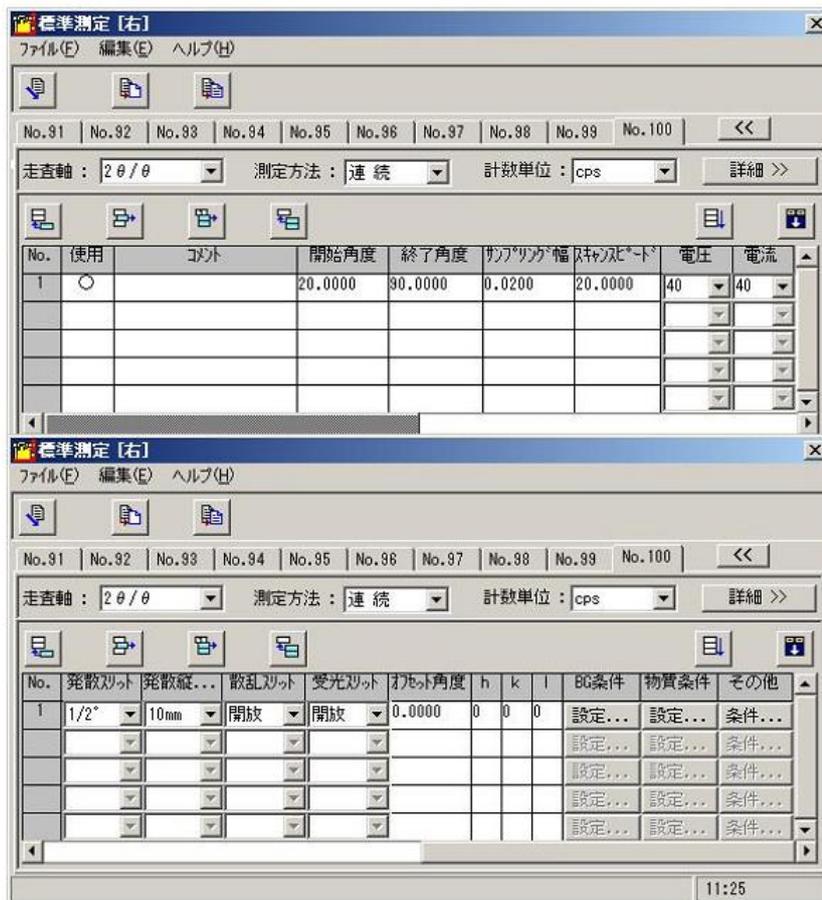


図 6 測定条件設定ウインドウ



図 7 発散縦制限スリット

09. 装置本体の扉を“DOOR LOCK”ボタンを押して、ピーピーと警告音が鳴る。その警告音を確認後、扉を開く。下図の赤色丸の箇所に試料をマウントしたホルダーを設置する。
 黄色丸のホルダーはアルミ製。青赤色丸のホルダーは深さ 0.2mm と 0.5mm の溝のあるガラス製。
 試料によって各自、適宜使い分ける。※ホルダーは、溝側を手前にして差し込む。また試料はホルダー上面の高さに合わせてマウントする。
 ※使用後は次の実験者のため、ホルダーは必ずアセトン洗浄すること。

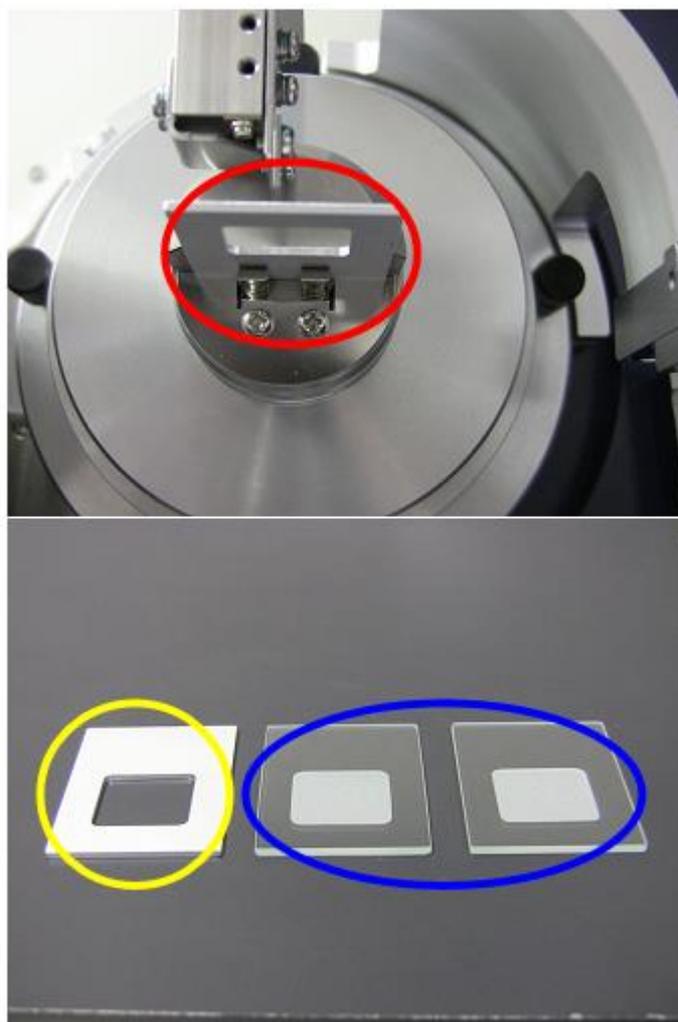


図8 試料のセットおよび試料ホルダー

10. $2\theta = 10^\circ$ 未満から測定を行う場合、下記の操作（☆）が必要。測定の最低値は $2\theta = 5^\circ$ です、これ以下は装置の故障の原因となるので厳禁。

10° 以上から測定を行う場合は、デフォルトではナイフエッジを取り外しており、次に述べる操作（☆）は不要。

☆ 10° 未満から測定を行う場合

低角の散乱が強いため下図の赤色丸のナイフエッジをサンプル表面の 1mm 上まで、黄色のネジを回して調整する。

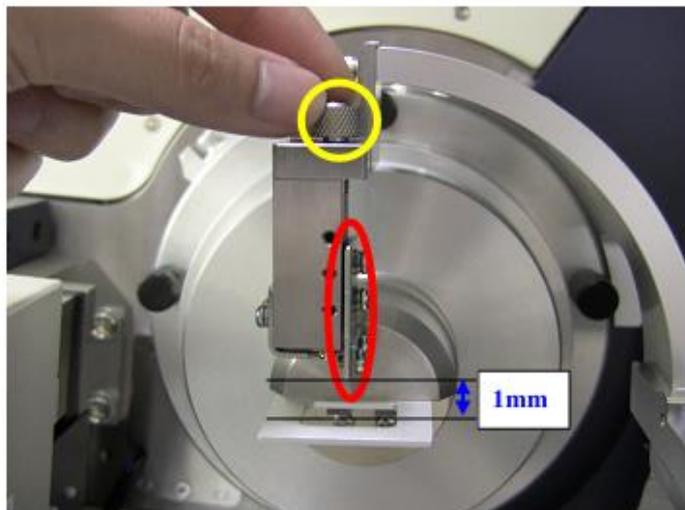


図9 ナイフエッジの使用方法

11. 標準測定[右]ウィンドウ内の“測定実行” (赤色丸)をクリックしてする。自動的に装置がゴニオメータの初期化が行われる。出力も設定出力に自動で調整される。(“右コンソール” ウィンドウが現れるが触らない) その後、発散縦制限スリットの確認メッセージも出るのもう一度、確認し“OK” ボタンを押す。
 ※ “OK” ボタンを押さないと測定されないので注意。また同様に散乱スリット及び受光スリットも確認メッセージも出るのもう一度、確認し“OK” ボタンを押す。



12. ソフトを用いたデータ解析法は以下に示す。デスクトップ上の “PDXL” (ショートカット)をダブルクリックしてログイン画面で ID : Administrator、Pass:空白でログインする。

“ファイル” → “測定データを読み込む” で測定データを選択して読み込む。

読み込んだ時点で、すべてのピークについて解析が自動で行われる。不必要もしくは誤ったピークサーチが行われている場合は、ウインドウ下部のピーク毎のチェックボックスにチェックを入れ、“ピークを削除” を押し、除外することができる。

次にウインドウ左部のフローバーの “自動検索” を押す。さらにウインドウ右部の “自動検索” を押す。自動検索ウインドウが現れるので、考えられるサブファイルを指定する。元素を指定する場合は、自動検索ウインドウの下部に元素フィルタータブがあるのでそれを押して、考えられる元素を指定する。最後に “実行” ボタンを押す。自動検索の進行状況がウインドウ下部に表示される。

自動検索終了後、ウインドウ右中部に “結晶相候補” が表示される。“結晶相候補” の1つを選択して、ウインドウ中部の “結晶相データビュー” タブを押すと、選択した “結晶相候補” の XRD データと実際の測定データを比較することができる。

・データ保存法

ウインドウ左部のフローバーの “レポートを作成” を押す。適当なテンプレートを選択し、出力ファイル名を指定し、“レポート作成” を押す。ワードにレポートが作成される。

測定データをアスキー形式で保存する場合は、デスクトップ上の “アスキー変換” (ショートカット)を用いて行う。

装置の停止

01. 試料を取り出す。

02. 測定で、“XG 終了条件” を “X 線を停止する” に設定して測定を行った場合、自動的に X 線が停止する。

“エージングする” もしくは “現状維持” に設定して測定を行った場合は以下の操作を行う。

デスクトップ上の “XG 操作” (ショートカット)をダブルクリックしてプログラムを立ち上げる。

XG 操作ウインドウ内の “X 線の OFF” のアイコンをクリックし X 線を切る。

(自動的に 3 分後に装置本体及び冷却水装置の電源が切れる)

03. すべてのプログラムを終了させて PC の電源を切る。

04. 装置本体の電源レバーを ON から OFF へ回す。

05. 冷却水装置の “MAIN BUREAKER” を切る。

06. エアコンを切り、使用記録簿を記入する。

エラーの対処方法（良く起るエラー2点についての対処方法）

自信が無い場合は管理者に連絡のこと。

◎測定がスタートしない

測定開始ボタンをクリックした後、測定が開始しないエラーが出る。

装置と制御 PC 間の通信エラーと考えられます。

起動後、最初の測定時に時々発生します。以下の手順で再起動することにより解消されます。

対処法

(1) X線を停止する。

①デスクトップの「XG 操作」アイコンをクリック。



②「エージング」ボタン（赤丸：フライパンマーク）をクリック。

③エージングが終了後、「X線 OFF」ボタン（青丸：放射線マーク）をクリック。

およそ3分後に冷却水循環装置と本体の電源が自動的にOFFになる。

上記の操作はX線発生時（管電圧、電流：40 kV ,40mA）から一気に停止するとX線管球へ負担がかかるため必ず行ってください。

(2) 全てのプログラムを終了してPCの電源をOFFにする。

(3) 本体の電源をOFFにする。

(4) 所定の手順で再度装置を起動させる。

◎扉が閉まらない

原因：扉を開けた状態で右側の扉のロックが「閉」の状態になっている。

対処：マイナスドライバーでロックを下げる。



扉が閉まらない場合は上図の赤丸の部分を見てください。



扉が閉まらない状態



扉が閉まる状態

ラッチ部分をマイナスドライバーでゆっくりと引き出して右図のようにしてください。

◎測定データの低角度側が左上がりになる

検出器の特性上、散乱線の影響で低角度側のスペクトルが左上がりになる場合があります。

$2\theta = 10^\circ$ 以上からの測定を開始する際にも (p.6、10 項) のナイフエッジを取付ける事により回避できます。