

炭素材料の格子定数および結晶子の大きさ測定法（改正案） 04/07/08

1. 試料

供試炭素材料から適量を採取し、メノウ乳鉢で全量が150メッシュ標準ふるい(100 μ m)を通過するように粉碎し試料とする。

【この手法が適応される炭素材料は、少なくとも以下に述べるX線粉末回折測定法において明確な002回折パターンが得られることとする。】

2. 標準シリコン

平均粒径が80 μ m(200メッシュふるい)以下の市販されている高純度シリコン粉末を使用すること。さらに、シリコン粉末表面の酸化やデバイ・ウォーラー効果による回折ピークのブロードニングを避けるため、400メッシュふるいによって粒径が20 μ m以下の微粉を除くこと。

さらに結晶性の評価として、炭素試料と混合して測定したときのシリコン311,331,および422回折プロファイルがCu K₁、Cu K₂回折線に分離されており、しかもシリコンの111回折ピークの半値幅が0.2degree以下であることが使用の必須条件である。

3. X線回折測定用試料

試料に対して10あるいは20mass%¹⁾標準シリコンを採取、混合し、X線回折測定用試料とする。炭素試料と標準シリコンとの混合が充分均一であることが必要であって、そのためには試料板に充填する前にメノウ乳鉢中で充分混合することが必須である。

測定用試料はX線回折装置付属の試料窓の大きさが15~18x20mm、深さ0.2mmの試料板(ガラスホルダー)にできるだけ均一に薄く、高密度に充填する。

4. 回折線図形の測定

X線はCu K₁線を用い、Cu K₂線はニッケルフィルターまたは黒鉛結晶カウンターモノクロメータによって除く。X線源への印加電圧および電流は30~50kVおよび30mA以上とする。炭素の002,004,006,110および112回折線図形をX線回折計を用いて測定する。各回折線図形の測定の際のX線回折計のスリット系の標準的条件を表1に示す。

表1 標準的スリット条件

炭素の回折線hk?		002	004	110,112,006
スリット系	Divergence slit	1/2°	1°	2°
	Receiving slit	0.15 mm	0.15 mm	0.15 mm
	Scattering slit	1/2°	1°	2°

回折線プロファイルは、計数管の走査速度を1/4 degree/minとした連続走査法、あるいは0.02 degree以下のサンプリング間隔で2秒以上²⁾の積算時間でのステップスキャン法(F T法)によって測定する。ステップスキャン法の場合、精度高く測定する場合には積算時間をより長くすることが推奨される。

炭素の各回折線の標準として用いる標準シリコンの回折線の指数hk?および回折角 2θ を表2に示す。その一組の回折線図形は必ず連続して、記録・測定しなければならない。

5. 回折線図形の補正

炭素の各回折線図形についてはローレンツ(L) 偏光因子(P)、吸収因子(A)および炭素の原子散乱因子(f_c)に関する補正を行う必要がある³⁾。

¹⁾ 標準シリコン混合量は試料の黒鉛化の程度によって適宜変えることが望ましい。また、炭素の回折線強度と標準シリコンの回折強度がほぼ同程度にすることが好ましい。

²⁾ 18kWの回転対陰極タイプの場合は、積算時間は1秒以上で良い。積算時間が短くても回折強度が強いときは、管電流値を低下させる。

³⁾ 観測された002回折線図形の半値幅が0.5degree以下の場合はこの補正を省略してもよい。

表2 標準シリコンの回折角

炭 素		標準シリコン	
hk?	$2\theta_c$ (°)	hk?	$2\theta_{si}$ (°)
002	25.9 ~ 26.6	111	1 28.442
			m 28.466
004	53.2 ~ 54.7	311	1 56.122
			m 56.172
110	77.6 付近	331	1 76.375
			m 76.450
112 および 006	83.6 および 87 付近	422	1 88.029
			m 88.120

ローレンツ(L) 偏光因子(P)

$$L = \frac{1}{\sin^2 q \cdot \cos q} \quad (1)$$

$$P = \frac{1 + \cos^2 2q \cdot \cos^2 2q'}{1 + \cos^2 2q'} \quad (2)$$

ここで、 q はゴニオメータの角度である。 q' は単色化の手法によって異なる。 q' はカウンターモノクロメータを使用したときのモノクロメータ結晶の回折角であり、黒鉛モノクロメータを用いた場合は $q' = 13.28^\circ$ である。カウンターモノクロメータを使わないとき (Ni フィルター使用のとき) は $q' = 0^\circ$ である。

吸収因子(A)

$$A = \left(1 - \frac{\sin(2q)}{2mb_r}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-2m't}{\sin q}\right)\right) + \frac{2t \cos q}{b_r} \exp\left(\frac{-2m't}{\sin q}\right) \quad (3)$$

ここで、 μ' は試料の見かけの線吸収係数であり、シリコン添加量が 10 mass% のとき $\mu' = 10$ 、および 20 mass% のとき $\mu' = 16$ を代入する。 t はサンプルホルダーにおける試料深さ 0.2mm である。 b_r は試料面における X 線の照射幅であり、次式で与えられる。

$$b_r = R \sin \beta \quad (4)$$

ここで、 R は、それぞれ発散スリット(DS)幅、ゴニオメータ半径 (185 mm) である。

原子散乱因子(f_c)

$$f_c = 2.26069 \exp(-22.6907 s^2) + 1.56165 \exp(-0.656665 s^2) + 1.05075 \exp(-9.75618 s^2) + 0.839259 \exp(-55.5949 s^2) + 0.286977 \quad (5)$$

ここで、 $s = \sin q / \lambda$ である。

補正については、補正因子 $FCT = L \cdot P \cdot A \cdot f_c^2$ を各測定角度について事前に計算した補正因子で各回折線強度を割る方法またはその近似式(6)で与えられる補正因子 FCT で回折線強度を割る方法が利用できる。002 回折線図形に対する補正因子および近似式(6)の係数を表 3 および 4、004 回折線図形に対するそれらを表 5 および 6、そして 110 および 112 回折線に対するそれらを表 7 および 8 に示す⁴⁾。

$$FCT = C_1 + C_2 \cdot (2q) + C_3 \cdot (2q)^2 + C_4 \cdot (2q)^3 + C_5 \cdot (2q)^4 \quad (6)$$

このようにして得られた回折線図形について、以下の 6 . の作業を行う

⁴⁾ 110、112 および 006 回折線については、強度補正の格子定数および結晶子の大きさへの影響は少なく、省略することができる。ただし、回折線図形の対称性を議論する場合および結晶子の大きさをより正確に求めたい場合などには、この補正が必要である。

表 3 002 回折線図形の補正因子 (スリット系 :1/2°-0.15mm-1/2°)

2θ	Si 10%		Si 20%		2θ	Si 10%		Si 20%	
	Ni フィルター	モノクロメータ	Ni フィルター	モノクロメータ		Ni フィルター	モノクロメータ	Ni フィルター	モノクロメータ
20.0	3.52	3.49	3.52	3.49	26.0	1.60	1.60	1.60	1.60
20.2	3.43	3.40	3.42	3.39	26.2	1.57	1.56	1.56	1.56
20.4	3.33	3.30	3.32	3.30	26.4	1.53	1.52	1.53	1.52
20.6	3.24	3.21	3.23	3.21	26.6	1.49	1.49	1.49	1.49
20.8	3.15	3.13	3.15	3.12	26.8	1.46	1.45	1.45	1.45
21.0	3.07	3.04	3.06	3.04	27.0	1.42	1.42	1.42	1.42
21.2	2.98	2.96	2.98	2.95	27.2	1.39	1.38	1.39	1.38
21.4	2.90	2.88	2.90	2.88	27.4	1.35	1.35	1.35	1.35
21.6	2.83	2.80	2.82	2.80	27.6	1.32	1.32	1.32	1.32
21.8	2.75	2.73	2.75	2.73	27.8	1.29	1.29	1.29	1.29
22.0	2.68	2.66	2.67	2.65	28.0	1.26	1.26	1.26	1.26
22.2	2.61	2.59	2.60	2.58	28.2	1.23	1.23	1.23	1.23
22.4	2.54	2.52	2.53	2.52	28.4	1.20	1.20	1.20	1.20
22.6	2.47	2.46	2.47	2.45	28.6	1.18	1.17	1.17	1.17
22.8	2.41	2.39	2.40	2.39	28.8	1.15	1.15	1.15	1.15
23.0	2.35	2.33	2.34	2.33	29.0	1.12	1.12	1.12	1.12
23.2	2.29	2.27	2.28	2.27	29.2	1.10	1.10	1.10	1.10
23.4	2.23	2.21	2.22	2.21	29.4	1.07	1.07	1.07	1.07
23.6	2.17	2.16	2.17	2.15	29.6	1.05	1.05	1.05	1.05
23.8	2.11	2.10	2.11	2.10	29.8	1.02	1.02	1.02	1.02
24.0	2.06	2.05	2.06	2.05	30.0	1	1	1	1
24.2	2.01	2.00	2.01	2.00	30.2	0.98	0.98	0.98	0.98
24.4	1.96	1.95	1.96	1.95	30.4	0.96	0.96	0.96	0.96
24.6	1.91	1.90	1.91	1.90	30.6	0.93	0.93	0.93	0.93
24.8	1.86	1.85	1.86	1.85	30.8	0.91	0.91	0.91	0.91
25.0	1.82	1.81	1.81	1.81	31.0	0.89	0.89	0.89	0.89
25.2	1.77	1.76	1.77	1.76	31.2	0.87	0.87	0.87	0.87
25.4	1.73	1.72	1.73	1.72	31.4	0.85	0.86	0.85	0.86
25.6	1.69	1.68	1.68	1.68	31.6	0.84	0.84	0.84	0.84
25.8	1.64	1.64	1.64	1.64	31.8	0.82	0.82	0.82	0.82
					32.0	0.80	0.80	0.80	0.80

表 4 002 回折線に対する(6)式の係数 C_i (スリット系 :1/2°-0.15mm-1/2°)

	Si 10%		Si20%	
	Ni フィルター使用時	モノクロメータ使用時	Ni フィルター使用時	モノクロメータ使用時
C_1	49.685004	48.946431	49.484622	48.748923
C_2	-5.5115289	-5.4253726	-5.4871704	-5.4013802
C_3	2.4582945×10^{-1}	2.4192155×10^{-1}	2.4468839×10^{-1}	2.4079817×10^{-1}
C_4	$-5.1023579 \times 10^{-3}$	$-5.0208087 \times 10^{-3}$	$-5.0779991 \times 10^{-3}$	$-4.9968337 \times 10^{-3}$
C_5	4.0959824×10^{-5}	4.0304482×10^{-5}	4.0760928×10^{-5}	4.0108747×10^{-5}

注意：係数の桁数は、厳守すること

表5 004 回折線図形の補正因子 (スリット系 :1°-0.15mm-1°)

2θ	Si 10%		Si 20%		2θ	Si 10%		Si 20%	
	Ni フィルター	モノクロメータ	Ni フィルター	モノクロメータ		Ni フィルター	モノクロメータ	Ni フィルター	モノクロメータ
50.0	1.67	1.65	1.67	1.65	56.0	1.07	1.07	1.07	1.07
50.2	1.65	1.62	1.64	1.62	56.2	1.06	1.05	1.06	1.05
50.4	1.62	1.60	1.62	1.60	56.4	1.04	1.04	1.04	1.04
50.6	1.59	1.58	1.59	1.57	56.6	1.03	1.03	1.03	1.03
50.8	1.57	1.55	1.57	1.55	56.8	1.01	1.01	1.01	1.01
51.0	1.55	1.53	1.55	1.53	57.0	1	1	1	1
51.2	1.52	1.51	1.52	1.50	57.2	0.99	0.99	0.99	0.99
51.4	1.50	1.48	1.50	1.48	57.4	0.97	0.97	0.97	0.97
51.6	1.48	1.46	1.48	1.46	57.6	0.96	0.96	0.96	0.96
51.8	1.45	1.44	1.45	1.44	57.8	0.95	0.95	0.95	0.95
52.0	1.43	1.42	1.43	1.42	58.0	0.94	0.94	0.94	0.94
52.2	1.41	1.40	1.41	1.40	58.2	0.92	0.92	0.92	0.93
52.4	1.39	1.38	1.39	1.38	58.4	0.91	0.91	0.91	0.91
52.6	1.37	1.36	1.37	1.36	58.6	0.90	0.90	0.90	0.90
52.8	1.35	1.34	1.35	1.34	58.8	0.89	0.89	0.89	0.89
53.0	1.33	1.32	1.33	1.32	59.0	0.88	0.88	0.88	0.88
53.2	1.31	1.30	1.31	1.30	59.2	0.86	0.87	0.86	0.87
53.4	1.29	1.28	1.29	1.28	59.4	0.85	0.86	0.85	0.86
53.6	1.27	1.26	1.27	1.26	59.6	0.84	0.85	0.84	0.85
53.8	1.25	1.24	1.25	1.24	59.8	0.83	0.84	0.83	0.84
54.0	1.23	1.23	1.23	1.23	60.0	0.82	0.83	0.82	0.83
54.2	1.22	1.21	1.22	1.21	60.2	0.81	0.82	0.81	0.82
54.4	1.20	1.19	1.20	1.19	60.4	0.80	0.81	0.80	0.81
54.6	1.18	1.18	1.18	1.18	60.6	0.79	0.80	0.79	0.80
54.8	1.17	1.16	1.17	1.16	60.8	0.78	0.79	0.78	0.79
55.0	1.15	1.14	1.15	1.14	61.0	0.77	0.78	0.77	0.78
55.2	1.13	1.13	1.13	1.13	61.2	0.76	0.77	0.76	0.77
55.4	1.12	1.11	1.12	1.11	61.4	0.75	0.76	0.75	0.76
55.6	1.10	1.10	1.10	1.10	61.6	0.74	0.75	0.74	0.75
55.8	1.09	1.08	1.09	1.08	61.8	0.73	0.74	0.73	0.74
					62.0	0.73	0.73	0.73	0.73

表6 004 回折線に対する(6)式の係数 C_i (スリット系 :1°-0.15mm-1°)

	Si 10%		Si20%	
	Ni フィルター使用時	モノクロメータ使用時	Ni フィルター使用時	モノクロメータ使用時
C_1	72.439651	68.973946	72.263707	68.805429
C_2	-4.1085535	-3.9023507	-4.0978341	-3.8921019
C_3	9.0951562×10^{-2}	8.6269091×10^{-2}	9.0702845×10^{-2}	8.6031594×10^{-2}
C_4	$-9.1973524 \times 10^{-4}$	$-8.7159290 \times 10^{-4}$	$-9.1713173 \times 10^{-4}$	$-8.6910890 \times 10^{-4}$
C_5	3.5595705×10^{-6}	3.3710395×10^{-6}	3.5492318×10^{-6}	3.3611820×10^{-6}

注意：係数の桁数は、厳守すること

表7 110、112回折線図形の補正因子(スリット系 2°-0.15mm-2°)

2θ	Si 10%		Si 20%		2θ	Si 10%		Si 20%	
	Ni フィルター	モノクロメータ	Ni フィルター	モノクロメータ		Ni フィルター	モノクロメータ	Ni フィルター	モノクロメータ
75.0	1.40	1.39	1.40	1.38	82.0	1.09	1.09	1.09	1.09
75.2	1.39	1.38	1.39	1.37	82.2	1.08	1.08	1.08	1.08
75.4	1.38	1.36	1.38	1.36	82.4	1.08	1.07	1.08	1.07
75.6	1.37	1.35	1.37	1.35	82.6	1.07	1.07	1.07	1.07
75.8	1.36	1.34	1.36	1.34	82.8	1.06	1.06	1.06	1.06
76.0	1.35	1.33	1.34	1.33	83.0	1.06	1.06	1.06	1.06
76.2	1.34	1.32	1.33	1.32	83.2	1.05	1.05	1.05	1.05
76.4	1.33	1.31	1.32	1.31	83.4	1.05	1.04	1.05	1.04
76.6	1.31	1.30	1.31	1.30	83.6	1.04	1.04	1.04	1.04
76.8	1.30	1.29	1.30	1.29	83.8	1.03	1.03	1.03	1.03
77.0	1.29	1.28	1.29	1.28	84.0	1.03	1.03	1.03	1.03
77.2	1.29	1.27	1.28	1.27	84.2	1.02	1.02	1.02	1.02
77.4	1.28	1.27	1.27	1.26	84.4	1.02	1.02	1.02	1.02
77.6	1.27	1.26	1.26	1.26	84.6	1.01	1.01	1.01	1.01
77.8	1.26	1.25	1.26	1.25	84.8	1.01	1.01	1.01	1.01
78.0	1.25	1.24	1.25	1.24	85.0	1	1	1	1
78.2	1.24	1.23	1.24	1.23	85.2	0.99	0.99	0.99	0.99
78.4	1.23	1.22	1.23	1.22	85.4	0.99	0.99	0.99	0.99
78.6	1.22	1.21	1.22	1.21	85.6	0.98	0.98	0.98	0.98
78.8	1.21	1.20	1.21	1.20	85.8	0.98	0.98	0.98	0.98
79.0	1.20	1.20	1.20	1.20	86.0	0.97	0.97	0.97	0.98
79.2	1.20	1.19	1.19	1.19	86.2	0.97	0.97	0.97	0.97
79.4	1.19	1.18	1.19	1.18	86.4	0.96	0.97	0.96	0.97
79.6	1.18	1.17	1.18	1.17	86.6	0.96	0.96	0.96	0.96
79.8	1.17	1.17	1.17	1.16	86.8	0.96	0.96	0.96	0.96
80.0	1.16	1.16	1.16	1.16	87.0	0.95	0.95	0.95	0.95
80.2	1.15	1.15	1.15	1.15	87.2	0.95	0.95	0.95	0.95
80.4	1.15	1.14	1.15	1.14	87.4	0.94	0.94	0.94	0.94
80.6	1.14	1.14	1.14	1.13	87.6	0.94	0.94	0.94	0.94
80.8	1.13	1.13	1.13	1.13	87.8	0.93	0.93	0.93	0.93
81.0	1.12	1.12	1.12	1.12	88.0	0.93	0.93	0.93	0.93
81.2	1.12	1.11	1.12	1.11	88.2	0.93	0.93	0.93	0.93
81.4	1.11	1.11	1.11	1.11	88.4	0.92	0.92	0.92	0.92
81.6	1.10	1.10	1.10	1.10	88.6	0.92	0.92	0.92	0.92
81.8	1.10	1.09	1.10	1.09	88.8	0.91	0.91	0.91	0.91
					89.0	0.91	0.91	0.91	0.91

表8 110、112回折線に対する(6)式の係数 C_i(スリット系 2°-0.15mm-2°)

	Si 10%		Si20%	
	Ni フィルター使用時	モノクロメータ使用時	Ni フィルター使用時	モノクロメータ使用時
C ₁	61.817784	57.233501	61.608241	57.039467
C ₂	-2.4387954	-2.2491108	-2.4304493	-2.2414119
C ₃	3.7563103×10 ⁻²	3.4581242×10 ⁻²	3.7435223×10 ⁻²	3.4463408×10 ⁻²
C ₄	-2.6363368×10 ⁻⁴	-2.4245787×10 ⁻⁴	-2.6274529×10 ⁻⁴	-2.4163817×10 ⁻⁴
C ₅	7.0862065×10 ⁻⁷	6.5115863×10 ⁻⁷	7.0629271×10 ⁻⁷	6.4900494×10 ⁻⁷

注意：係数の桁数は、厳守すること

6. 回折ピークの解析

強度補正した回折線図形から以下の手順で回折角 2θ を測定し、格子定数を決定する。

6.1. ベースラインの決定

ベースラインは、002回折線の場合は $2\theta = 29^\circ$ 、004回折線の場合は 57° 、110回折線の場合は 75° 、112回折線の場合は 89° を基準とする(図1参照)。

プロファイルフィッティング処理では、解析精度を上げるために、回折線図形を必要に応じて Savitsky-Golay 法などで平滑化した後にベースラインの決定を行うことが望ましい。さらに、解析精度の向上のため、測定角度範囲においてベースラインの基点となる複数個の点を任意に選択し、互いに隣接する2点間を3次スプライン関数で補間してベースラインを決定しても良い。

6.2. 格子定数の決定

ベースラインから図形の高さ $2/3$ の位置でベースラインに平行線を引き、その図形によって区切られる中点を回折角度とする(図2参照)。

なお、炭素および標準シリコンの各回折線図形では、図2中に示した如く K_1 ・ K_2 回折線の分離がみられる場合がある。記録紙上の場合、 K_1 ・ K_2 回折線の分離が非常に明瞭な場合は、 K_1 ピークの先端から高角度側のすそへ想定線を引き、回折角を求めてもよい(図2-C参照)。

プロファイルフィッティング処理では適当なフィッティング関数(例えば、Voigt 関数、Pseudo-Voigt 関数、Pearson VII 関数など)でピーク頂点を決定し、フィッティング関数の変数値より高さ $2/3$ の位置でその図形によって区切られる中点、すなわち回折角度を求めてもよい(図3参照)。その際のプロファイルフィッティングの信頼性は次式の R-因子により評価する。

$$R = \frac{\sum_{2\theta} |I(2\theta) - P_r(2\theta)|}{\sum_{2\theta} I(2\theta)} \times 100 \quad (7)$$

ここで、 $I(2\theta)$ および $P_r(2\theta)$ は、それぞれ実測プロファイルおよびフィッティングプロファイルを表す。R-因子の値はできるだけ小さい値で、1.0以下になることが望ましい。

プロファイルフィッティング処理では、基本的に K_1 ・ K_2 線2つのピークにてフィッティング処理を行う

決定された炭素と標準シリコンについての回折角度の間隔 $\Delta 2\theta_{Si-C}$ (角度単位)を求める。表2において記した標準シリコンの回折角 $2\theta_{Si}$ から下式によって正しい回折角 $2\theta_C$ を求める⁵⁾。回折角 2θ の有効数字は、小数点以下3桁とする。

$$\begin{array}{ll} 002, 004, 006 \text{ および } 112 \text{ 回折線の場合} & 2\theta_{Si} - \Delta 2\theta_{Si-C} = 2\theta_C \\ 110 \text{ 回折線の場合} & 2\theta_{Si} + \Delta 2\theta_{Si-C} = 2\theta_C \end{array} \quad (8)$$

炭素について測定された $2\theta_C$ を用いて Bragg の式(9式)から面間隔 d_{002} 、 d_{004} 、 d_{110} 、 d_{112} および d_{006} を計算する。

$$d = \frac{a_0}{2 \sin \theta_C} \quad (9)$$

ここで計算に使用する Cu K α 線の波長 λ は、炭素の回折線の K_1 ・ K_2 回折線の分離が非常に明瞭な場合： $\lambda = 0.154059292 \text{ nm}$ ⁶⁾、分離が不明確な場合： $\lambda = 0.154186661 \text{ nm}$ を代入する。

さらにこれらの面間隔を格子定数 a_0 および c_0 に換算する。

$$c_0(002) = 2d_{002}, \quad c_0(004) = 4d_{004}, \quad c_0(006) = 6d_{006}, \quad a_0 = 2d_{110} \quad (10)$$

⁵⁾ シリコンの111回折線は K_1 ・ K_2 回折線が分離することはほとんど無いので、回折角度は表2の K_m の値を用いる。一方、他の311、331および422回折線の場合は、図2にも示したように K_1 ・ K_2 回折線が分離する。したがって、 K_1 の回折角を $2\theta_{Si}$ の値とする。シリコンの311、331および422回折線において、 K_1 ・ K_2 回折線の分離が不明確なときは計算誤差が大きい。

⁶⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. C, International Union of Crystallography, 1999

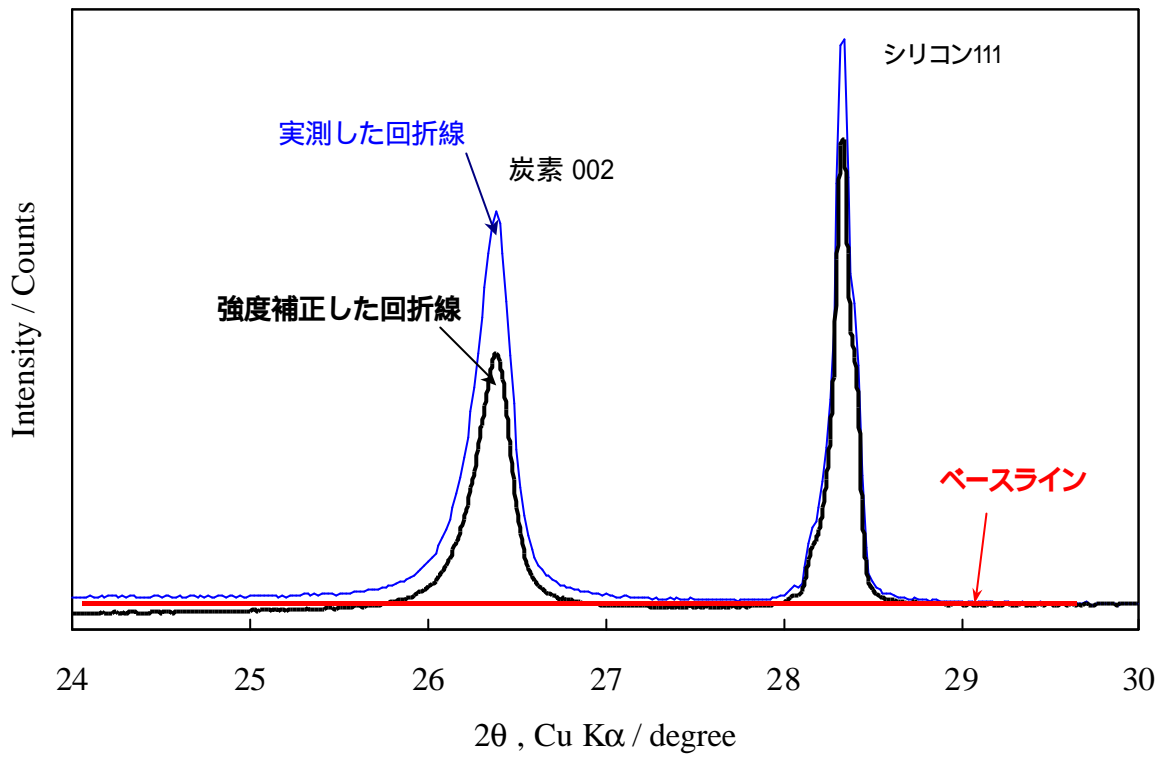


図 1-A 002 回折線の強度補正およびベースライン決定例

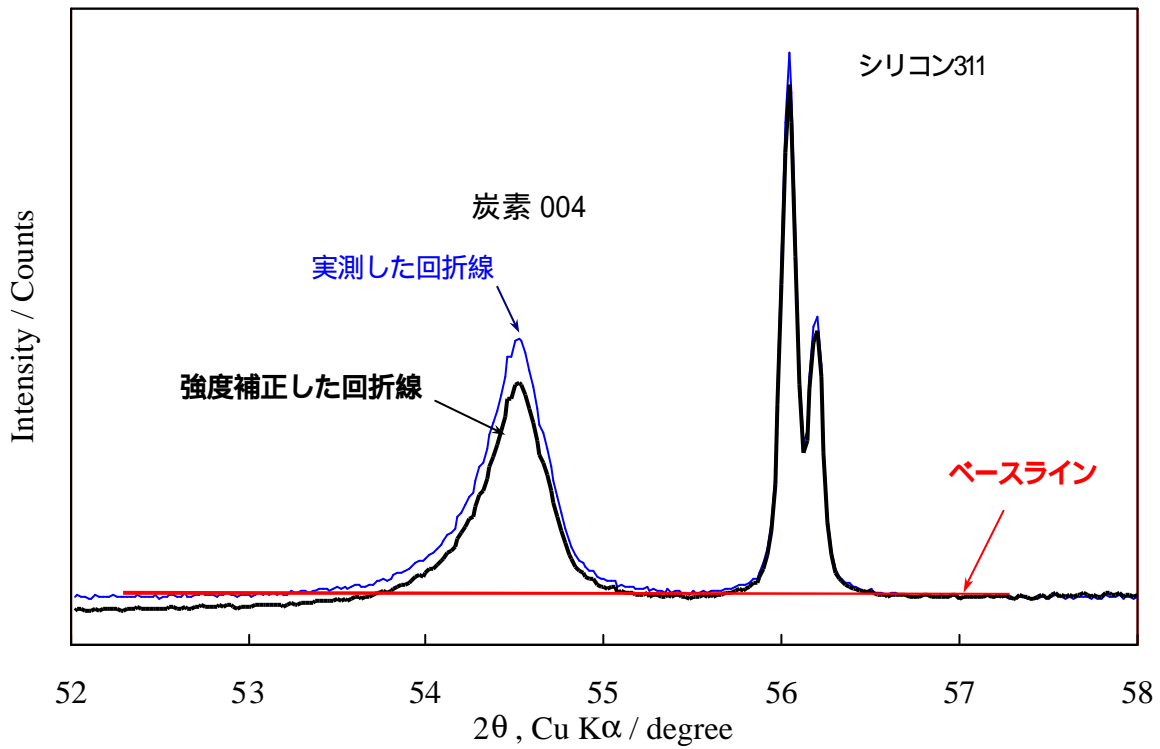


図 1-B 004 回折線の強度補正およびベースライン決定例

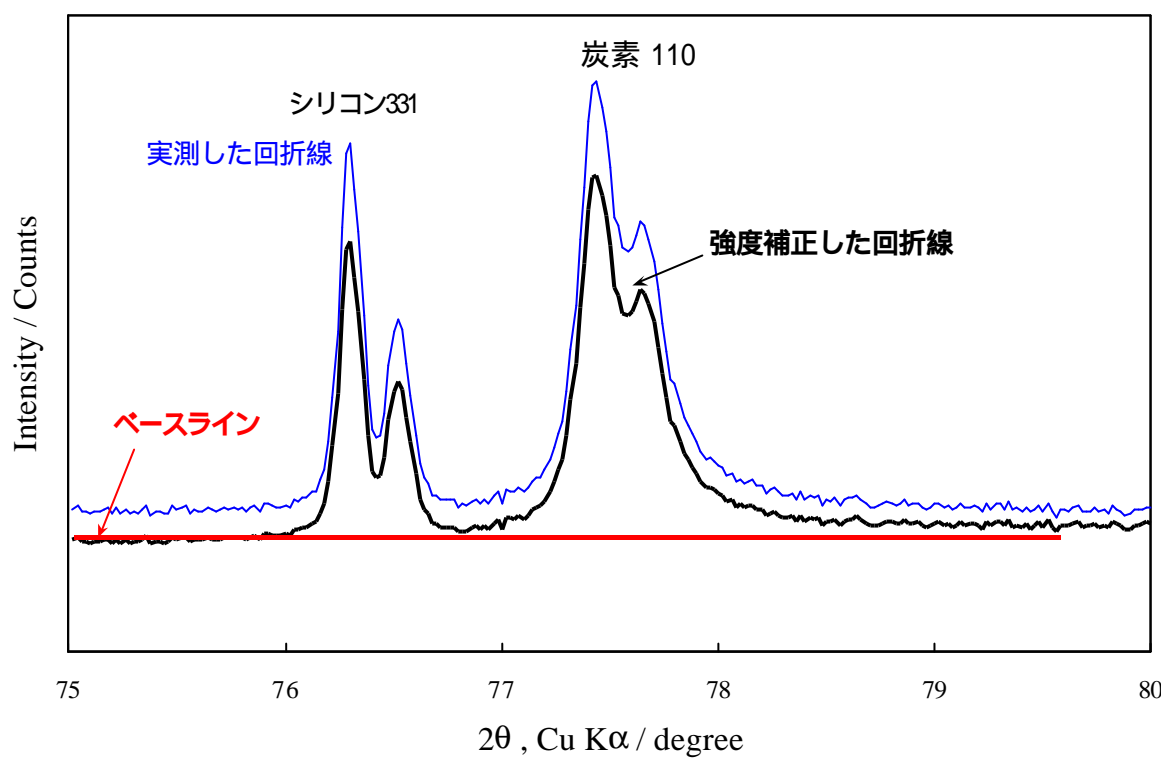


図 1-C 110 回折線の強度補正およびベースライン決定例

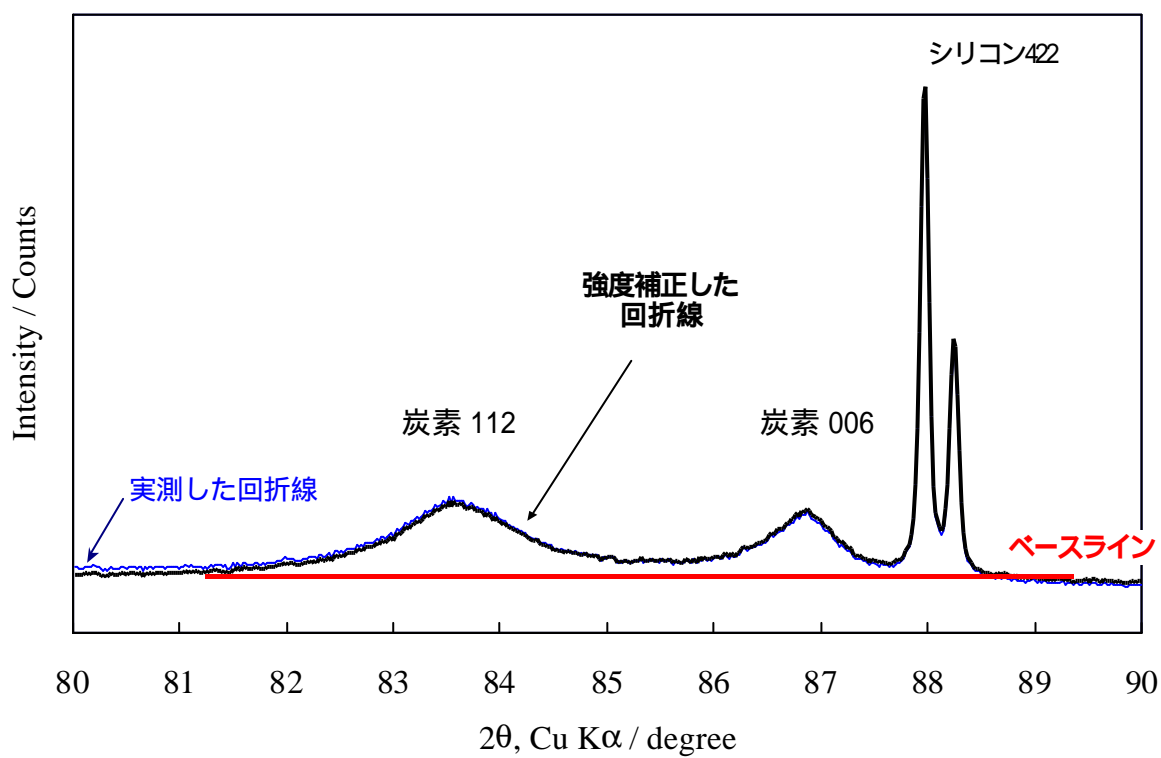


図 1-D 112 回折線の強度補正およびベースライン決定例

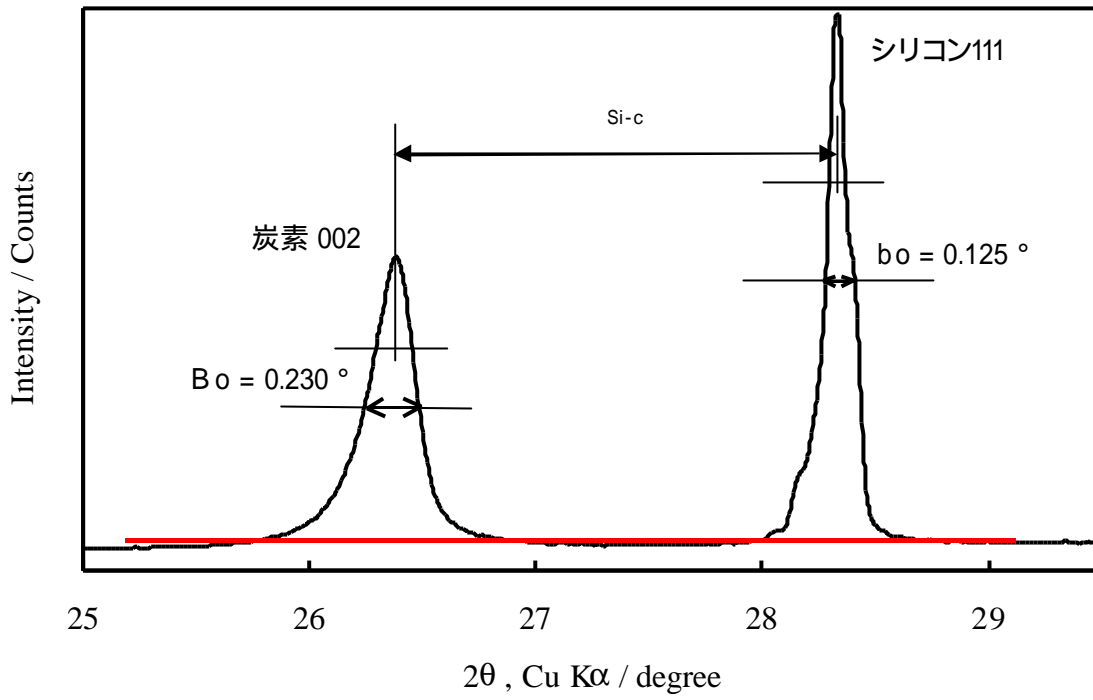


図 2-A 002 回折線の場合の作図例

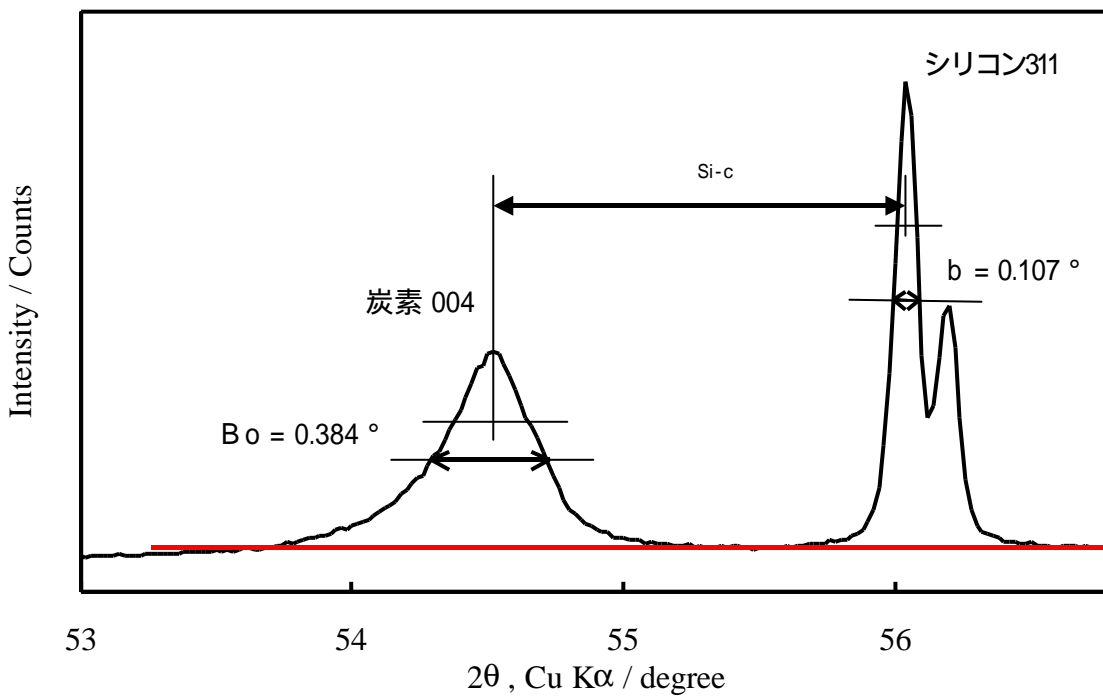


図 2-B 004 回折線の場合の作図例

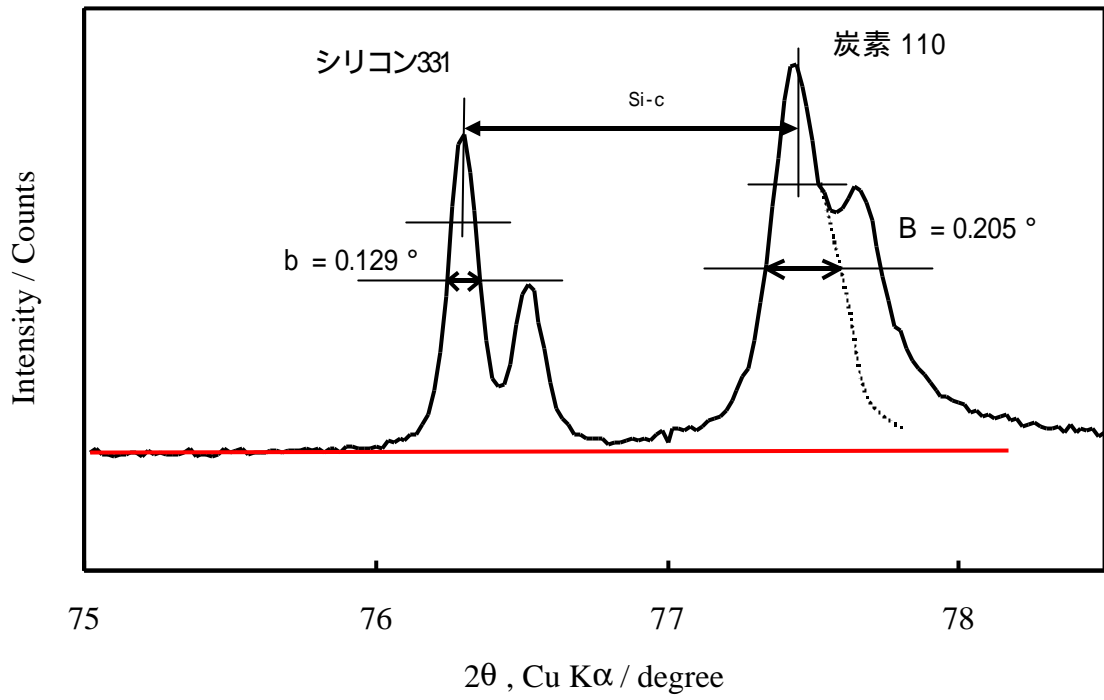


図 2-C 110回折線の場合の作図例

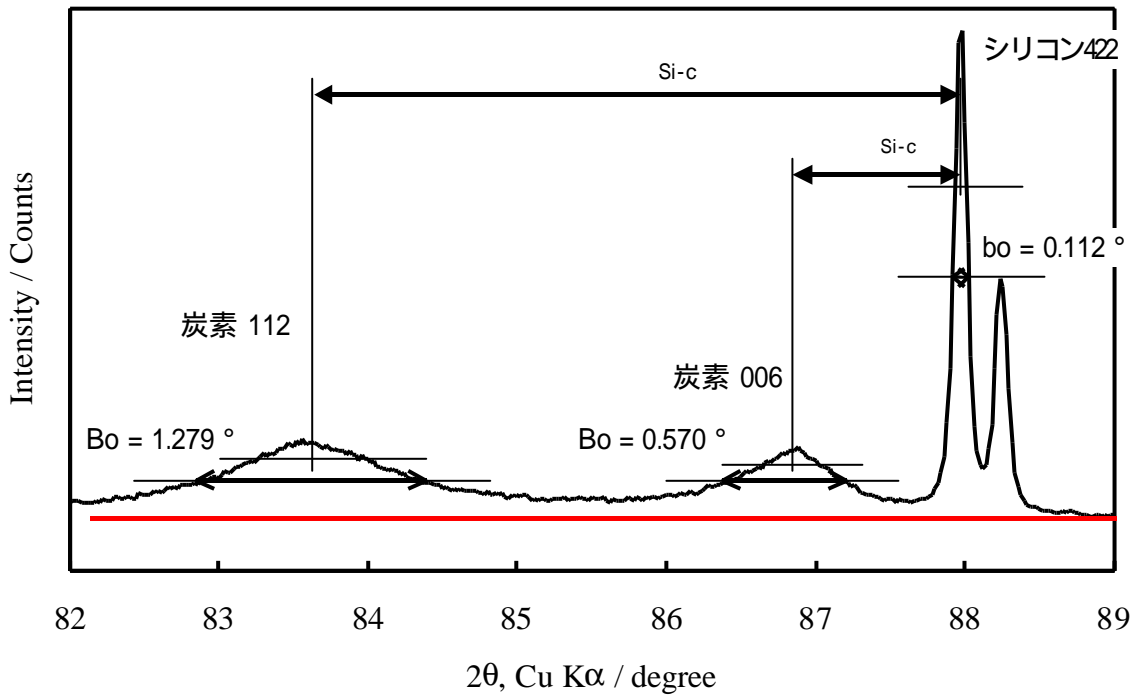


図 2-D 112回折線の場合の作図例

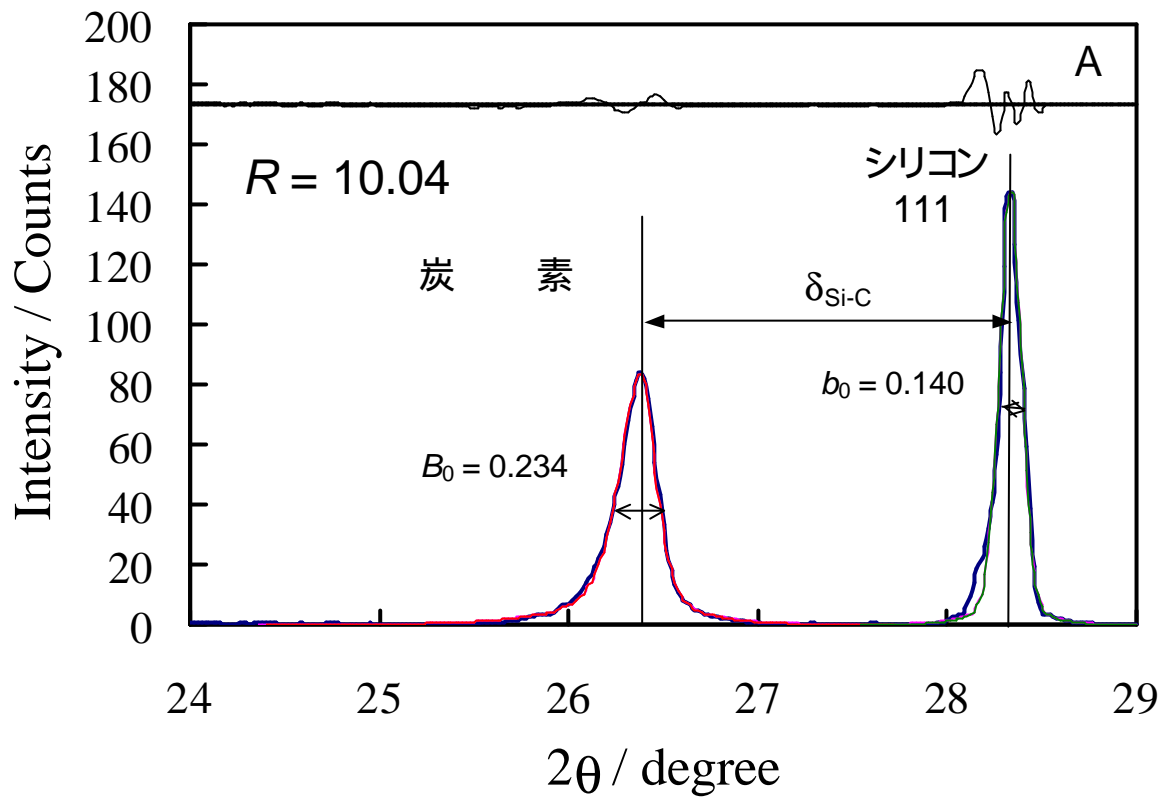


図 3-A プロファイルフィッティング処理による 002 回折線の場合の作図例

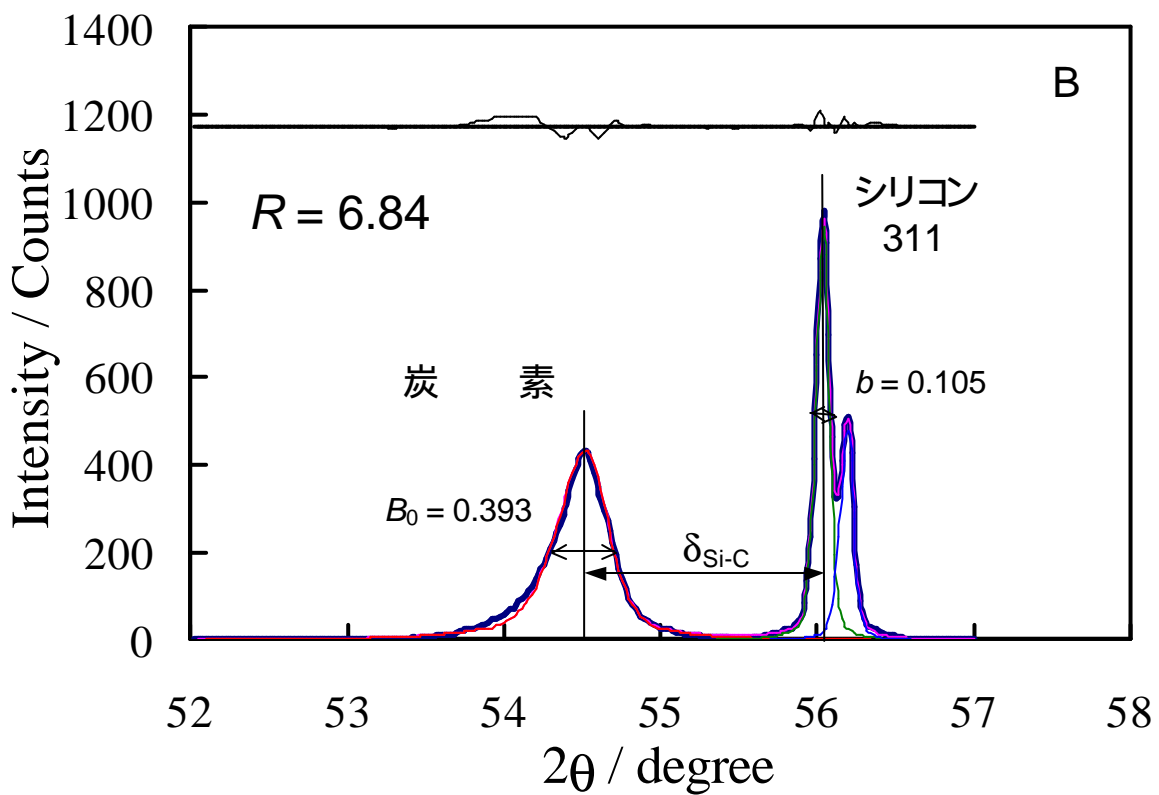


図 3-B プロファイルフィッティング処理による 004 回折線の場合の作図例

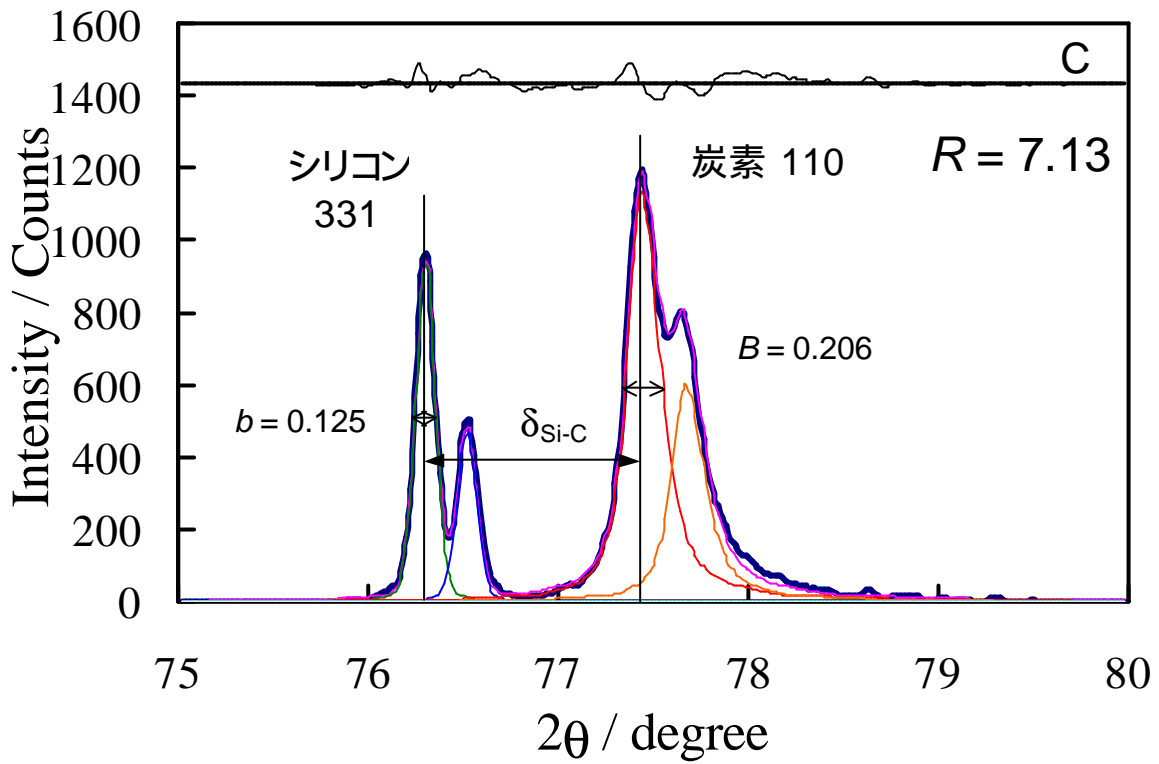


図 3-C プロファイルフィッティング処理による 110 回折線の場合の作図例

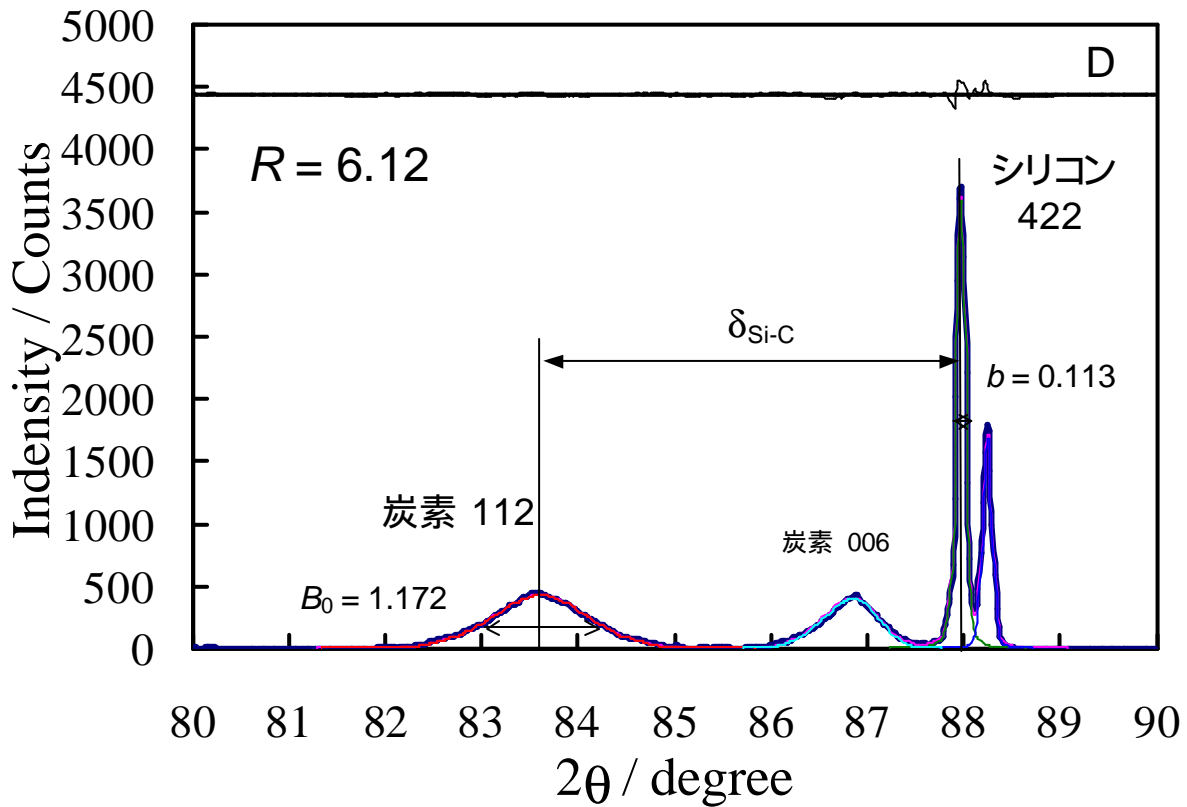


図 3-D プロファイルフィッティング処理による 112 回折線の場合の作図例

6.3. 結晶子の大きさの決定⁷⁾

強度補正した回折線図形からその半価巾を測定し、結晶子の大きさを決定する。図2にて示したように、ベースラインから図形の高さ1/2の位置で図形の幅、すなわち半価幅、を角度単位 (degree) で測定する。

このとき、標準シリコンの111半価幅が0.2degree以下であることが必須条件である。さらに、シリコンの311, 331および422回折プロファイルがCu K₁, Cu K₂回折線に分離されていない。

標準シリコン111回折線および炭素の各回折線のK₁・K₂回折線が分離していない場合、K₁・K₂二重線の補正をRachinger [1]の方法によって行う必要がある。

炭素についての観測半価巾をB₀、標準シリコンについての観測半価巾をb₀とする。各回折線について表9に示した値から b/b₀および B/B₀を計算し、(11)式を用いて b/B₀および B/B₀を求める。この b/b₀および B/B₀から、K₁・K₂二重線の補正を行った半価巾 bおよび Bを計算する [2, 3]。

表9 各回折線の値

炭素		シリコン	
hkl	(°)	hkl	(°)
002	0.067	111	0.072
004	0.147	311	0.152
110	0.228	331	0.224
112	0.254	422	0.275
006	0.270		

$$b/b_0 \text{ or } B/B_0 = 0.9994107 + 0.01437434 \cdot u - 1.2975834 \cdot u^2 + 2.96697536 \cdot u^3 - 9.4611055 \cdot u^4 + 8.1659185 \cdot u^5 \quad (11)$$

ただし, u = b/b₀ または B/B₀

なお、標準シリコンの311, 331および422回折線および炭素の各回折線がK₁・K₂回折線図形に分離した場合は、実測したK₁回折線の半価幅をBおよびbとし、(11)式の補正は実行しない。図2Cの炭素の110回折線のように、K₁ピークの先端から高角度側に想定線を描き、その半価幅をbとしてもよい。標準シリコンの311, 331および422回折線については、図2B, -C, および-D参照のこと。

つぎに, b/B から (12)式を用いて B/B₀ を求め、真の半価巾 (角度単位, degree) を得る [3]。

$$b/B = 0.9981266 - 0.0681532 \cdot v - 2.592769 \cdot v^2 + 2.621163 \cdot v^3 - 0.9584715 \cdot v^4 \quad (12)$$

ただし, v = b/B.

各回折線について得られた b/B から (13)式によって結晶子の大きさ L を計算する。

本法では、Scherrer の式 $L = K \lambda / b \cos \theta$ において、形状因子 K を 1.00 とした。

002 回折線の場合	$L_c(002) = 9.1/\beta$	
004 回折線の場合	$L_c(004) = 9.9/\beta$	
110 回折線の場合	$L_a(110) = 11.3/\beta$	(13)
112 回折線の場合	$L_c(112) = 4.1/\beta$	
006 回折線の場合	$L_c(006) = 12.2/\beta$	

002, 004 および 006 回折線から求めた L はともに結晶子の c 軸方向の厚み L_c を与え、110 回折線から求めた a 軸方向の厚み L_a を与え、また、112 回折線から求めた L は三次元的な黒鉛結晶の c 軸方向の厚み⁸⁾を表す。

⁷⁾ 結晶子の大きさの定義あるいはその数値の意味するものについては、現在まだ定説はないが、ここでは単に工学的なパラメータとして用い得る数値として結晶子の大きさを決定する方法を制定した。

⁸⁾ 112 回折線から直接求められる L は [112] 方向の結晶子の大きさを与えるので、それを c 軸方向の大きさに換算したものを L_c(112) とした。

7. 測定結果の表示

7.1. 格子定数

学振法における回折角度は、「ピーク高さ 2 / 3 のピーク幅の中点」とする。したがって、プロファイルフィッティング処理の場合、解析結果より得られたピークトップの角度から算出された格子定数には、「ピークトップ」と併記すること。ただし、非対称性を考慮したフィッティング関数の変数から補正して「ピーク高さ 2 / 3 のピーク幅の中点」を求めた場合は、明記しなくて良い。

1つの試料について 4. (すなわち、試料を試料板に充填する操作)以下の操作を 3 回以上繰返して行い、得られた格子定数の平均値を表示する。002, 004 および 006 回折線から求めた面間隔 d は d_{002} , d_{004} および d_{006} として、それらを 2, 4 および 6 倍した値 c 軸長 c_0 は、 $c_0(002)$, $c_0(004)$ および $c_0(006)$ として、またそれらの半分の値を $d_{002}(002)$, $d_{002}(004)$ および $d_{002}(006)$ として、110 回折線から a 軸長は $a_0(110)$ として、また 112 回折線から求めた面間隔 d は d_{112} として記す。

各面間隔および格子定数の有効数字は有効数字 4 桁 (nm 単位で、小数点以下 4 桁) とする⁹⁾。

7.2. 結晶子の大きさ

1つの試料について 4. (すなわち、試料を試料板に充填する操作)以下の操作を 5 回以上繰返して行い、得られた結晶子の大きさの平均値と標準偏差値を表示する。またその際には、標準シリコンの回折ピーク半値幅の平均値も必ず併記すること。

002, 004 および 006 回折線から求めた L_c は $L_c(002)$, $L_c(004)$ および $L_c(006)$ として¹⁰⁾、110 回折線から求めた L_a は $L_a(110)$ として、また 112 回折線から求めた L は $L_c(112)$ ⁹⁾ として記す。

結晶子の大きさの数値の有効数字は、整数 2桁までとする。ただし、小数点以下は表記しない。標準シリコンの回折ピーク半値幅の有効数字は、小数点以下 3桁とする。

7.3. プロファイルフィッティング法の変数

プロファイルフィッティング法による解析には、この手法独自の解析変数が存在する。そのなかでもフィッティング結果の誤差関数の R 因子および $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比 (分離係数) を提示することが望ましい。

表記例：

等方性黒鉛材料 G347

【汎上法 (Carbon-X) によって解析】

$d_{002}(002)$: 0.3367nm、 $L_c(002)$: 47 nm(8 nm)、Si 111 の半値幅 : 0.169 degree
 $d_{002}(004)$: 0.3365nm、 $L_c(004)$: 30 nm(6 nm)、Si 311 半値幅 : 0.158 degree
 $a_0(110)$: 0.2461nm、 $L_a(110)$: 65 nm(20 nm)、Si 331 の半値幅 : 0.153 degree
 $d_{112}(112)$: 0.1156nm、 $L_c(112)$: 4 nm(1 nm)、Si 422 の半値幅 : 0.150 degree
 $d_{002}(006)$: 0.3365nm、 $L_c(006)$: 15 nm(4 nm)、

【プロファイルフィッティング法 (Carbon Analyser G series) によって解析】

$d_{002}(002)$: 0.3362nm (ピークトップ)、 $L_c(002)$: 48 nm(9 nm)、Si 111 の半値幅 : 0.179 degree、
R : 5、分離係数 : 0.50
 $d_{002}(004)$: 0.3362nm (ピークトップ)、 $L_c(004)$: 26 nm(4 nm)、Si 311 の半値幅 : 0.165 degree、
R : 8、分離係数 : 0.52
 $a_0(110)$: 0.2462nm (ピークトップ)、 $L_a(110)$: 110 nm(28 nm)、Si 331 の半値幅 : 0.170 degree、
R : 9、分離係数 : 0.51
 $d_{112}(112)$: 0.1156nm(ピークトップ)、 $L_c(112)$: 4 nm(1 nm)、Si 422 の半値幅 : 0.169 degree、
R : 10、分離係数 : 0.52
 $d_{002}(006)$: 0.3361nm (ピークトップ)、 $L_c(006)$: 18 nm(4 nm)、

参考文献

- [1]: Rachinger WA, *J. Sci. Instrum.*, **35**, 1627 (1948).
- [2]: Jones FW, *Pro. Roy. Soc. Lond. A*, **166**, 16 (1938).
- [3]: Alexander LE, *J. Appl. Phys.*, **25**, 155 (1954).

⁹⁾ 低結晶性のサンプルの場合、例えば、平均面間隔 d_{002} が 0.3440 nm より大きい場合、誤差は小数点以下 3 桁目まで及ぶ可能性がある。

¹⁰⁾ $L_c(002)$, $L_c(004)$, $L_c(006)$ の値は一般には一致しないので、測定可能なときはそれぞれを示すことが望ましい。

学振法改正案の要点とその解説

1. はじめに

XRD 学振法は、1963 年に「加熱処理された比較的黒鉛化の進んでいる炭素、即ちいわゆる人造黒鉛」に限定し、机上作業による解析を基本にして制定された(旧学振法)。今回の改正は、XRD 装置がコンピュータ制御されてデジタルデータを取得できるようになり、回折プロファイルを記録したチャート紙を机上にて解析していた作業を取得したデジタルデータのコンピュータ処理によって行えることに着眼した。

2002 年に学振 117 委員会にて旧学振法を改正し、ラウンドロビンテストを行った。その結果より、回折プロファイルのフィッティング処理法と従来の机上法とわずかに異なった解析結果を与えることが見出された[1]。

そこで、これまでの机上法の解析結果が引き続き学振法での解析結果として使用できるように配慮することやコンピュータ化されていない XRD 装置もまだ国内外に残っていると考えられることから、机上作業による解析法を引き続き基本とし、新たに回折プロファイルをフィッティング処理する手法もまた学振法として適合できるようにさらに改正をした(以下、改正学振法と呼ぶ)。後に述べるが、机上法およびプロファイルフィッティング法両方の手法が学振法として認められ、しかもそのどちらかの手法で解析を行ったのかを明記することで区別化することとした。

2. 改正点について

2-1) 対象とする試料

旧学振法では、対象試料を「加熱処理された比較的黒鉛化の進んでいる炭素、即ちいわゆる人造黒鉛」に限定している。しかし、改正学振法は、コンピュータの導入によって測定精度が上がっていることを考慮すると、ほとんど黒鉛化が生じていない試料(例えば、生コークス、メソカーボンマイクロビーズなど)まで、適用範囲を拡大できる。ただし、適用条件として 002 回折パターンが明確に確認できる炭素材料とした。

机上法の場合には、明らかに 2 種以上のピークが共存した複合図形には適用できないが、プロファイルフィッティング処理の場合は、ピーク分離処理を行い、ほぼ対称な図形としたそれぞれの成分図形に対しては改正学振法を適用することが可能である。(まだ実績は無い)

2-2) 標準シリコン粉末の粒径および結晶性

使用できる標準シリコン粉末の平均粒径を旧学振法より少し大きめの 200 メッシュ(80 μm 以下)とした。さらに、20 μm 以下の微粉は、シリコンの回折プロファイルをブロード化する原因となるので、400 メッシュのふるいによって取り除くこととした。

さらに、炭素試料と混合して測定したときの標準シリコン 311, 331, および 422 回折プロファイルが Cu K₁, Cu K₂ 回折線に分離されており、しかも、シリコン 111 回折ピーク半値幅が 0.2degree 以下であることが使用の必須条件とした。

このような条件を満たして市販されている高純度シリコン粉末としては、添川理化学製^{*1} のシリコン粉末 200 メッシュ、純度 99.999% がある。市販されているシリコン粉末の中には粒径が 10 μm 以下のものがあるが、これは表面が参加され易く、またデバイ・ウォーラー効果により回折ピークがブロード化するため、学振法の標準としてあまりふさわしくない。

2-3) 標準シリコン混合量

シリコン混合量はその回折線の高さが炭素の回折線の高さと同程度になることが望ましいとされていた。したがって、002, 004, 110, 112 回折線それぞれにシリコン混合量を変えることが望ましいこととなる。しかし、実質的には、そうすることは測定操作が煩雑となり、時間も要するので、改正学振法では 10 または 20 mass% を用いることとした。

具体的には、少量の標準シリコンを加えた試料について比較的強度の小さい 112 回折線をまず測定し、それを基にシリコン混合量を調整することが推奨される。

2-4) 測定時の走査について

旧学振法では、「原則として高角側から低角側へ行う」とあるが、近年の回折装置の設計を考慮し、また、ステップスキャン法がルーチンに採用できることから、改正学振法では走査方向に関する記述を削除した。

2-5) 発散スリットについて

^{*1} 添川理化学：〒101-0047 東京都代田区内神田 2-10-12 添川ビル、TEL: 03-3252-6451、FAX: 03-3252-8944、<http://218.223.29.73/cgi/shiyaku/pubview.asp?id=soekawa>。ちなみに 25g、5000 円程度

旧学振法では、測定時のスリット系の標準条件として 002 および 110 回折線の発散スリット値をそれぞれ 1/6° および 4° としていた。しかしながら、試料板への X 線の照射幅を見積もると、002 回折線の場合には 1/2° のスリットを用いても試料の充填幅 20 mm よりも小さくなるので使用可能である。一方、110 回折線の場合には、4° では照射幅が試料の充填幅を超えるため、改正学振法では 002 および 110 回折線の測定時のスリット系の標準条件をそれぞれ 1/2° および 2° とした。

2-6) ステップスキャン法による回折強度測定

ステップスキャン法によって回折線図形を測定する場合、サンプリングのステップ幅 (角度間隔) は、0.02degree またはそれ以下とすることが順当である。しかし、回折線強度は、サンプルの結晶性 配向性、測定する回折ピーク、さらに使用する X 線源の出力に大きく依存するために、積算時間は使用する装置および回折線によってかわる。そこで、抽象的ではあるが固定時間は、3kW 封入管式なら 2秒以上とし、18kW の回転対陰極式の場合は 1秒以上とした。ただし、ノイズを減らし精度良く測定する場合には、積算時間をより長くすることを推奨した。

さらに回折線図形を正確に測定するためには、上記の fixed time 法ではなく fixed count 法によるべきであるが、fixed count 法によった場合には、測定所要時間の予測が難しいことがあり、fixed time 法を採用することとした。

2-7) プロファイルの平滑化

机上による解析法では、記録されたプロファイルを目視で平滑化しており、本改正案でもそれを踏襲する。デジタルデータではその平滑化に数式を用いて行うことができるので、改正学振法も認めることとした。Carbon Analyzer G series では Savitzky-Golay 法を用いている。

2-8) 強度の補正

旧学振法では、強度補正はすべての回折線において実行するべきと記述されているが、110 および 112 回折線では省略しても良いことになっていた。そのため、110 および 112 回折線の強度補正係数は標記されていなかった。改正学振法ではこれを改善し、110 および 112 回折線においても実行できるように補正データを追加した。

2-9) ベースライン補正

今回の学振法でもベースラインは、従来どおりある回折角の強度を基準として水平に引くこととした。改正学振法では、それに加えて、スプライン関数によってベースラインの作成することを認めた。これは、フィッティングの精度をよくするためのものであり、スプライン関数によって結果にどれだけの誤差が生じてくるかはまだ不明である。(今後の課題)

2-10) Cu K α 線の波長

今回の改正学振法で使用する Cu K α 線の波長は、1999 年に International Union of Crystallography から出版された International Tables for X-ray Crystallography, Vol. C に掲載された数値を引用した。 $\lambda_1 = 0.154059292\text{nm}$ 、 $\lambda_2 = 0.15444414\text{nm}$ 、そして $\lambda_m = 0.154186661\text{nm}$ である。その結果として表 2 シリコンの回折角および表 9 の d 値がわずかに変化した。

2-11) プロファイル関数について

格子定数および結晶子の大きさを決定するためには、回折線の位置および半値幅を決定する必要がある。従来法では、Rachinger のピーク分離法を推奨しているが、データのデジタル化とともに、その Rachinger 法の適用が容易となるのみでなく、プロファイル関数を用いたフィッティング法が採用できるようになった。X線回折プロファイルを表現する関数としては、Voigt 関数、Pseudo-Voigt 関数、Piason VII 関数などが提案されている。

Carbon Analyzer G-series では、比較的数値処理が簡便で非対称プロファイルも表現可能な Pseudo-Voigt 関数を採用している[2]。ひとつのピークフィッティングにおける変数は 5 個 (ピークトップの回折角度、非対称性因子、半値幅、ローレンツ関数分率、そしてピークの相対強度) である。

実際に得られた回折ピークを一つのピークとして認識する場合と K_{-1} 、 K_{-2} 線に分離して 2 本のピークとしてフィッティングする場合の識別に関しては、解析者に委ねることになっている。(K_m 線 1 つのピークにてフィッティング処理を行うものと K_{-1} 、 K_{-2} の線 2 つのピークにてフィッティング処理のどちらを判別するしきい値は必要ないのか?)

2本のピークとしてフィッティングするときは、 K_{-1} 、 K_{-2} 線のプロファイル変数のうち非対称性因子、半値幅、ローレンツ関数分率は同じであるとして、 K_{-1} 、 K_{-2} 線の回折角度相対位置も既知であることから、 K_{-1} 、 K_{-2} 線の強度比のみを変数としている。

2-12) 回折線位置の決定法

旧学振法では、回折線位置を、ピーク強度の 2/3 の位置におけるピーク幅の midpoint として求めている (2/3 幅

法)。これは記録された回折線プロファイルから机上法でピークトップ位置を求めることが困難である場合が多いためであった。他方、コンピュータを用いて平滑化およびプロファイルフィッティングが可能になったので、ピークトップ位置が容易かつ正確に求め得ることができるようになった(ピークトップ法)。

ただし、回折線が完全に対称なプロファイルである場合には、両者のピーク位置は一致するが、そうでない場合には非対称性の程度に依存して両者の値は異なる。両者の解析方法による結果がどの程度ずれるかを、藤本[2]は理論的に見積もっている。また、岩下[1,3]は同一試料について異なった解析法を適用することによって、実験的にそのずれの程度を示した。

ピークトップの値とフィッティング関数の変数から、2/3 価幅の midpoint を求めることは可能である。そのため改正学振法では、従来の 2/3 価幅法を学振法における回折角度とした。ただし、ピークトップ法による結果も学振法の結果とするが、そのときには結果に“ピークトップ”と明記することとした。

2-13) 回折ピークの半価幅の決定方法

旧学振法では、回折線が $K\alpha_m$ 線による 1 本の回折ピークでも $K\alpha_1$ 線からの回折ピーク半値幅を求めることとしている。その方法は、Rachinger (本文中の参考文献[1])の方法を基礎とした Jones (本文中の参考文献[2])および Alexander (本文中の参考文献[3])が考案した方法を採用した。 $K\alpha_1$ 線からの半値幅と標準シリコンの $K\alpha_1$ 線からの半値幅との相対比 (b/B) を Alexander が導いた式 (本文中の(12)式)に代入して、真の半値幅 を求めた。今回の改正学振法でも引き続きこの手法を使用することとした。

プロファイルフィッティング処理の場合、 K_{α_1} 、 K_{α_2} 線の回折ピークを分離して解析できることから、分離が中途半端なピークプロファイルでも精度の高い解析が可能である。ただし、フィッティングの R -因子が小さくても、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比 (分離係数) が異常な値 (0.4 以下、0.6 以上) の場合は、その解析データの使用を避けるべきである。

Carbon Analyzer G-series では、 $K\alpha_m$ 線による 1 本の回折ピークとしてフィッティングしたとき、先と同様に Rachinger の方法を基礎とした Jones および Alexander が考案した方法を採用している。

2-14) プロファイルフィッティング最適化の自動処理

プロファイルフィッティング処理において R -因子が最小になるように最適化しなければならない。Carbon Analyzer G-series では、最適化の自動処理として、最急降下法、Simplex 法、Gauss-Newton 法、および共役勾配法が準備されている。これらは、基本的にコンピュータプログラムのアルゴリズムであるので、解析手法に無関係である。そこで、改正学振法では、最適処理における手法の限定および推挙は行わないこととした。

2-15) 解析結果の表記方法

i) 面間隔および格子定数 :

学振法における回折角度は、従来どおり「ピーク高さ 2/3 のピーク幅の midpoint」とした。区別化するために、プロファイルフィッティング処理の場合、解析結果より得られたピークトップの角度から算出された格子定数には、“(ピークトップ)” と付記することとした。ただし、非対称性を考慮したフィッティング関数の変数から補正して「ピーク高さ 2/3 のピーク幅の midpoint」を求めた場合は、明記しなくて良いとした。

ラウンドロビンテストの結果[1]より、改正学振法では、各面間隔および格子定数の有効数字は有効数字 4桁 (nm 単位で、小数点以下 4桁) とした。

ii) 結晶子の大きさ :

ラウンドロビンテストの結果[1]より、結晶子の大きさの測定には比較的大きな誤差があることが見出された。そこで、1つの試料について測定操作を5回以上繰返して行うこととした。得られた結晶子の大きさの算術平均値を示すとともに標準偏差値も付記することとした。さらに、標準シリコン回折ピークの半値幅の平均値も必ず併記し、測定および解析精度の補償を明示することにした。

結晶子の大きさの有効数字は、整数 2桁まで、小数点以下は表記しないこととした。標準シリコンの回折ピーク半値幅の有効数字は、小数点以下 3桁とした。

iii) フィッティング条件 :

プロファイルフィッティング法による解析には、この手法独自の解析変数が存在する。そのなかでもフィッティング結果の誤差関数の R 因子および $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比 (分離係数) を提示することが望ましいとした。

2-16) 006 回折線の解析について

006 回折線の解析は、今回の改正学振法から加えた。今回のラウンドロビンテストの結果を鑑みて、ベースラインの決定方法や解析精度などを検討しようと考えていたが、上述したように解析誤差が大きく検討できなかった。したがって、机上法におけるベースラインの決定は 112 回折線の値を使うこととした。なお、プロファイルフィッティング処理のスプライン関数によるベースラインを決定する場合は、006 回折線の両すそとなる。(今後の課題)

3 . 測定結果の取扱について

改正学振法は、格子定数が正確に決まっておリ結晶子も無限大と考え得るシリコンを内部標準として用いており炭素試料が持つ面間隔および結晶子の大きさをより正確に、器械的誤差や測定者の個人誤差をより少なくすることを目的として制定されている。しかしながら、測定された面間隔または格子定数、および結晶子の大きさの数値の取扱については、注意すべき点がいくつかある。また、コンピュータの導入に伴って、その解析結果とともに解析法の基本となっている事項を提示する必要がある。

3-1) 面間隔

測定された面間隔 (そこから求められる格子定数 c_0 、 d_{002} および a_0) の持つ意味は、その試料の前駆体、処理条件などと関連して議論されるべきものである。最近、藤本[4]は Warren-Bodenstein の理論式で各回折線プロファイルを計算した結果、小さな結晶子 (L_c および L_a が小さい) についてのプロファイルが見かけ上低角側にシフトすることを見出した。この結果は、全く黒鉛構造を生じていない炭素材料について求められる面間隔が、どのような構造上のパラメータと考えるべきかを問い直す必要があることを示している。

面間隔の測定精度は回折角に強く依存している。しかしながら、高角にある回折線を用いたとしても、ナノメータスケールで小数点以下 4 桁までが限度と考えるべきで、測定精度を十分考慮した議論を行うべきである。

3-2) 結晶子の大きさ

旧学振法では、結晶子の大きさとしては 1000 (100 nm) を限度として、それ以上は >1000 と記述することを規定していた。しかし、ステップスキャン法がルーチンに採用できるようになったこと、コンピュータによるプロファイル処理ができるようになったことなどから、半価巾の測定精度も向上しており、必ずしも 1000 が測定限度と考える必要もなくなった。しかし、結晶子の大きさが半価幅の逆数に比例することから、結晶子が大きくなるほど測定精度が低下することを十分考慮に入れた議論をするべきである。

また、いずれの解析法を用いても、結晶子の大きさを求める Scherrer の式中の形状因子 K としては 1.00 を採用している。0.9 あるいは 1.84 などの提案があるが、なお議論の余地の大きい点である。 $K=1.00$ とすることは、X線回折線の半価幅から求められた値は、あくまでも相対値であることを意味しており、そのことを十分考慮に入れた議論をすべきである。

c 軸方向の結晶子の大きさ L_c については、その本質的な積層構造から、002, 004, 006 の各回折線から求めた数値は異なっていることが普通であり、それらを区別して表示することを改正案でも推奨している。

3-3) 解析条件の提示

上述したように提示する解析結果は、面間隔あるいは格子定数 (ピークトップ法の場合は、手法を明記すること)、結晶子の大きさ、標準偏差値、および標準シリコンの回折ピーク半値幅の平均値のデータに加えて、可能であれば、使用したソフトウェアを提示すべきである。フィッティング法を用いた場合は、誤差関数の R 因子の値および $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比 (分離係数) を提示することが望ましい。

3 . 測定に対する注意など

改正学振法によって測定を行う際の注意点については、旧学振法制定の際の解説[5]、Carbon-X の提案[6]および取扱説明書[7]、さらに、実験技術の解説[8,9]が参考になる。

引用文献

- [1] 岩下哲雄, 藤本宏之, 羽鳥浩章, 吉澤徳子, 丸山勝久, 第 30 回炭素材料学会年会 要旨集, pp.334-335, (2003) 千葉大学、および 学振資料 117-269-C4
- [2] 藤本宏之, 炭素 No.206, 2-6 (2003).
- [3] 岩下哲雄, 学振資料 117-261-B-4.
- [4] 藤本宏之, Carbon, 41; 1585-1592 (2003).
- [5] 稲垣道夫, 炭素 No.36, 25-34 (1963).
- [6] 白石稔, 小林光雄, 稲垣道夫, 学振資料 117-193-B-1.
- [7] パソコン工学研究ソフト CARBON-X 取扱説明書, 炭素材料学会, リアライズ社編
- [8] 岩下哲雄, 最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編), 第 5 章, サイベック社.
- [9] 岩下哲雄, 炭素 No.207, 78-86 (2003).