

# エックス線回折装置で何がわかるか

前田浩二 (工学部技術部第一技術系第二班)

金属工学、材料工学、電子工学などの分野では「粉末X線回折図形による同定分析」がよく利用される。

すなわちあらかじめ試料物質が予想できる結晶物質の場合は、既知物質のX線回折図と比較するか、または数個の面間隔の値を測定して既知のそれと比較することで同定できる。結晶性が良好であれば、二種以上の化合物の混合試料でもそれぞれを同定することができる。

この同定用の標準データとしてJCPDS (joint committee on powder diffraction standards) カードが広く利用されている。JCPDSのデータファイルには現在約5万種類の有機、無機化合物が収録されており、年間約2000種のデータが追加あるいは更新されつつある。このカードは表1に示すように、一つの物質について回折データ(格子面間隔、回折X線強度、ミラー指数など)、結晶学的データおよび測定条件などを記載したものである。

例として図1にコバルト粉末のX線回折パターンを示し、表2にその回折パターンに対応するJCPDSカードを示す。このように、測定したX線回折パターンの横軸である $2\theta$ のピーク位置とJCPDSカードに示される格子面間隔より求めることができる $2\theta$ の値は完全に一致しており、この粉末がhcp構造をもつコバルトであるということがわかる。

表1 JCPDSカードの記載内容

記載事項の内容
1.測定条件
2.結晶系, 空間群, 格子定数, 単位格子内の分子数等の結晶学的データ
3.光学的データ
4.化学分析値, 試料の化学的処理方法, 試料のソースなど
5.化学式および化学名
6.データの信頼性を示すマーク (★, i, c, ○)
7.観測した回折線の格子面間隔と相対強度, ミラー指数 (hkl)
8.カード番号

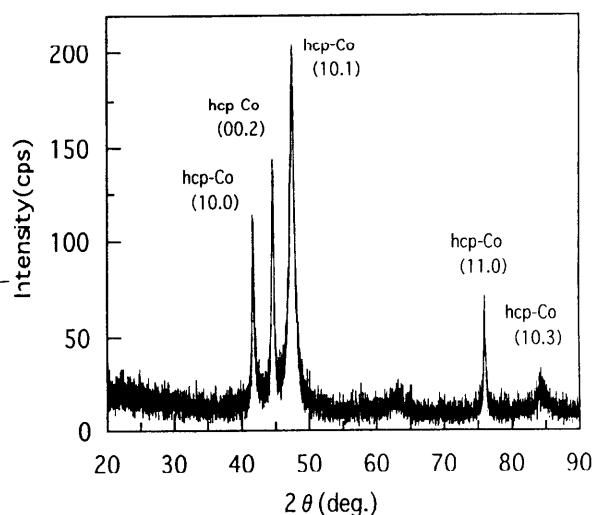


図1 コバルト粉末のX線回折パターン

表2 コバルトのJCPDSカード

5-0727		JCPDS-ICDD Copyright 1993		Quality:					
Co									
Cobalt									
Rad: FeK $\alpha$	wl: 1.9373	Filter:	d-sp: D.S. - 114.6						
Cutoff:	Int: Visual			I/Icor:					
Ref: Hofer, Peebles, J. Am. Chem. Soc., 69 897 (1947)									
Sys: Hexagonal		Space Group: P63/mmc (194)							
a: 2.505	b:	c: 4.060	A:	C: 1.6208					
A:	B:	v:	Z:	2					
Ref: Ibid.									
mp:	Dx: 8.871	Dm:	SS/POM: F(10)=7.7(0.130.10)						
CAS RN: 7440-48-4. Mixtures normally coexist and pure cubic specimens can be retained at room temperature. The transition is martensitic with Ms=388 C Troiano, Tokich, Trans. AIMERG, 175RG 728 (1948). Filter is MnO <sub>2</sub> . Reference reports: a=2.507, c=4.07. Cobalt has a face-centered cubic (Cu type) structure (B form) above 450 C and a closed-packed hexagonal structure (a form) stable at room temperature. Mg. PSC: hP2.									
d A	Int	h	k	l	d A	Int	h	k	l
2.165	20	1	0	0	1.149	80	1	0	3
2.023	60	0	0	2	1.0835	20	2	0	0
1.910	100	1	0	1	1.0660	80	1	1	2
1.480	1	1	0	2	1.0470	60	2	0	1
1.252	80	1	1	0	1.0150	20	0	0	4

以上はX線回折装置の一般的な利用の仕方である。そこで今回はそれ以外のX線回折装置の利用の仕方をいくつか紹介する。

### (1) 結晶粒子の測定

結晶粒子の大きさは電子顕微鏡を用いて調べるのが簡単であるが、写真を撮る上で最も見やすい粒子、つまり、大きい粒子を選んで写真を撮る。また、試料の微粒子の集合状態によっては個々の粒子を明らかに観察することができない場合もある。従って、電子顕微鏡写真から計算した粒径は試料全体の平均粒径としては正しくない。測定する結晶粉末が細くなると(0.1~0.2 $\mu$ m以下)、回折X線の幅は広がり、強度は低下する。回折X線の幅は粒度(この場合の粒度とは単結晶としての結晶の大きさを言う)が小さくなれば増大するので、逆に回折X線の幅を測定することによって、結晶子の大きさを求めることが可能である。

ここで、Scherrerは結晶に不完全性がなくプロファイルの広がりが結晶子の大きさだけによると仮定し、また、その大きさが均一であることを前提として以下の実験式を導いている(図2参照)。

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Scherrerの式})$$

$D_{hkl}$  : 結晶子の大きさ(  $h k l$  ) に垂直方向の結晶子の大きさ [Å]

$\lambda$  : 測定X線波長 [Å]

$\beta$  : 結晶子の大きさによる回折線の半値幅 [rad]

従って、回折線の幅を求めることにより、平均的な粒子の直径を求めることができる。ただ、ここでいう粒度は単結晶として見たときの結晶子の大きさで、測定された大きさは、測定に用いた回折X線の面(  $h k l$  ) に垂直な方向 [  $h k l$  ] についてのものである。当然、電子顕微鏡写真などから求めた粒度とは異なるものである。また、回折X線の幅は結晶子の大きさだけでなく、結晶の不完全さ(例えば、格子の歪みや格子欠陥など)によっても広がり、結晶子の大きさによる広がりとは区別することは難しいので、 $D$ の値はだいたいの目安と考えたほうが良い。

図3はカーボンナノカプセルに内包されたfcc-Coの(111)面のX線回折パターンである。 $2\theta$ は $44.2^\circ$ 、半値幅 $\beta$ は $0.4^\circ$ 、 $\lambda$ は $1.54\text{\AA}$ である。これらの値を上式に代入すると、試料の平均粒径は

$$\begin{aligned} D &= \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \\ &= \frac{0.9 \times 1.54(\text{\AA})}{\frac{\pi}{180} \times 0.4 \times \cos\left(\frac{44.2}{2}\right)} \end{aligned}$$

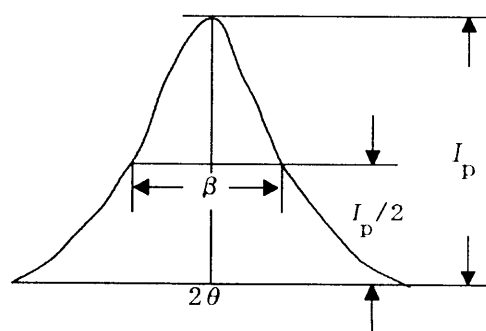


図2 X線回折ピークの半値幅  $\beta$

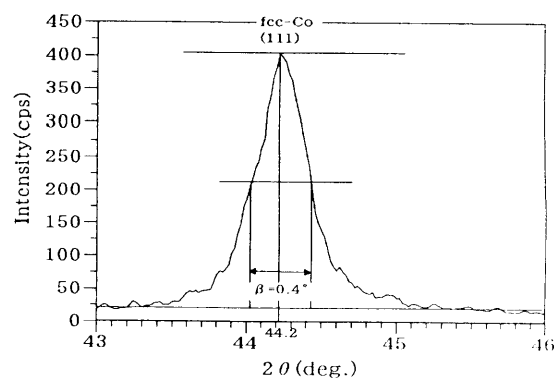


図3 fcc-Co(111)のX線回折パターン

$= 214 [\text{\AA}]$   
 となる。

### (2) 積層周期の評価

人工格子において、各金属の平滑性と膜厚の均一性がある程度保たれていれば、すべて小角領域にピークが観測される。この小角領域のピークは成長方向の組成の周期変調によるものであるので、小角領域のX線回折測定の場合、Braggの反射条件においてdは積層周期に相当する。

例えばコバルトの層厚を $t_{\text{Co}}$ 、金の層厚を $t_{\text{Au}}$ とすると

$$t_{\text{Co}} + t_{\text{Au}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

で表される。従って、小角X線回折角度を測定することにより積層周期を算出することができる。

ここでAu層厚を1.9nmで一定とし、Co層厚を0.8nm, 2nm, 5nmと変化させた時の三種類の試料の小角領域におけるX線回折パターンを示す

(図4)。小角ピークは積層周期が大きくなるに従い低角度側にシフトしていき、その位置は計算値とほぼ一致している。またCo層厚が大きい時には2次、3次といった小角ピークも見られ、積層構造は明瞭であることがわかる。

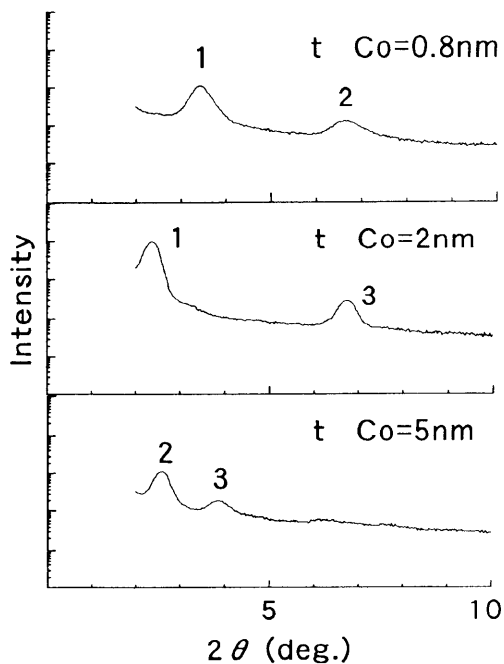


図4 小角領域ピーク

### (3) 格子定数より組成を求める

格子定数は物質の固有の定数であるので、格子定数そのものの測定と不純物を入れたことによる物性の変化と格子定数の関係を調べる目的などと、最も大切な物性測定の一つとなっている。そこでFeとNiの合金を内包するカーボンナノカプセルを合成し、その試料のX線回折パターンの面指数と格子面間隔よりその合金の格子定数を求めた。その結果とJCPDSカードのデータを比較したものが図5である。このように合金の組成変化に対して格子定数の変化はほぼ同じような値を取り、この結果より格子定数の測定により、合金組成の予測がつかうことが分かる。

### (4) 応力測定

金属材料やセラミックなどでは外力によってひずみが生じると、ひずみの大きさに比例して

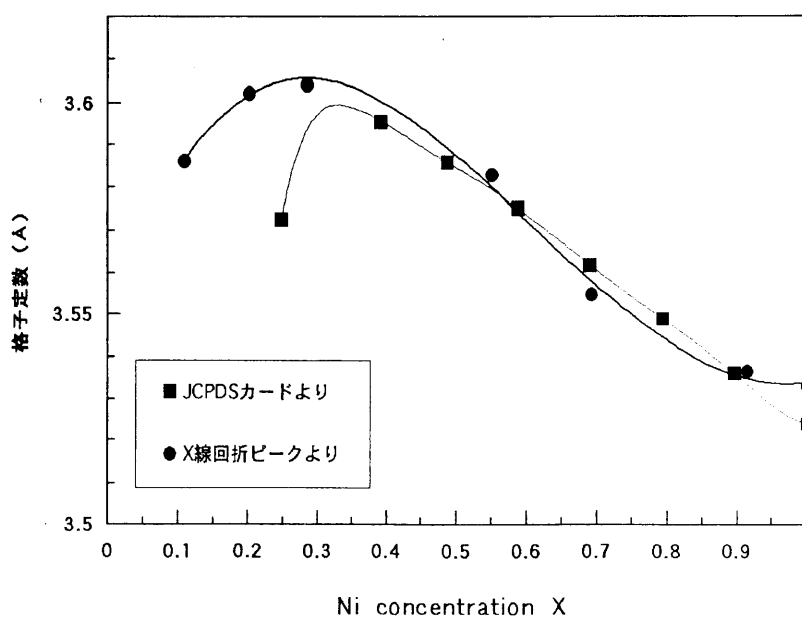


図5 合金組成に対する格子定数の変化

結晶の格子面間隔(d値)が変化する。また外力が取り除かれた後もひずみが残っている場合、残留ひずみまたは残留応力があるという。X線回折法を利用して上述したd値の変化量を測定することにより、ひずみまたは応力を算定できる。

図6に応力の方向と格子面間隔および回折線のシフトする方向との関係を金属を例にとって示した。(a)のような引張応力の場合には応力方向のd値は大きくなり、回折線は低角度方向にシフトする。また、(c)の圧縮応力では(a)の逆となる。

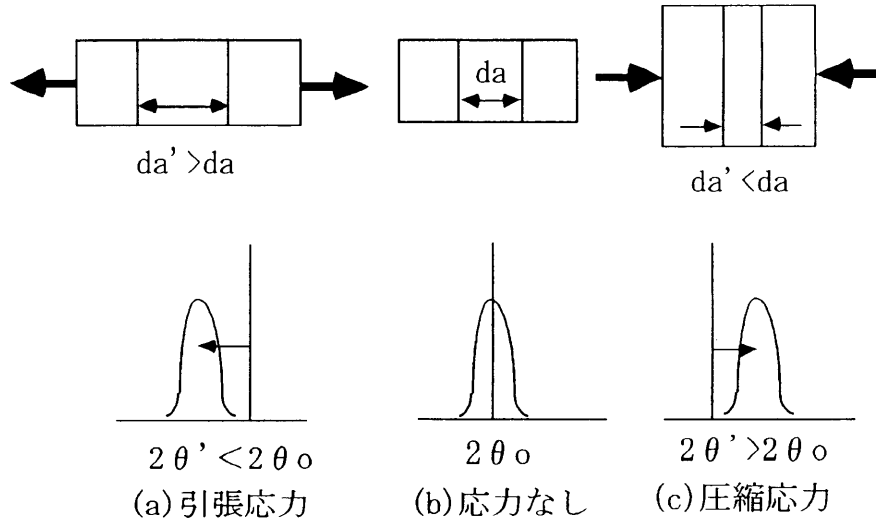


図6 応力と格子面間隔

#### (5) 極点図の測定

極点図の測定では四軸X線回折装置を用いる。

この四軸X線回折装置は通常の $2\theta-\theta$ スキャンに加え、試料の面内方向 $\phi$  (Phi), 試料の傾き角 $\psi$  (Psi) を変えて測定することができる (図7)。

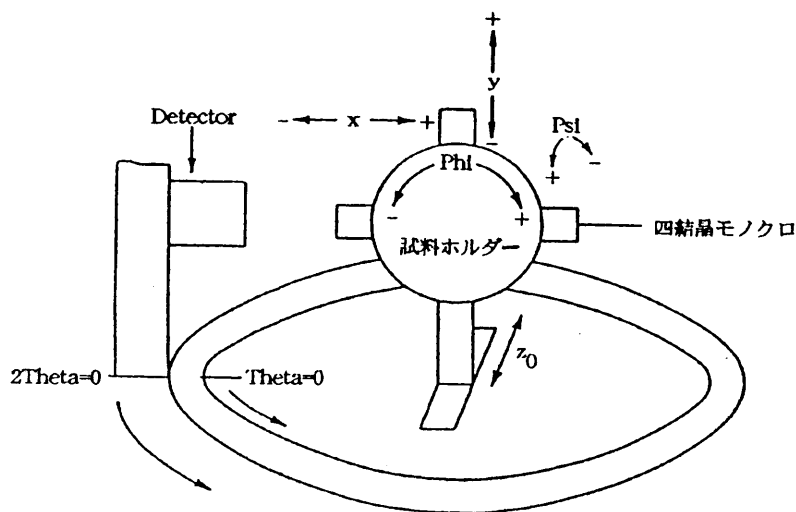


図7 ウエハーステージの概略図

ここで簡単に極点図の説明を行う。

多結晶物質が生成する過程や、加工の過程で、微結晶の格子面が特定の方向にそろいやすくなることもある。このような多結晶は方位配列または集合組織をもつという。単結晶はこの極限状態でもあるといえる。上述の微結晶の特定の方向に対する分布状態を表すのに極点図がある。結晶を中心とする球と格子面の法線方向の交点を極 (Pole) という。極点図形 (Pole figure) は特定の格子面の極の分布をステレオ投影 (stereographic projection) したもので多結晶の方位配列の状態を適切に表示できる。図8に立方晶 {001} 極とステレオ投影の関係を示した。

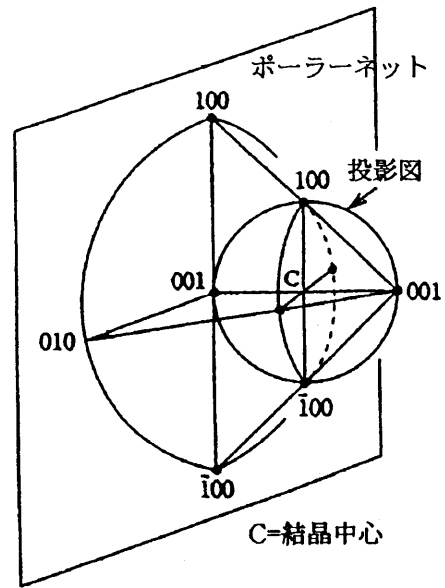


図8 立方晶 {001} 極とステレオ投影

このX線極点図の測定により、試料の結晶構造がより詳しく解析できる。またX線極点図

より求めた回折ピークより、あるPhiのピークに回折角を固定し、試料の傾き角Psiを変化させて測定することも可能である。そこでX線極点図のモデルを図9に示す。

図9(a)は立方晶(111)の、(b)はc/a=1.62である六方晶(0001)のステレオ投影図を示す。円の中心が膜法線方向で、一番外側の円が傾き角90°の面内方向である。試料が(111)配向したfcc構造の場合には、 $\{1\bar{1}1\}$ 回折ピークが膜法線から71°傾いたところで3回対称で見られるはずである。一方、(0001)配向したhcp構造の場合には、 $\{10\bar{1}1\}$ 回折ピークが膜法線から62°傾いたところで6回対称で見られるはずである。そこで、fcc(111)とhcp(10 $\bar{1}$ 1)の極点図を測定してfccかhcpかの判定を行なうことができる。

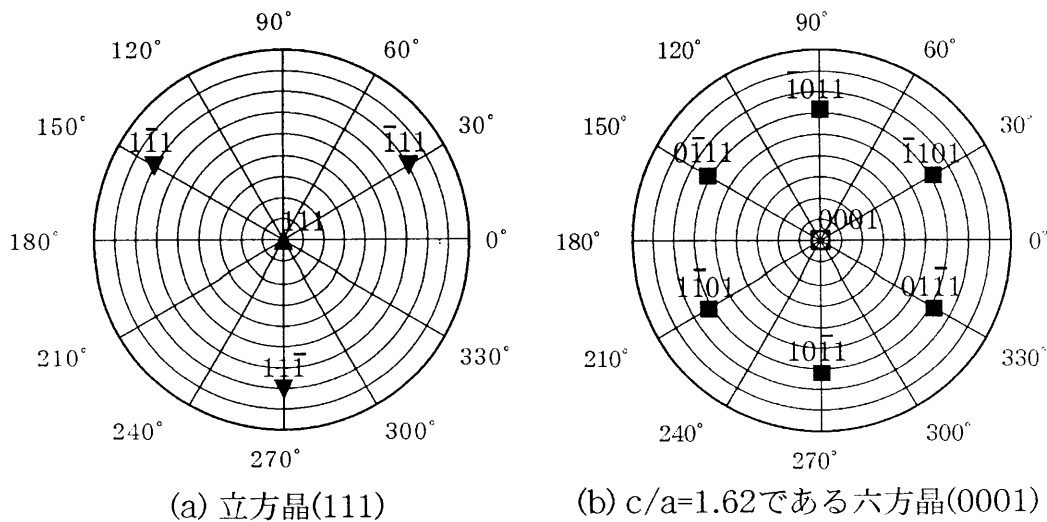


図9 ステレオ投影図

図10はマイカの上にCuをスパッタし、その上にCoとPtの合金をスパッタした薄膜の

2θ-ωスキャンである。このCu(111)の回折ピークに対して極点図測定を行った。図11がそれで回折強度が等高線図で示されている。この回折図よりPsi 71°のところには強い回折ピークが見られ、また単結晶と違い6回対称である。このことからこのCu(111)は面内で方向が60°異なる2種類の結晶粒が存在する双晶構造であることがわかる。一方、等高線表示では回折ピークの強度がわかりにくい。そこでPsiを71°一定にしておき、Phiを回転させた回折パターンを図12に示す。この回折図より、Cu(111)の配向性のよさが確認できる。またphiを258°に一定にし、Psiを変化させた時の回折パターンを図13である。このような回折パターンを組み合わせることにより、より複雑な結晶構造を解析することも可能である。

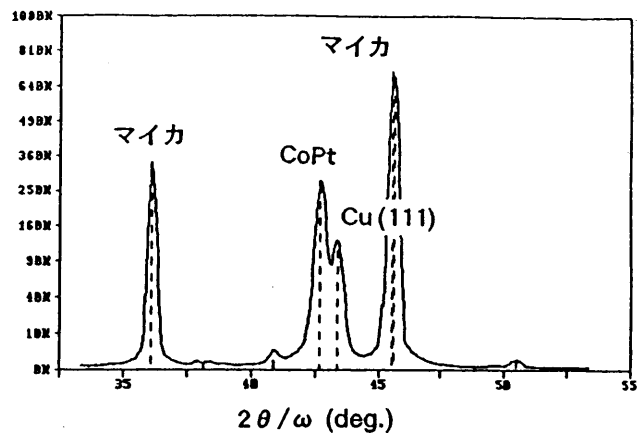


図10 2θ-ωスキャン

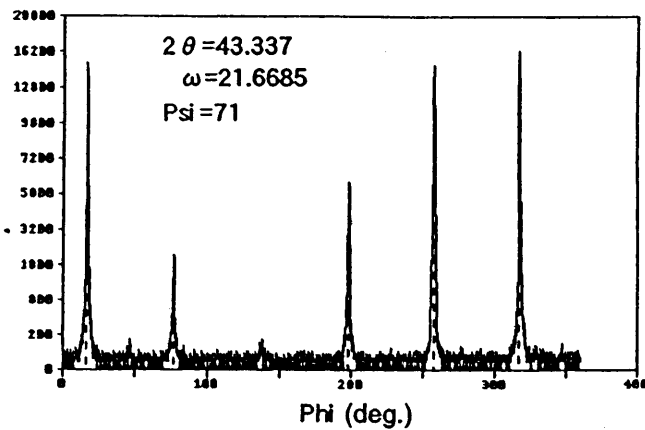


図12 Phi スキャン

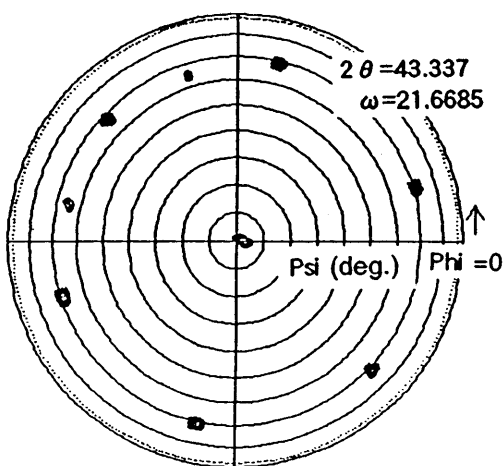


図11 X線極点図

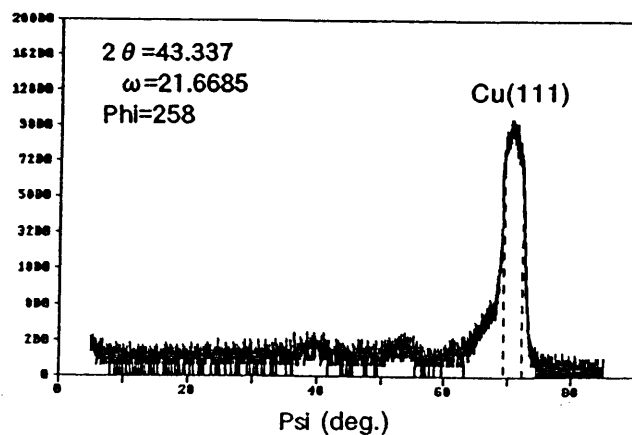


図13 Psi スキャン