

Structural Analysis of Materials Using the X-ray Diffraction (XRD)

JFEテクノリサーチ(株) 機能材料ソリューション本部 ナノ解析センター 主査

門講座

表面微小領域分析技術-10

田中千津子 Chizuko Tanaka

JFEテクノリサーチ(株) 機能材料ソリューション本部 ナノ解析センター 主査

青木大空 Tomoaki Aoki

し はじめに

X線回折(X-ray Diffraction:以下XRD)法は、物質の構造 を探る手段として広く利用されている。物質にX線を照射す ることによって得られるX線回折パターンには、物質からの 多彩な情報が含まれており、回折パターンに現れる回折ピー クの位置、強度、幅もしくは形状を解析することにより、物 質中の結晶性化合物の特定(同定)や相分率計算(定量)にと どまらず、格子定数、結晶配向性、結晶性や結晶化度、結晶子 サイズおよび格子歪なども評価できる。また、残留応力や転 位密度など、材料特性に直結する数値を定量的に導き出すこ とも可能である。

このような評価に用いられる実験室系のXRD装置は、X線 のビーム形状を整形する光学素子やX線強度を計測する検出 器などのハード面、データ演算処理のソフト面、その場測定 やオペランド測定などの測定周辺環境における様々な技術の 発展と融合により、LaueやBragg親子によるX線の回折現象 の発見から100年以上が経つ現代においても、技術の進化が 続いている。

ハード面における近年の進化は、半導体検出器の普及によ るところが大きい。今から15年ほど前までは、シンチレー ションカウンターや比例計数管の0次元検出器が主流であっ たが、近年は、1次元半導体検出器や2次元半導体検出器が 主流である。1次元半導体検出器では、短時間で従来の検出 器より数十倍~百倍程度の回折強度を得られるようになり、 高感度化や高効率化に加え、SN比向上による高精度化につ ながった。2次元半導体検出器では、取得したデバイリング を利用した多彩な測定法を選択できるようになり、その場 測定やオペランド測定¹¹も含め、物質からの豊かな情報を得 られるようになった。また、デバイリングの形状変化を解析 することで残留応力の評価を行う新しい測定法 (cos a法²) も実用化されている。一方、ソフト面での進展は、本稿で紹 介するX線回折ラインプロファイル解析による転位状態評 価法や化学式のみの情報から化合物相の定量を行うDirect Derivation法³ なども含め、様々な解析法の進展が、データ 演算処理能力の向上と相まって進んでいる。

山田克美

本稿では、XRD法の基本的な原理に触れた後、近年進展した実験室系XRD装置やデータ演算処理法を適用した分析事例について紹介する。なお、実験室系XRD装置によるその場測定や放射光X線回折を活用した分析事例については、本連載のシリーズ2¹⁾を参照して頂きたい。

2 X線回折法の原理と特徴

2.1 X線回折法の原理

JFE テクノリサーチ(株)

ナノ解析センター センター長 Katsumi Yamada

機能材料ソリューション本部

電磁波であるX線が物質に照射されると、物質中の核外電 子がX線の電場によって振動し、新たな電磁波が発生する。 この発生した電磁波は、入射X線と同じ振動数で、散乱X線 として電子を中心に球面状に広がる(トムソン散乱)。広がっ た散乱X線は、異なる原子から発生した散乱X線と互いに干 渉しあい、特定の方向に強い強度をもつ回折X線となる。こ の回折X線の強度を回折角度に対してプロットしたものが XRDパターンであり、XRDパターンには、散乱X線の干渉を 決定する結晶構造の秩序性を反映した情報が含まれることと なる。

図1に、XRDパターンの一例として、SiO₂粉末を測定した 結果を示す。横軸は回折角度2 θ [deg.]、縦軸は回折X線の 強度 [例えば counts] である。回折ピークの回折角度2 θ には、 物質を構成する結晶相の結晶面間隔の情報が、回折ピークの 相対強度には結晶構造 (原子種や原子座標など)の情報が含 まれ、XRDパターンは、結晶相毎に特有のパターン形状とな る。また、結晶面間隔の歪みや分布、結晶性の低下、非晶質 成分による影響は回折ピークの幅や形状に、結晶相の含有量 や配向状態の影響は回折ピークの強度に現れ、これらの特徴 が、物質の構造を探るための重要な情報源となっている。

結晶による回折現象はLaueまたはBraggの回折条件式に よって表現され、回折ピークの位置および強度は、結晶構造 より理論的に算出可能である。また、XRD 測定で得られた回 折ピーク位置から求められる結晶相毎に特有な結晶面間隔 (d値)の算出精度は高く、データベースも豊富である。以上 のことより、XRD法は、未知試料の調査や結晶構造解析の第 1ステップとして広く利用されている。

2.2 X線回折法による情報深さと測定領域

X線は、電子線やイオン線と比較して物質との相互作用が 少なく、試料深くまで侵入できる。そのため、電子線やイオ ン線を利用した電子顕微鏡や表面分析装置と比較して、バル ク情報を得る手法として扱われることが多い。しかし、実験 室系XRDの情報深さは、一般的な θ-2 θ測定で、表層からせ



図1 XRDパターンの一例 (a) SiO²粉末のXRDパターン。シャープな回折ピークをもつ結 晶性成分とハローパターンをもつ非晶質成分の混合材 (b) SiO² (Quartz型)のICDD標準パターン (Online version in color.)

いぜい数10 µmである。このように、XRDにより得られた 結果は、試料表面近くの情報であるということを忘れてはな らない。試料のより深い領域からの情報を得るためには、例 えば研磨などの試料調整により試料内部の面を出すことや、 放射光による高エネルギーX線の利用、もしくは物質との相 互作用がより小さい中性子線回折を利用することが有効で ある。一方で、試料の表面近傍を調査する場合は、入射X線 の波長の選択や試料に対してX線を低角度入射する薄膜測定 法やインプレーン測定法を利用することにより、数10 nm~ 1 µm程度の情報深さに抑えた手法を用いることが必要であ る。

X線の照射面積は、測定法や入射X線のビーム整形法にも よるが、0.1 mm~10 mm角程度である。なお、測定により得 られたXRDパターンは、X線照射面積内のすべての結晶粒か らの情報を得ているわけではなく、入射X線と回折X線の角 度関係より回折条件を満足した結晶粒の情報のみを得てい る。結晶粒径が大きい場合や結晶配向が強い場合などで、よ り多くの結晶粒からの情報を得る必要がある場合は、試料の 面内回転と揺動の実施が有効である。

2.3 X線回折法で使用される検出器の特徴

図2に、代表的な三つの検出器を用いたXRD測定の光学系 を示す。シンチレーションカウンターや比例計数管などの0 次元検出器(図2(a))は、検出面に位置情報をもたず、検出 器前の受光スリットで、回折X線の回折角度分解能を制御し、 回折角度情報および回折強度を読み取る。一方、半導体によ る1次元検出器および2次元検出器には、検出面に位置情報 がある。1次元検出器(図2(b))は、50~100 µm×数10mm 程度の細長い半導体検出素子が20方向に多数配置されてお り、それぞれの素子が回折X線の強度を計測し、各素子の積 算強度が出力される。これにより、0次元検出器と比較して数 十倍~百倍程度の回折ピーク強度が得られ、高感度化・高精 度化につながる。2次元検出器(図2(c))は、50 µm~100 µ



図2 代表的な三つの検出器を用いた XRD 測定の光学系 (Online version in color.)

m角程度の正方形の半導体検出素子が検出面に配置され、2 θ方向およびその直行方向であるχ方向に対して位置情報が ある。これにより、回折X線のデバイリングの一部を2次元 の回折パターンとして取得することができる。なお、昨今は、 半導体素子の読み取り法を制御することにより、1台の検出 器で0次元、1次元、2次元の機能をもつ検出器が普及してい る。

3 X線回折ラインプロファイル解析 による転位状態評価

1次元半導体検出器による高感度測定は、測定時間の短縮 はもちろんのこと、微量成分や超格子構造由来の強度の低い 回折ピークの検出にも大きく貢献している。また、回折プロ ファイル形状を精度よく測定することにも有効である。ここ では、ピークプロファイル形状を精度よく測定することが不 可欠な転位状態解析の事例について述べる。

結晶材料中の構造欠陥の一つである転位は、材料の加 工および熱処理によってその形態や密度が大きく変化し、 機械特性等に影響することから、その状態を把握するこ とが重要である。XRDを用いた転位状態の評価法として、 modified Williamson-Hall/Warren-Averbach (mWH/WA)法⁴や Convolutional Multiple Whole Profile fitting (CMWP)法⁵⁾、 もしくはDirect-fitting/modified Williamson-Hall (DF/ mWH)法⁶⁾が近年適用されている。mWH/WA法および CMWP法は、転位により歪みが生じた格子面間隔の変化に 起因するピークプロファイル形状、および結晶方位による弾 性異方性から生じる結晶面毎のピークプロファイル形状を 解析する方法であり、転位密度に加え、転位配列(転位下部 組織の発達度)や転位構造(らせん/刃状成分割合)および 結晶子サイズを定量的に評価可能な手法である。また、DF/ mWH法は、簡便にmWH/WA法と同等の精度で、転位密度 を算出する方法として提案されたものである。

図3-1 (a) および (b) に、フェライト系ステンレス鋼の焼 鈍材 (圧下率0%) と10~50%の圧下率で冷間圧延を施した 試料のX線回折プロファイルおよび各回折面のピーク半価 幅 (FWHM)を示す。表1に、弾性定数 C_{11} =228, C_{12} =132, C_{44} =116.5 [GPa]⁷⁾を用いて、Krönerモデル⁸⁾により計算し た回折ヤング率を示す。

図3-1 (a) のX線回折プロファイルより、圧下率が増すに つれ、ピーク半価幅が太くなっており、格子歪の増加や結晶 子サイズの低下が示唆される。図3-1 (b) の回折ピーク半価 幅からは、回折角度200増加 (回折面の面指数の増加) に伴 い、各結晶面のピーク半価幅が増加する傾向があるものの、 ヤング率の小さい (200) 面や (310) 面においては (表1参照)、 他の回折面よりも半価幅の増加量が大きく、回折角度依存性 が他の回折面と異なることが分かる。これは、結晶面毎に異 なる弾性異方性の影響や転位のらせん/刃状成分による影響 で、結晶面毎に非等方的な歪みが生じた結果である。このよ うな回折プロファイル形状に影響を与える複数の因子を考慮 し、信頼性の高い転位状態解析を行うため、mWH/WA法や CMWP法、もしくはDF/mWH法の適用が必要となる。



表1 多結晶 Fe (bcc)の各結晶方位の回折ヤング率

図 3-1 (a) フェライト系ステンレス鋼のX線回折プロファイル (0%, 10%, 30%, 50%の圧下率で冷間圧延を施した試料) (b) 各試料および各回折面の回折ピーク半価幅 (Online version in color.)

88









図3-2に、mWH/WA法による転位状態解析結果を示す。圧 下率が増すにつれて転位密度が増加し、いずれの試料も転位 配列パラメータM値が0.4程度と、1.0以下の値であることか ら、転位下部組織の発達(転位のセル構造の発達など)が予 測される。このことは、図3-3に示した走査透過電子顕微鏡に よる転位組織の観察により確認された。

転位のらせん/刃状成分割合は、圧下率が増すにつれ、ら せん成分の低下がみられる。らせん転位の低下については、 交差すべりを介した対消滅が生じていることが示唆される。 結晶子サイズは、圧下率が増すにつれ、サイズの低下がみら れている。このように、転位状態の評価をすることで、加工 硬化など材料特性に直結する現象の理解が進み、材料やプロ セスの設計へ寄与することが期待される。

2次元検出器を用いた分析事例

4.1 2次元回折パターンから得られる多彩な情報

図41に、2次元検出器を用いて測定したSi粉末の2次元回 折パターンおよび2次元回折パターンを1次元情報に変換し た1次元回折パターンを示す。Si粉末のような多結晶試料は、 測定領域内にあらゆる方向を向いた結晶粒が均等に存在する ため、2次元回折パターンは χ 方向に対して均一な強度分布 をもつ。また、1次元に変換することで、 θ -2 θ 法の測定結果 と同等な情報となる。図42に、粉末に粗粒が含まれるSi粉 末を測定した2次元回折パターン、およびSi (220) 面の回折 強度を χ 方向に抽出した強度分布を、図41のSi粉末(微細 粒)の強度分布と重ねて表示したものを示す。2次元回折パ ターンには粗粒による強度の高い回折スポット(図中矢印部) がみられ、これは χ 方向の強度分布にも現れていることが分 かる。このように、2次元回折パターンには、結晶状態の情報 も含まれており、1次元検出器では得る事の出来なかった情 報を視覚的、もしくは定量的に評価できる。

図43 (a)、(b) および (c) に、集合組織を有する α -Fe薄 板試料、試料面法線方向に対して <001>方位が平行な Si単結 晶、および <0001>方位が4° ずれている SiC 単結晶の2次元回 折パターンをそれぞれ示す。 α -Fe 薄板試料では、Si粉末と同 じ多結晶試料であるものの、集合組織の方位を反映した強度 分布を有する円弧状の回折パターンとなる (図43 (a))。一 方、単結晶試料 (図4-3 (b) および (c)) では、単一の回折スポッ トが得られ、試料法線方向に対して <001>方位が平行な Si単 結晶では、2次元回折パターンの中心 ($\chi = 0$) を通る位置に (004) 面の回折スポットが、試料面法線方向に対して <0001>



Si粉末の2次元回折パターンおよび2次元回折パターンを1 図 4-1 次元情報に変換した1次元回折パターン (Online version in color.)





粗粒が含まれるSi粉末の2次元回折パターンおよび(220)面 図4-2 の強度を χ 方向に抽出した強度分布 (Online version in color.)



図 4-3 (a) 集合組織を有する α-Fe 薄板試料、(b) 試料法線方向に対して <001> 方位が平行な Si 単結晶および (c) <0001> 方位が 4° ずれている SiC 単結晶の2次元回折パターン (Online version in color.)

方位が4°ずれているSiC単結晶では、2次元回折パターン の中心から4°傾いた位置に {000ℓ} 面の回折スポットが生 じる。2次元回折パターンを取得し、その強度分布や回折ス ポット位置を解析することで、結晶方位の情報を簡易に、か つ定量的に評価することが可能である。

4.2 2次元検出器を用いた結晶配向性の評価

試料をいくつかのχ方向に傾け、測定を都度繰り返すこと により、2次元回折パターンの情報をχ方向に繋ぐことが可 能である。これは広域逆格子マップとよばれ、例えば、薄膜 材料においては、基盤と薄膜の方位関係や格子ミスマッチの 評価に利用されている。また、広域逆格子マップは、結晶の 配向性や配向状態の評価にも利用できる。

以下では、異方性ネオジム磁石の結晶配向性を評価した事

例を紹介する。図4-4 (a)、(b) および (c) に、異方性ネオジ ム磁石について実施した θ-2 θ測定、極点図測定、および広域 逆格子マップ測定の結果をそれぞれ示す。図4-5 (a)、(b) お よび (c) には、各測定手法により得られる結晶面の方位情報 の模式図を示す。 θ-2 θ 測定では、ネオジム磁石の主相であ るNd₂Fe₁₄Bの {00 ℓ} 面回折ピークが高い強度で検出され、 Nd₂Fe14Bの磁化容易軸 (c軸) が試料面法線方向 (ND) と平 行であることを推定できる。極点図測定では、特定結晶面の 3次元方位分布を把握でき、Nd₂Fe14B相の{00ℓ}面はND方 向に垂直で、{112}面はNDを軸として回転した方位である ことから、この試料はND //c軸とした1軸配向を有してい ることが確認できる。広域逆格子マップ測定では、2次元平 面上における複数結晶面の結晶方位分布(χ方向強度分布) および方位関係の全体像を把握でき、数値化した定量的評価





図4-5 各測定法により得られる結晶面の方位情報の模式図(青矢印)(Online version in color.)

も可能である (図44 (c) 挿入図)。また、回折ピーク幅 (Q方 向強度分布) からは、結晶性の評価も可能である。結晶性の 異なる第2相が混在している場合などは、それらを識別した 解析が可能となる。

材料を構成する結晶の配向性は、その材料の機械特性、電気・ 磁気特性、化学反応性や外観など、様々な材料特性に大きな影 響を及ぼすため、これら評価技術を活用し、結晶の配向性を評 価することで、金属材料、磁性材料、グラファイトなどの積層材 料、表面処理被膜、さらにアモルファス金属中の結晶性物質な ど、多様な材料の開発や製造プロセスの設計に寄与できる。

なお、局所の結晶配向性を評価するEBSD法(後方散乱電 子回折)と比較して、X線回折法は広い領域を計測するため、 試料のより代表性の高い配向性を評価可能である。また、X 線は磁場の影響を受けないため、着磁したままの状態で測定 可能である。

5 X線回折を用いた定量分析法の 進展

XRD法による定量分析は、含有する結晶相の質量もしく は体積濃度と、その結晶相から得られる回折ピークの積分強 度に相関があることを利用している。定量分析の手法は大き く分けて2通りあり、標準物質を用いて検量線を作成する検 量線法と、理論計算によって定量する理論計算法がある。理 論計算法としては、Rietveld法⁹⁾による回折パターンフィッ ティングやReference Intensity Ratio (RIR)法¹⁰⁾が知られ ており、これらの手法は、定量したい物質の結晶構造情報 やRIR値が必要である。この他に、Rietveld法などの回折パ ターンシミュレーション機能を用いて、試料中に各結晶相が 等量の重量比で存在していると仮定した場合の、各結晶相の 回折ピークの相対積分強度比を理論計算により求め、その値 と測定で得られた回折ピークの積分強度を比較することで定 量を行う方法もある¹¹⁾。この方法は、金属元素置換が起こる 鋼中炭化物M₂₃C₆など、データベースにはない物質の場合に 有効な手法で、かつ複数の結晶相の定量が簡易に実施可能な 手法である。

また、近年、理論計算法で、従来までとは異なる新しい計 算理論を用いるDirect-Derivation (DD)法³⁾が発表された。 この手法は、結晶相からの散乱強度が、結晶相の総電子数の 2乗に比例することを利用した手法であり、測定回折パター ンから求めた各結晶相の回折ピークの総積分強度と化学式 (化学組成情報)のみから定量値を算出することが可能な手 法である。

計算による定量法の定量精度を検討するために、Al₂O₃を

31



図5 (a) Al₂O₃, SiO₂、Si混合粉末のXRDパターン (b) 各定量法による定量計算結果 (Online version in color.)

36 mass%、SiO₂を55 mass%、Siを9 mass%で混合した粉 末のXRD測定をおこない、同じデータに対して4種類の手 法を用いて定量計算を実施した。図5 (a) と (b) に、得られ たXRDパターンと定量計算結果をそれぞれ示す。図5 (b) よ り、いずれの手法の結果も混合量との差が1~3 mass%以下 となっており、大きな違いは生じていないことが分かる。こ のことは、DD法も、Rietveld法やRIR法と同じく、化合物相 の定量法として有効に活用できることを示している。今後、 DD法を適用することで、従来までは定量が難しかった化合 物 (例えば、構造情報の無い低結晶性物質や高分子材料など) の評価も可能となることが期待できる。

6 おわりに

本稿では、XRD法の基本的原理を説明した後に、実験室系 XRD装置やデータ演算処理の近年の進展に注目し、1次元半 導体検出器による高強度・高精度測定を活用したステンレス 鋼の転位状態解析、2次元検出器による2次元回折パターン を活用した結晶配向性の評価、および新しい解析理論を用い た結晶相定量分析について紹介した。

XRD法は、確立されたX線回折結晶学に基づく物理現象を 利用するもので、測定法や解析法においては、回折現象が発 見されてからの長い歴史と豊富な技術の積み重ねがある分析 手法である。また、本稿で紹介したように、XRD法は、検出 器の飛躍的な進歩や様々な解析プログラムの開発により、感 度、精度ともに大きく向上している。本稿では触れなかった が、微小部測定や薄膜測定、また、その場測定やオペランド 測定などと組み合わせれば、さらに応用は広がる。高機能材 料の評価において、今後もますます重要な手法として、産業 界の発展に貢献し続けていくことを期待する。

謝辞

茨城大学、理工学研究科 (工学野)物質科学工学領域の佐藤成男教授には、mWH/WA法およびCMWP法による転位 状態の解析法を検討するにあたり、多大なご支援・ご指導を 頂きました。また、JFEスチール(株)につきましても、検討 において、多大なご支援を頂きました。ステンレス鋼・鉄粉 研究部の水谷映斗主任研究員には、フェライト系ステンレス 鋼のデータをご提供頂きました。この場をお借りして、ご支 援・ご協力下さった方々にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 北原周:ふぇらむ, 27 (2022) 5, 64.
- 2) 平修二, 田中啓介, 山崎利春: 材料, 27 (1978) 294, 251.
- 3) H.Toraya : J. Appl.Cryst., 49 (2016), 1508.
- T. Ungár and A. Borbély : Appl. Phys. Lett., 69 (1996), 3173.
- 5) G. Ribárik, J. Gubicza and T. Ungár : Mat. Sci. Eng. A, 387-389 (2004), 343.
- 6) S. Takaki, T. Masumura and T. Tsuchiyama : ISIJ Int., 59 (2019), 567.
- 7) A.E.Lord, Jr and D.N.Beshers : J. Appl. Phys., 36 (1965), 1620.
- 8) E.Kröner: Zeiteschrift Physik, 151 (1958), 504.
- 9) H. M. Rietveld : J. Appl. Cryst., 2 (1969), 65.
- 10) F.H. Chung : J. Appl. Cryst., 7 (1974), 513.
- 11) 田中千津子,橋本哲:材料とプロセス,16 (2003),714.

(2022年11月18日受付)