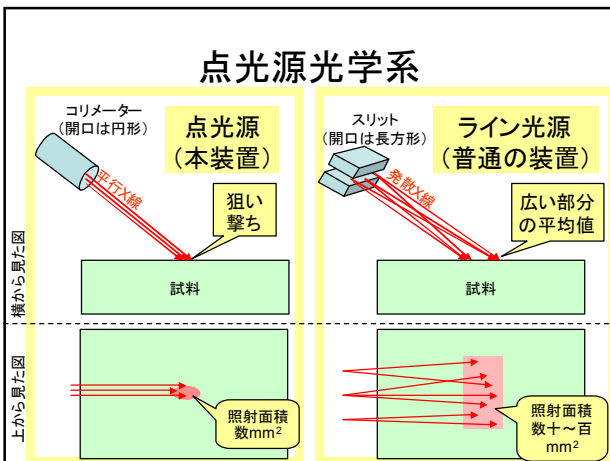
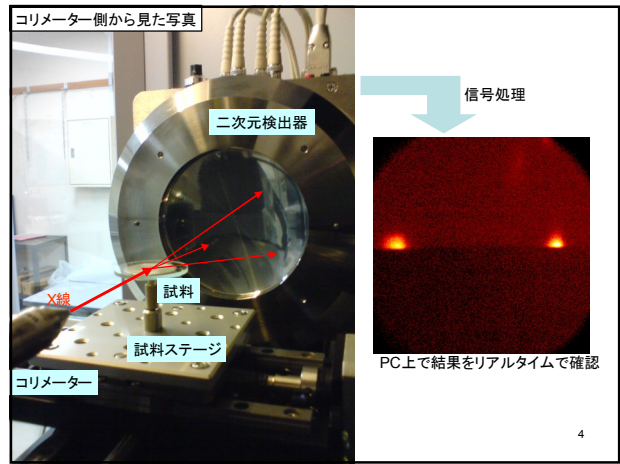
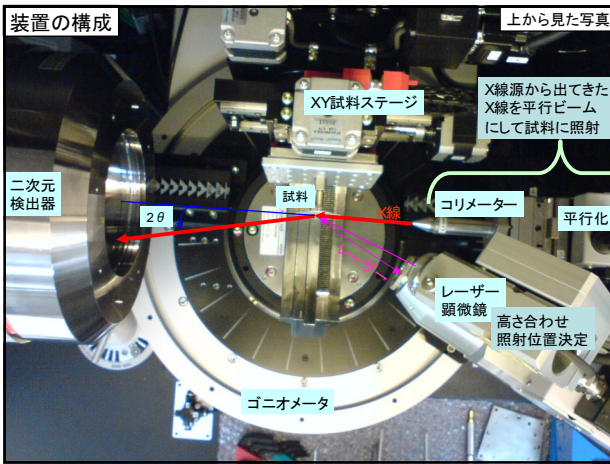


# 分析支援センターに導入された X線回折装置の特徴と実用例

中村・史研究室  
博士課程学生  
春本高志

## 装置の概要

- 名称 Bruker D8 DISCOVER
  - 主な装備
    - 高輝度、点光源のX線
    - 4軸ゴニオメータ
    - XYZ軸試料ステージ
    - 二次元検出器
- 
- 高温チャンバー



## 点光源 詳細

- 本装置 (点光源光学系)
  - 直径0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1mmコリメーター有り
  - コリメーター径と入射角から照射する面積が決まる (数mm<sup>2</sup>以下)
  - よって、基本的に、**試料の局所部分を狙い撃って、その部分からの結果を得る (逆に言うと、狙い撃ちしか出来ない)**
  - 利点: 欲しい部分を狙える  
XYステージにより試料内のマッピングは可
  - 欠点: 試料全体の平均値を取得するのは不得意

## 可能な測定法 一覧

- 二次元検出器(HiSTAR、GADDS)
  - (微小部分の)XRD
  - 試料位置を変えてのマッピング
  - 逆空間マッピング
  - Smap(広域( $2\theta, \psi$ )マッピング)
  - In-plane XRD(面内XRD)
  - 極点図
  - 応力解析
  - In-situ高温XRD
- 0次元検出器(シンチレーションカウンター)
  - XRR(X線反射率法)

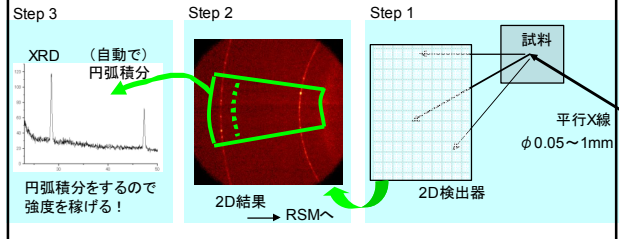
7

二次元検出器

お奨め度(3段階): ☆、測定時間: 数分~30分

## (微小部分の)XRD測定

- 微小部分を照射、デバイリングの一部を取り込み、円弧積分して見かけ普通のXRDチャートになる



二次元検出器

## 測定における注意点

- 微小部分しか測定できない
  - 二次元検出器を用いて測定する場合、入射ビームの径が、そのまま $2\theta$ におけるピークの幅になってしまう
  - そのため、まともな測定をするには、ビーム径を細くしなければならない
  - 例えば、メーカー推奨の $\phi 0.1\text{mm}$ のコリメータを使うと、照射される範囲は $\phi 0.1\text{mm}$ の数倍程度と考えられる
  - よって、望むと望まなくと、微小部分の分析となる
- 極点図、相同定など、 $2\theta$ に対する要求がきつくない場合(ピークがブロードになってもかまわない場合)は、大きめのコリメータ可

9

二次元検出器

狙い撃ちをしたい人にとってのお奨め度(3段階): ☆☆☆

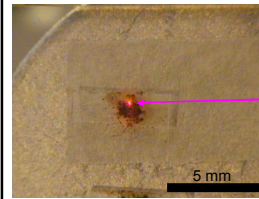
## 微小部分XRDの実用例

- 微量粉末XRD

分析に必要な粉末の量は、

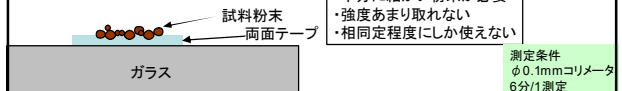
**耳かき半杯以下!**

(ピンセットの先に乗るくらいあれば十分)  
(SEM観察用試料と同じ要領)



分析している部分は、赤色レーザーマーカーで照射される

- 利点
- ごく少量でXRD測定可能
- 弱点
- 十分に細かい粉末が必要
  - 強度あまり取れない
  - 相同定程度にしか使えない

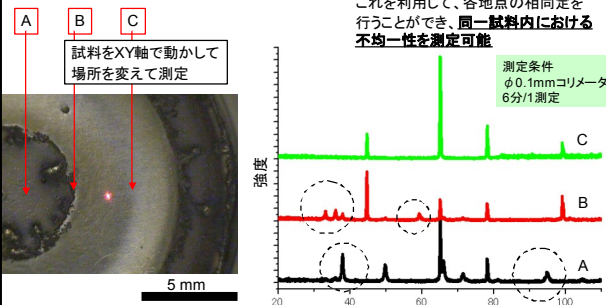


二次元検出器

## 試料位置を変えてのXRD

A地点、B地点、C地点で観察されたXRDプロファイルは微妙に異なる

↓  
これを利用して、各地点の相同定を行うことができ、**同一試料内における不均一性を測定可能**



二次元検出器

## XRD測定 まとめ

- 本装置によるXRD測定法の特徴

- 二次元検出器

- 円弧積分により強度稼げる
- 角度は一応  $0.02^\circ/\text{step}$
- ただし、複雑な演算が含まれるので、**精密な解析には向かない**

- 微小部分測定

- X線照射領域は、数 $\text{mm}^2$ ぐらいである
- よって、測定したい部分を狙い撃ちできる
- 逆に、試料の平均的な情報を求めるのには向かない(結晶粒の大きい場合は要注意)

(注) 粉末で十分に量がある場合は、普通の装置で測定するほうがまともな結果得られる

二次元検出器 お奨め度(3段階):☆☆、測定時間:数分~10分

## 逆空間マッピング

- 二次元検出器の結果から、逆空間マップを付属ソフト上で算出可能

Step 3' 逆空間マッピング 演算

Step 2 2D結果 RSMへ

Step 1 2D検出器

試料  
平行X線  
 $\phi 0.05 \sim 1\text{mm}$

二次元検出器 測定条件  $\phi 0.1\text{mm}$  コリメータ 3分/1測定

## 逆空間マップの実用例

- Si多結晶粉末
  - 円弧状の強度分布 → 無配向

無配向の場合は、円弧状に強度が出てくる

$q_z$  (2 $\theta$ 方向)  
強度 → 色あい

$q_y$  (ロックンガープ方向)

二次元検出器 測定条件  $\phi 0.1\text{mm}$  コリメータ 1分/1測定

## 配向膜の逆空間マップ

- (111)配向したPt薄膜

逆空間マップ上で収束して存在 → 配向している (結晶面の方向はそろっている)

もし、無配向ならば、円弧状になるはず！  
→ そうではないので配向しているといえる

二次元検出器

## 逆空間マップ 詳細

- 二次元検出器
  - 2 $\theta$ 方向、あおり角方向、共に33° 範囲をまとめて取り込む
  - 強度の弱い試料も33° 同時に取り込むので短時間で測定可
- 角度分解能
  - 入射ビームの角度発散は約0.04°
  - 二次元検出器の角度分解能は約0.03°
  - しかし、検出器の中心部以外では常にあおり角がつくので、精密な測定には不向き

約33°

約33°

二次元検出器 お奨め度(3段階):☆☆、測定時間:30分~数時間

## Smmap(広域(2 $\theta$ , $\psi$ )マッピング)

- $\theta$ -2 $\theta$ 法を、あおり角 $\psi$ を変えて測定したのに相当
- 条件を入れると自動で(2 $\theta$ ,  $\psi$ )マップになる

試料表面垂直方向 結晶面の面ベクトル

あおり角  $\psi$

強度 → 色あい

2 $\theta$ 方向

測定条件  $\phi 0.1\text{mm}$  コリメータ 30分/1測定

二次元検出器 測定条件  $\phi 0.1\text{mm}$  コリメータ 30分/1測定

## Smmapの実用例

- (111)配向のPt薄膜

測定結果

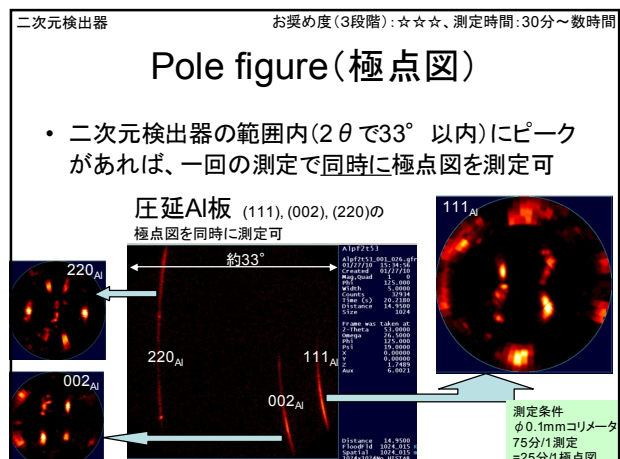
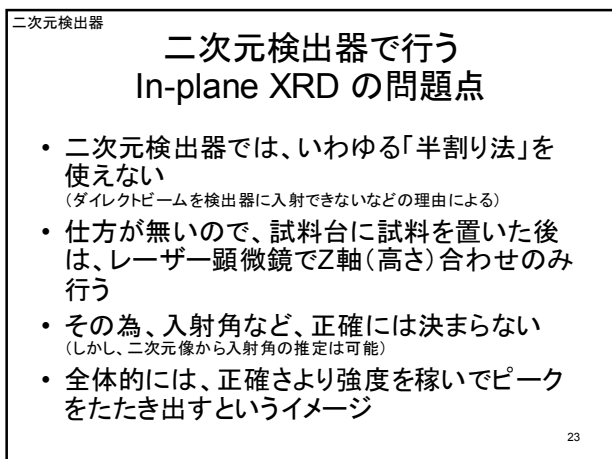
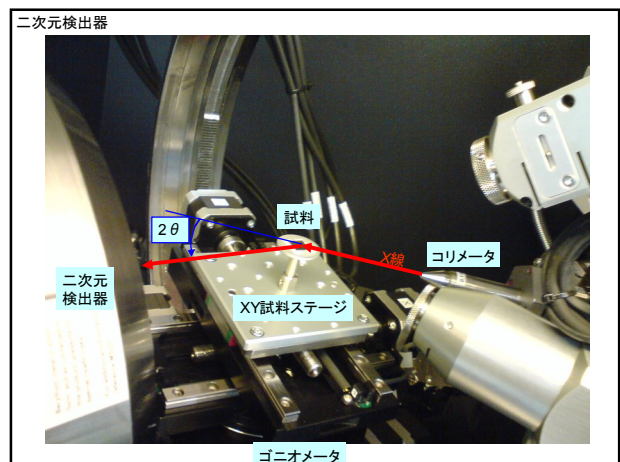
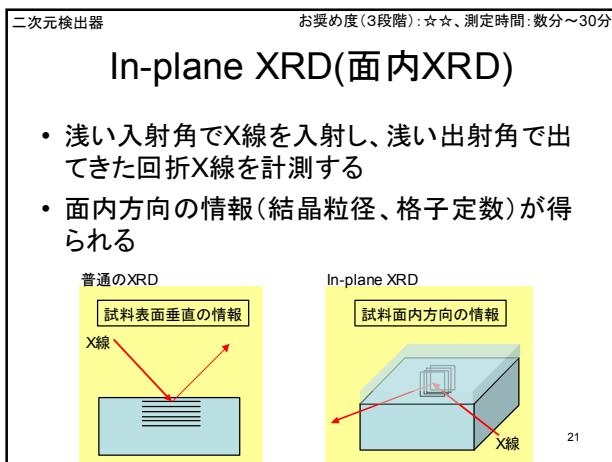
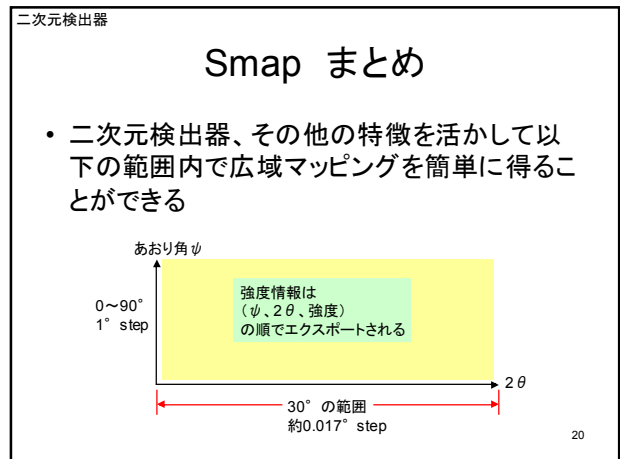
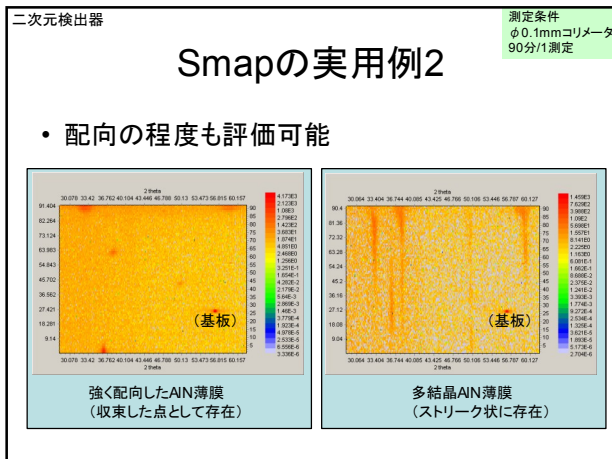
111<sub>Pt</sub> 200<sub>Pt</sub>

基板

比較することにより (111)配向しているとわかる

計算結果

(111)配向の時、どこにピーク出すのかについて付属ソフトで計算した結果 (結晶構造を変えて計算することも可能)



二次元検出器 お奨め度(3段階):☆☆☆、測定時間:30分~数時間

## 応力測定

- $\sin^2\psi$ 法を用いる
- 材料の情報、測定に使うピークを入力するとほぼ自動で応力を計算するソフトが付属
- 注意点
  - 本装置で分析する範囲は数mm<sup>2</sup>
  - よって、XYステージで選んだ分析場所のローカルの応力を測定可能(利点)
  - しかし、その測定結果は、試料全体を反映しているわけではない(欠点、木を見て森を見ず)

25

二次元検出器

### 圧延Al板の応力測定

**条件設定**

Correction:  Absorption,  Background 5 points at edges,  Polarisation,  K-alpha 2 ratio 0.50,  Smooth

Peak Evaluation:  Gravity 30,  Sliding Gravity 10,  Parabolic 70,  Fit Standard,  Fit Pearson VII

Integration: Current HKL 311, 2 Theta start 76.932, 2 Theta stop 79.871, Gamma start 105.966, Gamma stop 74.098, Subregions 10, Step 0.100, Peak rejection 20%

2D実験結果 (同様の結果が数十枚有り)

計算に使う材料の各種定数

Material	H	K	L	Wavelength	2Theta	Poisson	Young	S1	1/2 S2	Anz
Al	3	1	1	Cu_Ka1	78.225	0.350	69300	-5.051E-6	1.948E-5	1.000

測定条件:  $\phi$ 0.1mmコリメータ 30分/1測定

二次元検出器

### 計算結果

Peak Evaluation:  Sliding Gravity,  Standard,  Parabolic

Stress model:  Normal,  Normal + Shear,  Biaxial + Shear,  Triaxial

Crystal: 2Theta0 78.370, d0 0.1219 nm

Stress tensor (MPa):

111.1 ± 0.0	4.6 ± 0.0	0.0 ± 0.0
4.6 ± 0.0	115.9 ± 0.0	0.0 ± 0.0
0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	111.1 ± 0.0

Stress orientation:  $\sigma_{11}$  118.4,  $\sigma_{22}$  115.9,  $\sigma_{33}$  111.1

Scalar stress (Phi, Psi): Normal 115.9 ± 0.0, Shear 95.9 ± 0.0, Psi = 0, Psi = 90

27

二次元検出器

### 計算結果

Stress model:  Normal,  Normal + Shear,  Biaxial + Shear,  Triaxial

Crystal: 2Theta0 78.370, d0 0.1219 nm

Stress tensor (MPa):

111.1 ± 0.0	4.6 ± 0.0	0.0 ± 0.0
4.6 ± 0.0	115.9 ± 0.0	0.0 ± 0.0
0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	111.1 ± 0.0

Stress orientation:  $\sigma_{11}$  118.4,  $\sigma_{22}$  115.9,  $\sigma_{33}$  111.1

Scalar stress (Phi, Psi): Normal 111.1 ± 0.0, Shear 115.9 ± 0.0, Psi = 0, Psi = 90

28

二次元検出器 お奨め度(3段階):☆☆☆、測定時間:数時間~

## 点光源、XYステージの活用

- 点光源 → 局所部分狙い撃ち
- XYステージ → 狙い撃ちする場所の決定

応用例

狙い撃ちの領域 (レーザーマーカー)

使用するコリメータ径、入射角より照射領域が決まる → XY方向の分解能

- (応力測定) 試料内の応力分布を調査
- (極点図) 圧延板の外側と内側での集合組織の違いを調査

29

二次元検出器 お奨め度(3段階):☆☆、測定時間:数時間~

## 高温in-situ XRD

- 温度を変えながら測定
  - 熱膨張係数、高温での相変態など観察可能
- 装置の変更点は、試料ステージを高温用に変更するのみ
  - 原理的には、これまで説明した全ての測定法が可能
  - しかし、配線などの都合は考慮する必要有り
  - 例: 高温での逆空間マッピング → 再結晶過程を追える?
- 測定の際の注意点
  - 高温用試料ステージ(インコネル)、試料固定用クリップ、ドームのピークが出てくる

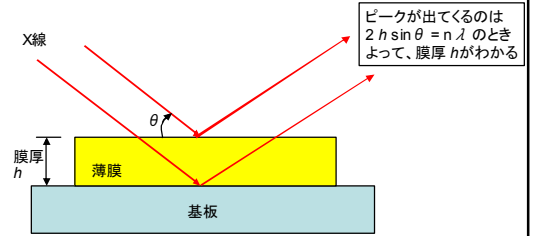
30

### 二次元検出器 と X線出力

- 出力は50kV, 22mA(仕様)であるので、1.1kWしかない
- しかし、二次元検出器などの効果で、体感的には、管球以上・回転陽極以下
- よって、**出力 数kW程度の装置**といえる
- (注)シンチレーションカウンターを用いて測定を行うと、パワー不足を感じる。よって、シンチレーションカウンターは、ほぼXRR専用の検出器

### XRR(X線反射率法)

- 基板上的の薄膜の膜厚(数nm~100nm以下)を比較的簡単に測定可能

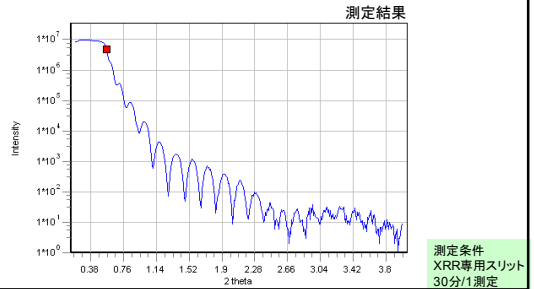


### XRR2

- その他、測定可能なパラメータは
  - 物質の密度、表面・界面粗さ
  - 多層膜の場合、多層の周期、各層の膜厚
- 自動半割りプログラム、XRRシミュレーションプログラムは付属している
- 注意点
  - 試料は、鏡面程度で平滑であることが前提
  - シミュレーションの際に初期値が必要(特に多層膜の場合、単層の場合ははてきとうに初期値を入れる)

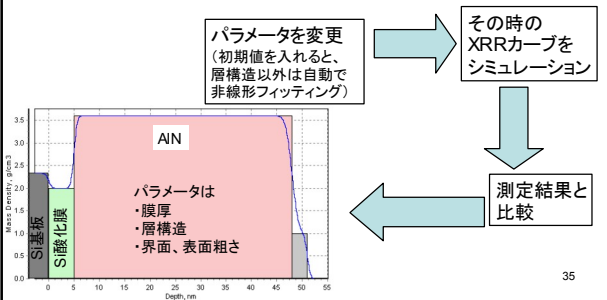
### XRR 実用例

- Si基板上に、AINを堆積させた試料



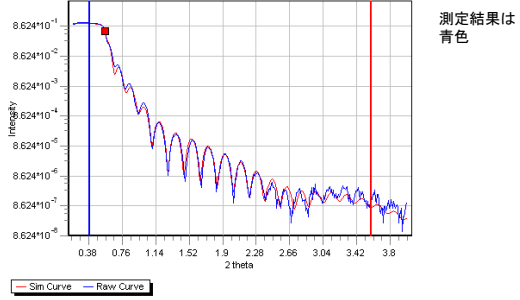
### XRR 解析手順

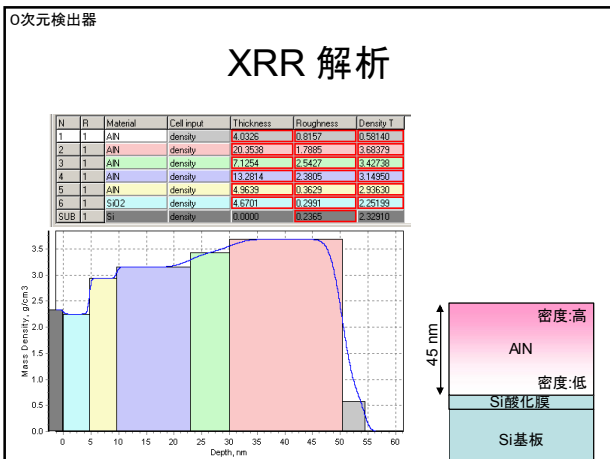
- XRRカーブシミュレーション用のモデル



### XRR 解析

- XRRカーブシミュレーション(赤色)





### まとめ

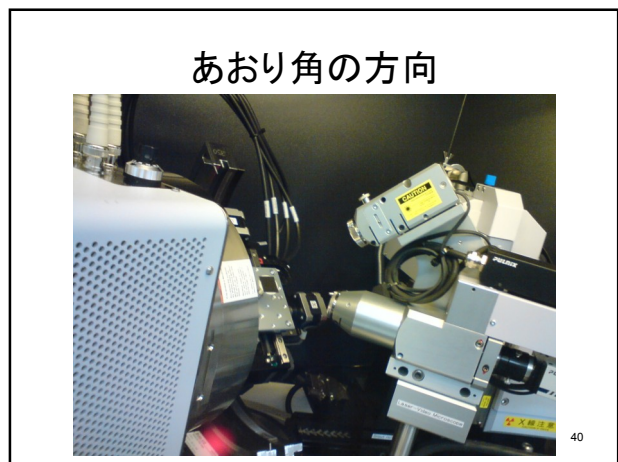
- 本装置は、多くの特徴を持つ装置である

**主な特徴: 狙い撃ち(しかできない)、迅速測定**

	本装置	普通の回折計
分析範囲	数mm <sup>2</sup> (場所はXYステージで自由に選択可)	数十~百mm <sup>2</sup> (場所の選択は不可)
検出器	二次元 (33° まとめて計測) 0次元検出器も付属	0次元 (検出器を動かすことで計測)
精度、速度	速度優先	精度優先

ご清聴ありがとうございました

39



二次元検出器

### 試料に対する要求

- 透明な試料は×
  - 赤色レーザーを用いて試料の高さあわせを行っている
  - その為、透明基板上に形成された透明薄膜試料は、高さあわせ難しい(数箇所スポットが出てくるので)
  - 試料の高さあわせを失敗すると、まともな情報が得られない(が、何かしらのデータは得られるので更にたちが悪い)

The diagram shows a red laser beam hitting a sample on a stage. The sample consists of a substrate (基板) with a thin film (薄膜) on top. The substrate is supported by a tape (テープ) with gaps (空隙). The entire setup is on a sample stage (試料台).

41