

材料計測学

前回：組織・構造(1)(光顕・電顕)

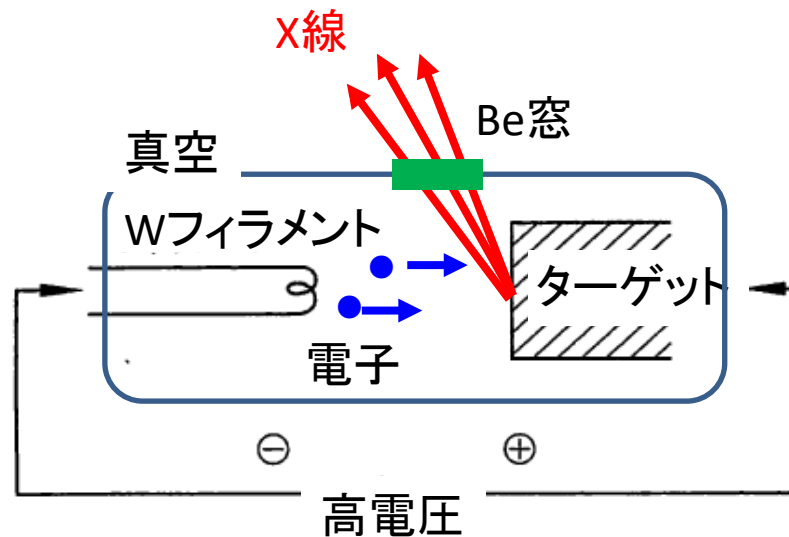
今回：組織・構造(2)(回折：X線回折を中心に)



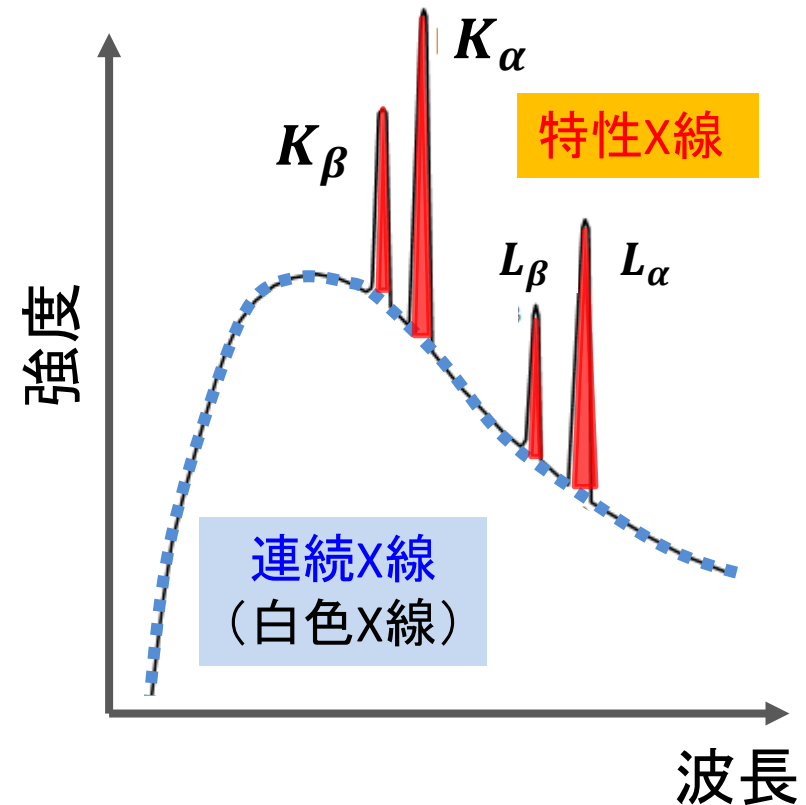
動画2

担当：マテリアル鎌田

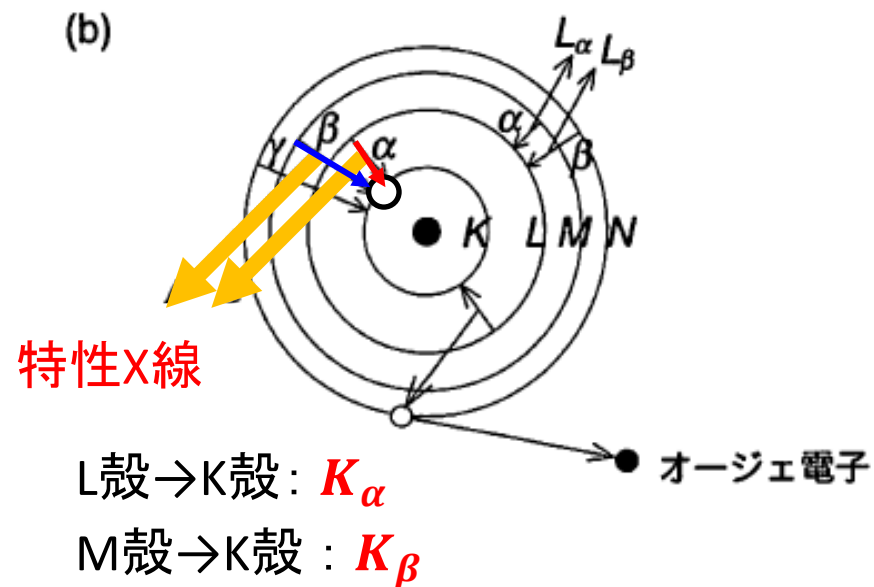
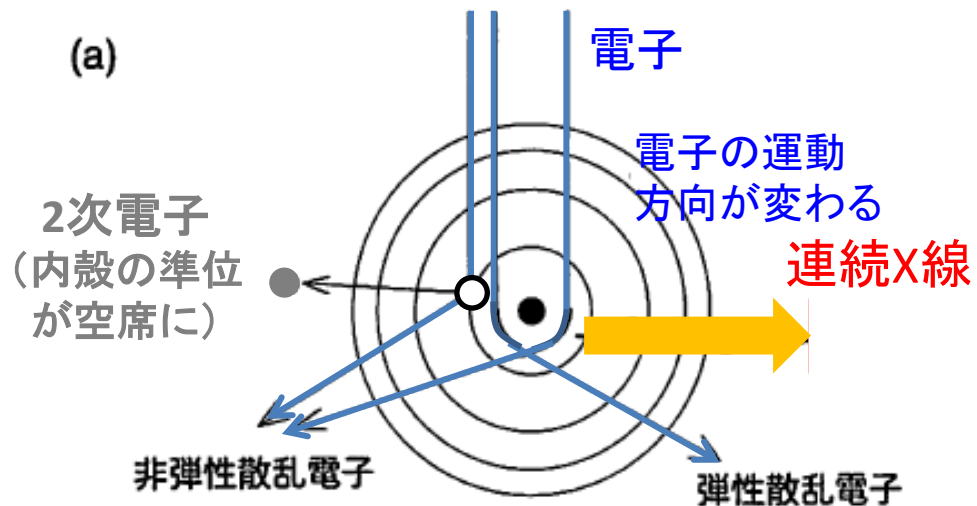
●X線の発生



●X線スペクトル



●電子と金属ターゲットとの相互作用



●特性X線の波長

物質	原子番号	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
Cr	24	2.294	2.290	2.085
Fe	26	1.940	1.936	1.757
Co	27	1.793	1.789	1.621
Cu	29	1.544	1.541	1.392
Mo	42	0.7135	0.7093	0.6323
Ag	47	0.5638	0.5594	0.4970
W	74	0.2188	0.2090	0.1844

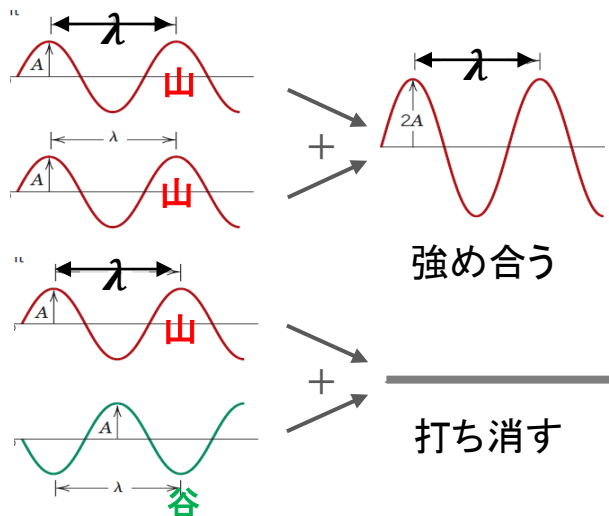
$$\lambda_{\text{Cu-K}\bar{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3} = 1.542 \text{ \AA} = 0.1542 \text{ nm}$$

通常のX線回折測定では、連続X線をカットし、特性X線のみ利用

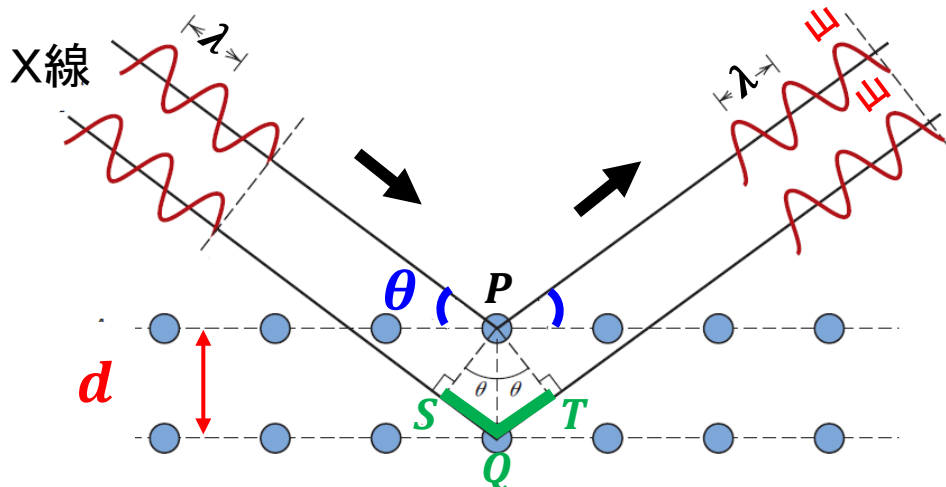
… 波長 λ : 固定

●波の性質

λ : 波長



●X線回折



行路差: $SQ + QT = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$

→ 波長の整数倍で強め合う

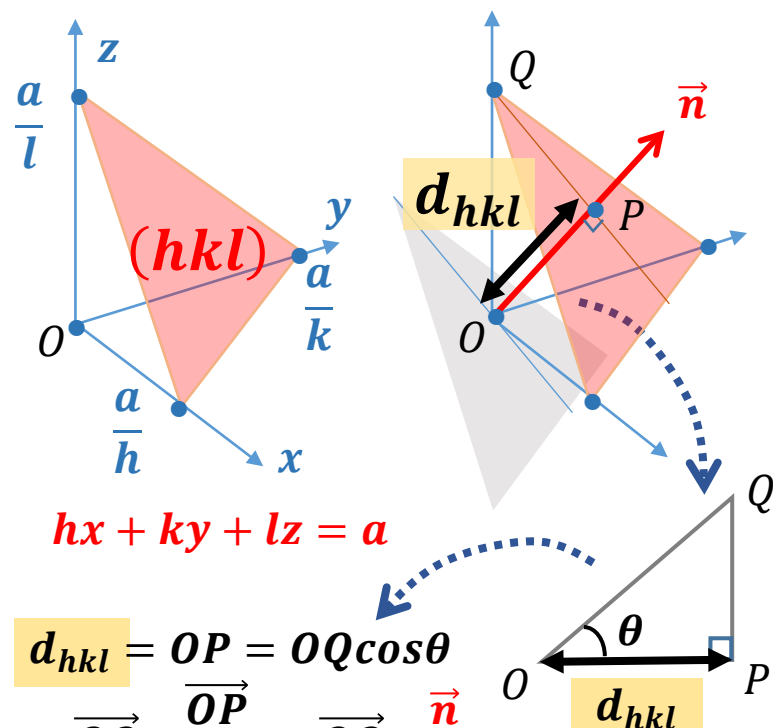
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

ブラッグ条件

● (hkl) 面の面間隔

ここでは、立方晶(格子定数: a)



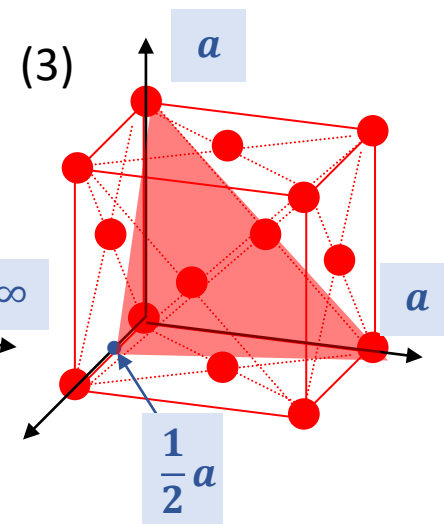
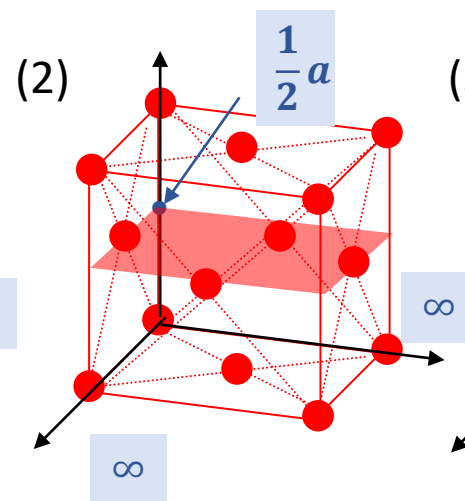
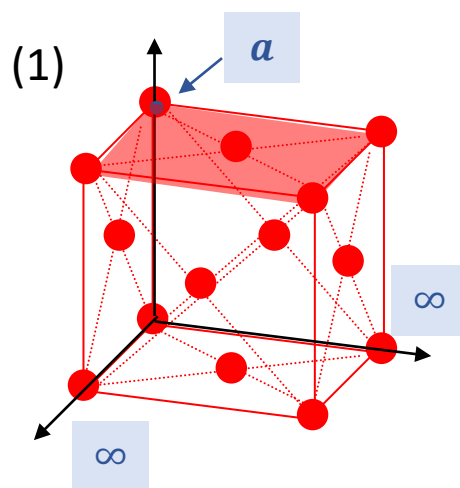
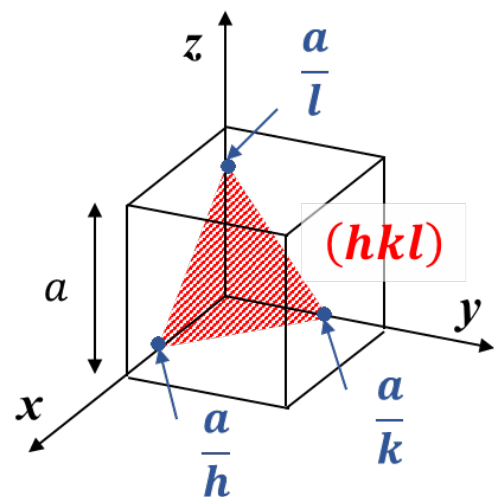
$$d_{hkl} = OP = OQ \cos \theta$$

$$= \overrightarrow{OQ} \cdot \frac{\overrightarrow{OP}}{|\overrightarrow{OP}|} = \overrightarrow{OQ} \cdot \frac{\vec{n}}{|\vec{n}|}$$

$$\overrightarrow{OQ} = \left(0, 0, \frac{a}{l}\right) \quad \vec{n} = (h, k, l)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

●原子面の表現:ミラー指数(FCC)



	x	y	z
交点	$\frac{a}{h}$	$\frac{a}{k}$	$\frac{a}{l}$
格子定数で割る	$\frac{1}{h}$	$\frac{1}{k}$	$\frac{1}{l}$
逆数	h	k	l
分数なら整数に	---	---	---
丸カッコ	(hkl)		

x	y	z
∞a	∞a	a
∞	∞	1
0	0	1
---	---	---
(001)		

x	y	z
∞a	∞a	$\frac{1}{2}a$
∞	∞	$\frac{1}{2}$
0	0	2
---	---	---
(002)		

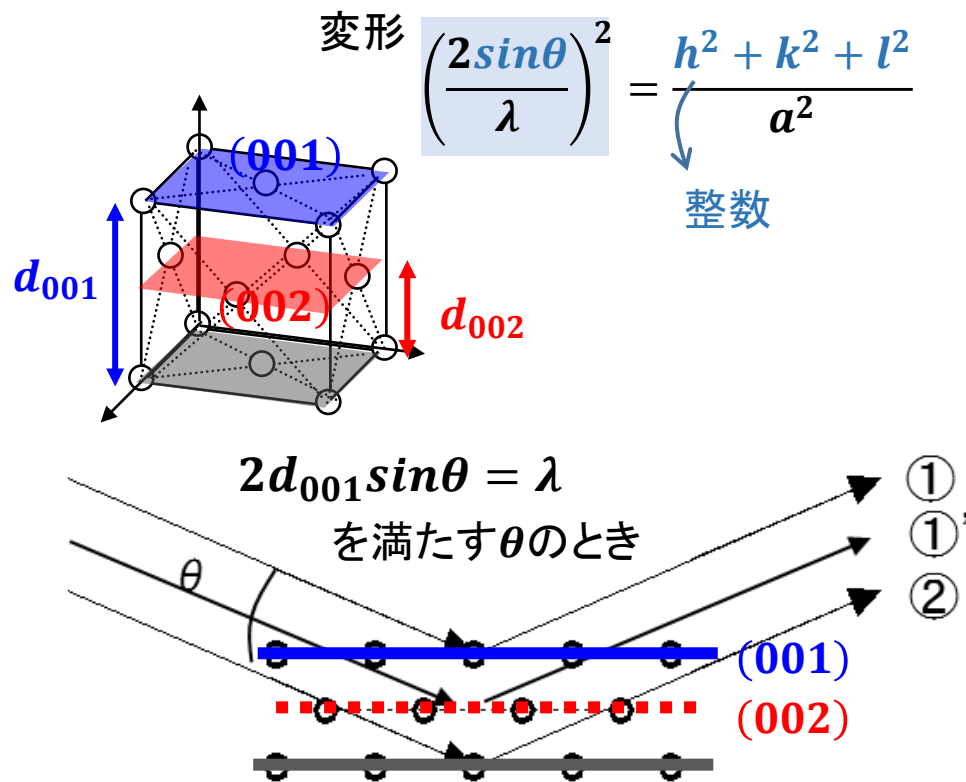
x	y	z
$\frac{1}{2}a$	a	a
$\frac{1}{2}$	1	1
2	1	1
---	---	---
(211)		

注: $\frac{1}{\infty} = 0$

●面指数と回折 (以下、 $d = d_{hkl}$, $n = 1$)

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



①②は強め合うが、①①'は打ち消し合い、消滅

FCCでは、(001)回折は消える

$$(d_{001} = 2d_{002}, \quad 2d_{002}\sin\theta = \lambda/2)$$

●回折条件(消滅則)

BCC ... $h+k+l$ が 偶数 強め合う

FCC ... h,k,l がすべて偶数か奇数

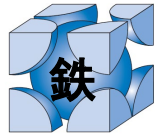
(数式で導出: B3 固体物理学)

入射角 θ の小さい順... $h^2 + k^2 + l^2$ の順で整理

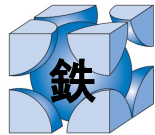
$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h+k+l$	BCC	偶奇	FCC
1	100	1	×	mix	×
2	110	2 : 偶	110	mix	×
3	111	3	×	all	111
4	200	2 : 偶	200	all	200
5	210	3	×	mix	×
6	211	4 : 偶	211	mix	×
7	---	---	---	---	---
8	220	6 : 偶	220	all	220
9	300,221	3,5	×	mix	×
10	310	4 : 偶	310	mix	×
11	311	5	×	all	311

●X線回折実験の例

(a)

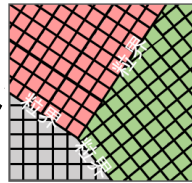
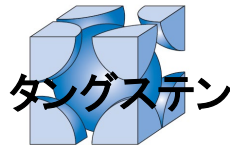


(b)

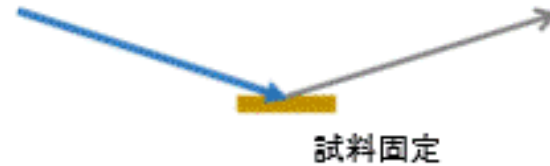


(粉末試料でも同じ)

(c)



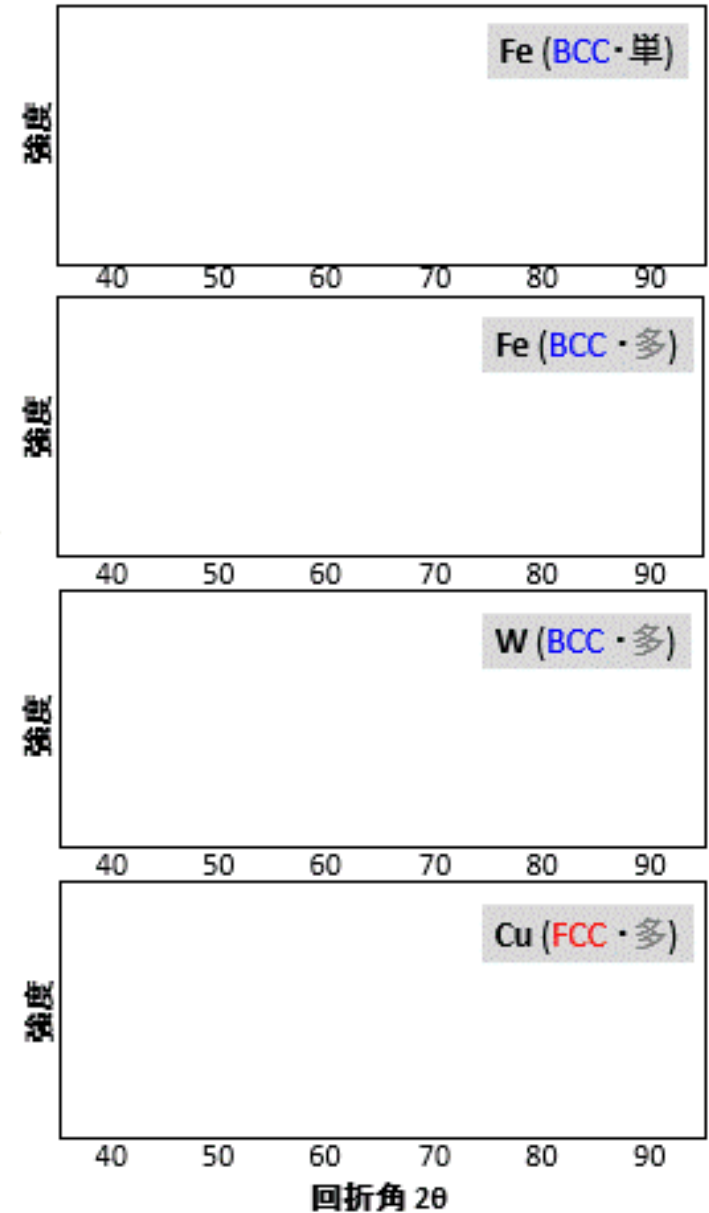
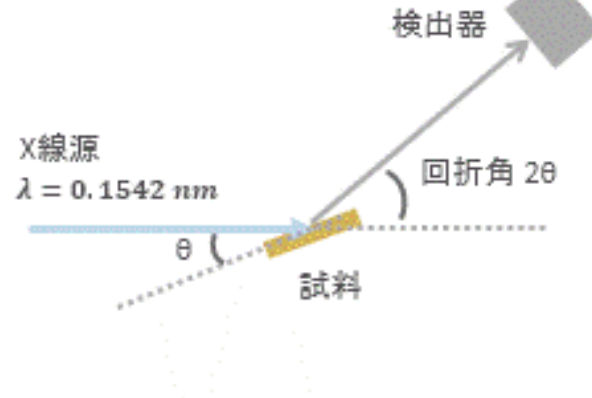
(d)



$\lambda = 0.1542 \text{ nm}$
X線源を固定

試料を θ 動かす

検出器を
 2θ 動かす



(注: 強度は最大値で規格化)

●結晶構造の判定、指数付け、格子定数の算出

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

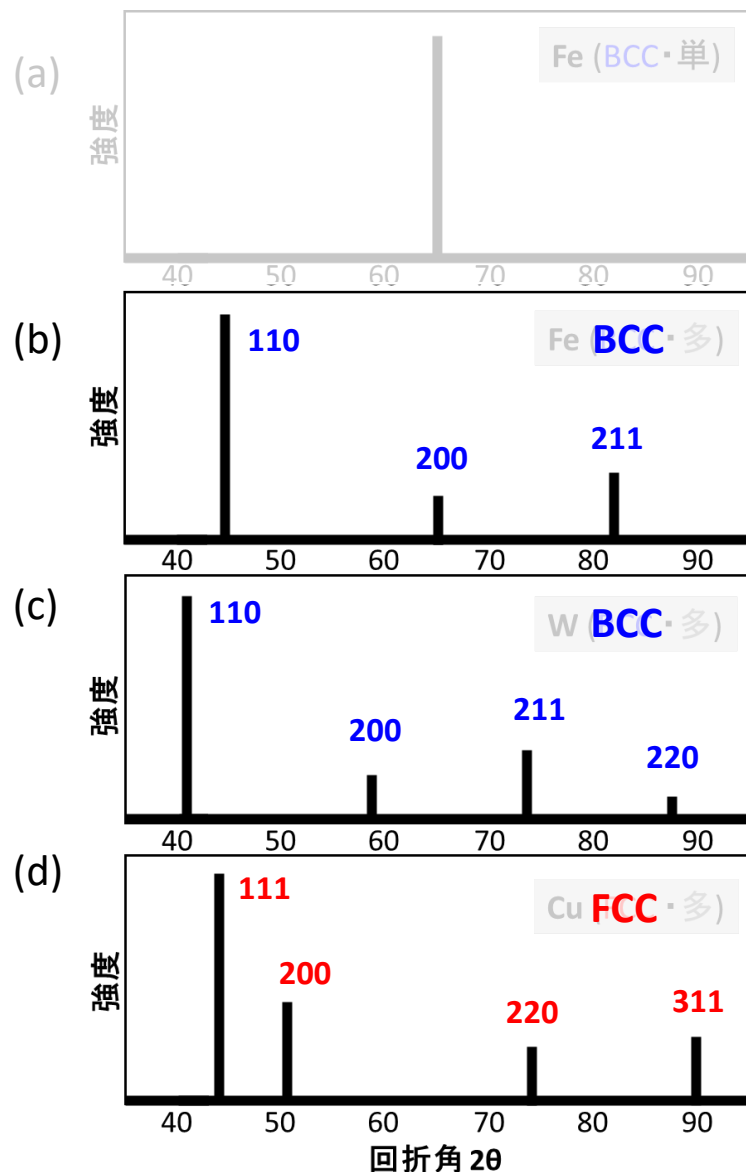
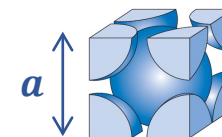
$$\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \propto h^2 + k^2 + l^2 \quad \text{整数}$$

回折ピークが生じるミラー指数

BCC	$h^2+k^2+l^2$	比
110	2	1
200	4	2
211	6	3
220	8	4

FCC	$h^2+k^2+l^2$	比
111	3	3
200	4	4
220	8	6
311	11	11

訂正
8



	2θ	$\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2$	比	$\times 3$
(b)	44.71	24.34	1	---
	65.08	48.68	2	---
	82.42	73.03	3	---
(c)	40.42	20.08	1	---
	58.49	40.16	2	---
	73.50	60.24	3	---
	87.41	80.32	4	---
(d)	43.36	22.96	1	3
	50.49	30.61	1.33	4
	74.20	61.22	2.67	8
	90.03	84.18	3.67	11

(例)

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} = \frac{0.1542 \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}}{2\sin(44.71/2)} = 0.2867 \text{ nm}$$

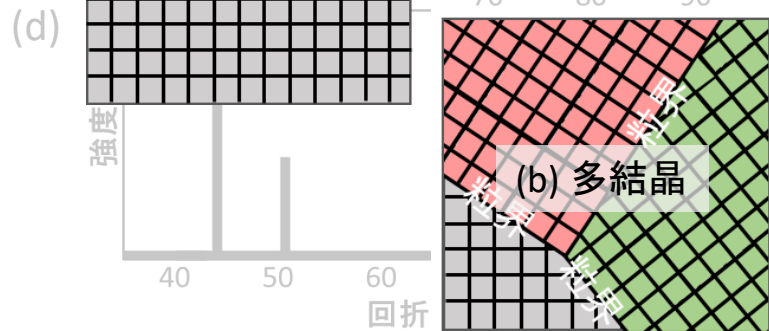
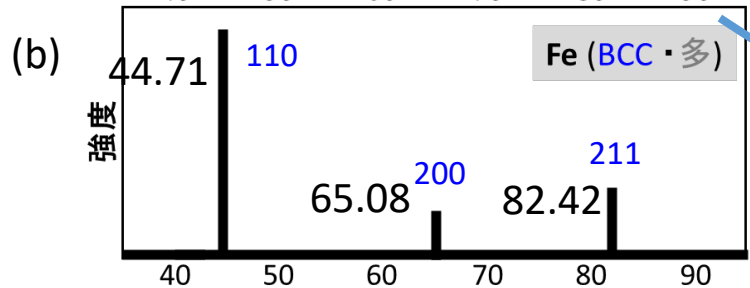
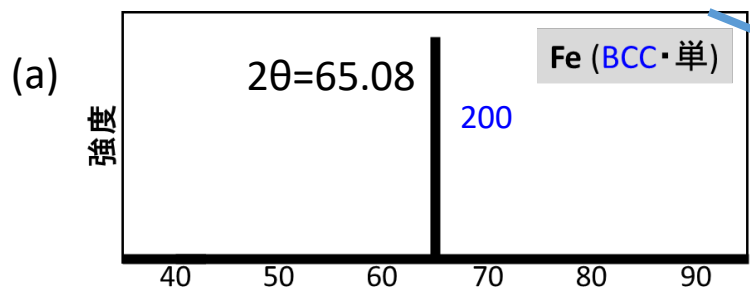
(c)

$$a = \frac{0.1542 \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}}{2\sin(40.42/2)} = 0.3157 \text{ nm}$$

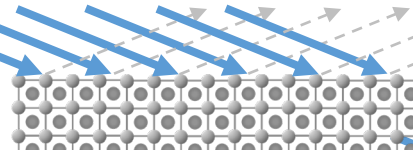
(d)

$$a = \frac{0.1542 \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}{2\sin(43.36/2)} = 0.3615 \text{ nm}$$

● 単結晶と多結晶の比較

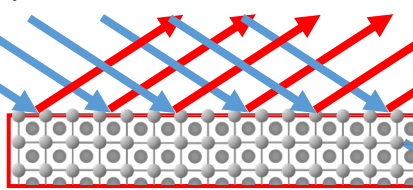


(1) 2θ=44.71



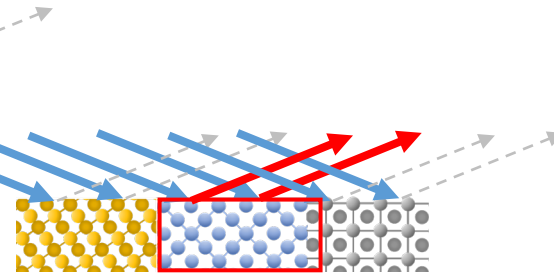
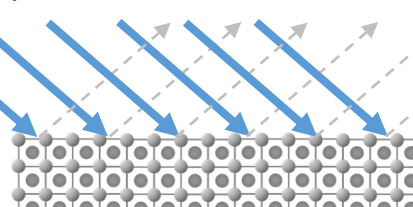
単結晶

(2) 65.08

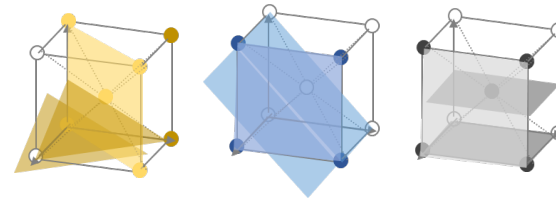
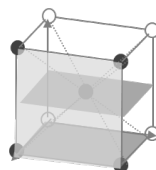
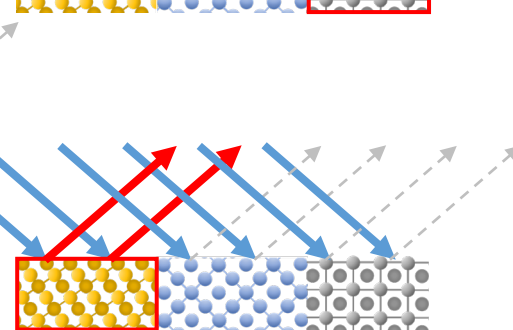
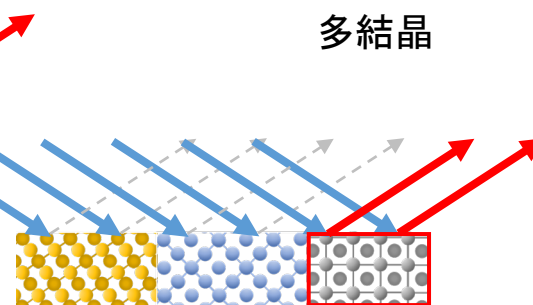


ブラッグ条件を満たす

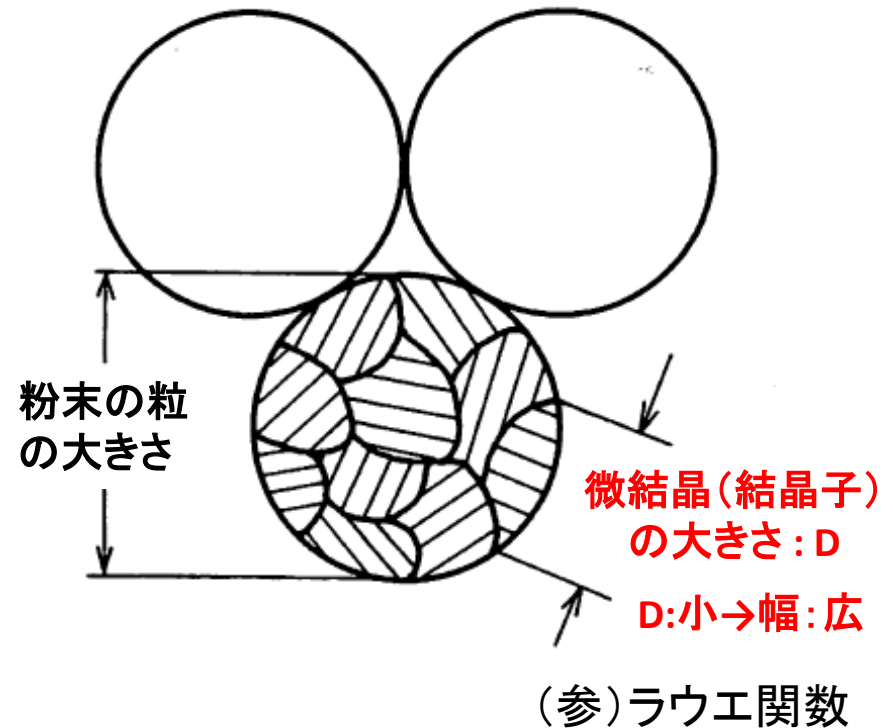
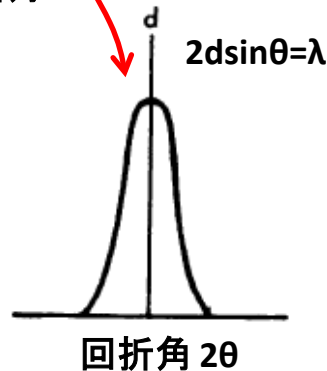
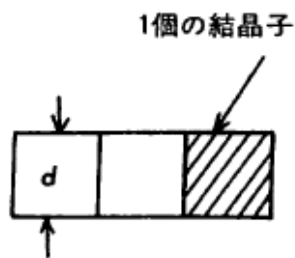
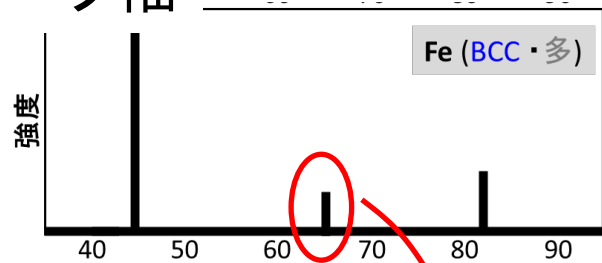
(3) 82.42



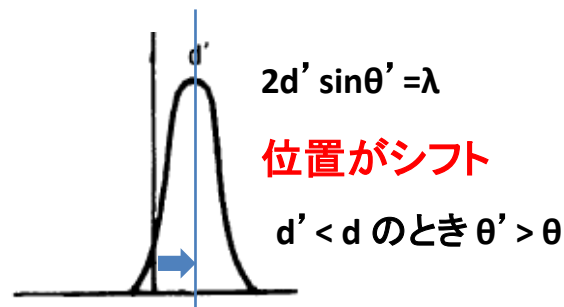
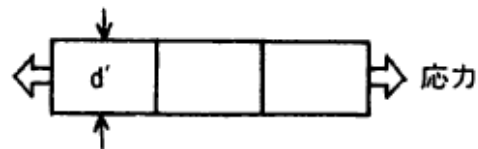
多結晶



●ピーク幅



(1) 均一な歪

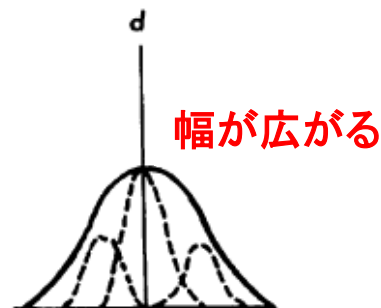
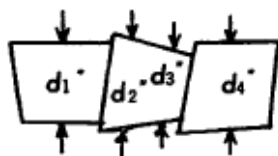


ピーク幅: β ...

不均一歪の平均: ϵ^*

微結晶の大きさ: D

(2) 不均一な歪

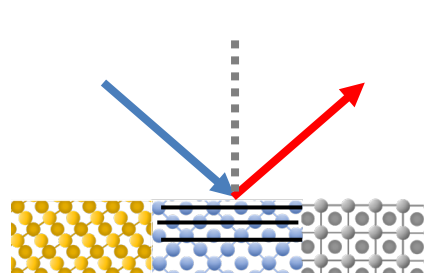
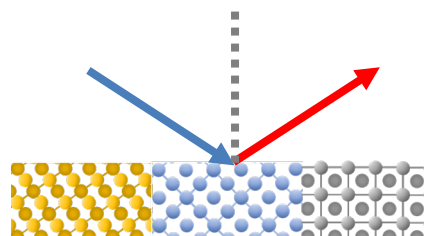
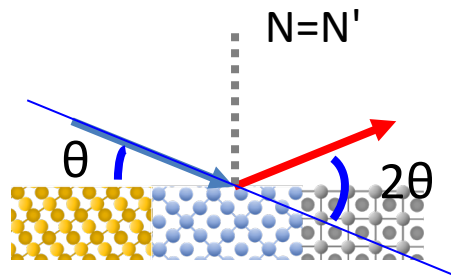


$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = 2\epsilon^* \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda} + \frac{1}{D}$$

Williamson-Hall法

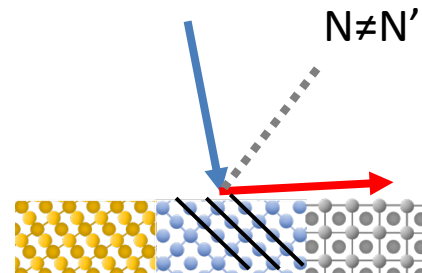
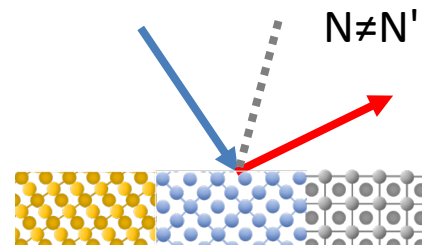
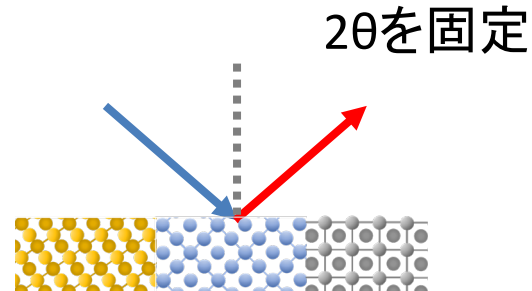
(参)熊谷正芳 博士論文: X線ラインプロファイル解析による鉄鋼材料の微視組織と力学特性の評価 2.2節

●その他



垂直方向の面間隔

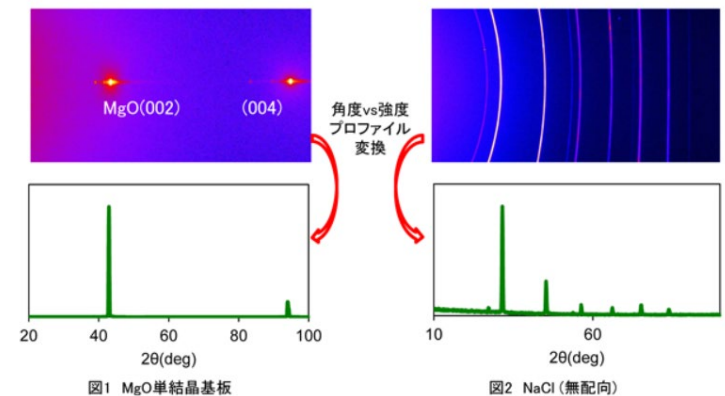
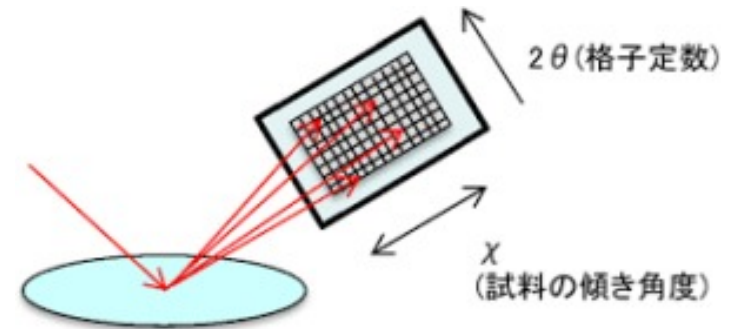
θ - 2θ スキャン



斜め方向の面間隔

残留応力測定(多結晶)
横方向の格子定数(単結晶)

○2次元検出器

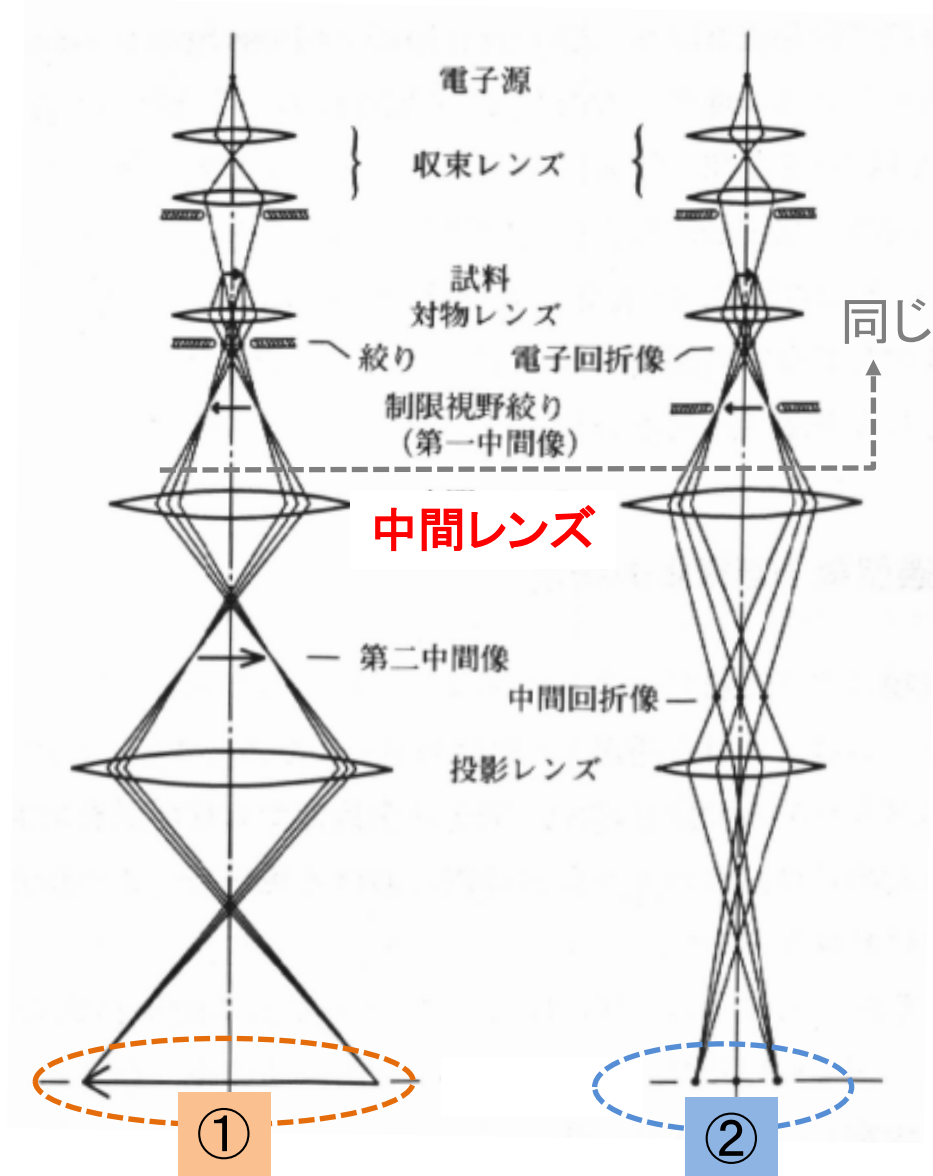


<https://www.mst.or.jp/casestudy/ta/bid/1318/pdid/201/Default.aspx>

●TEMの2通りの使い方

TEM像

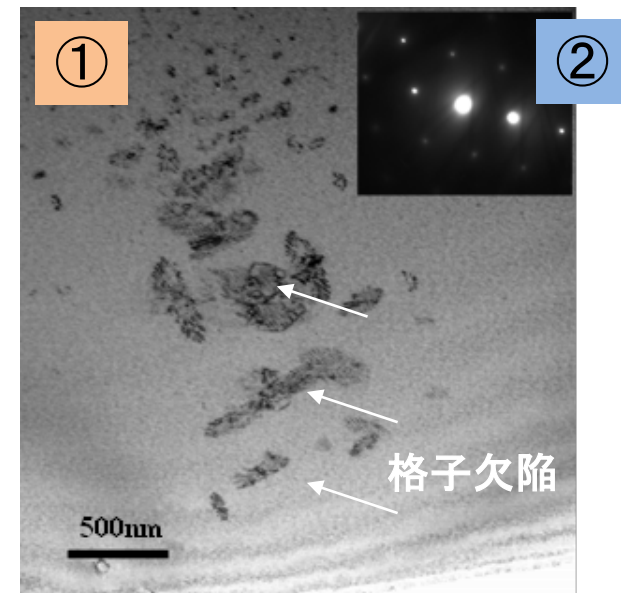
回折パターン



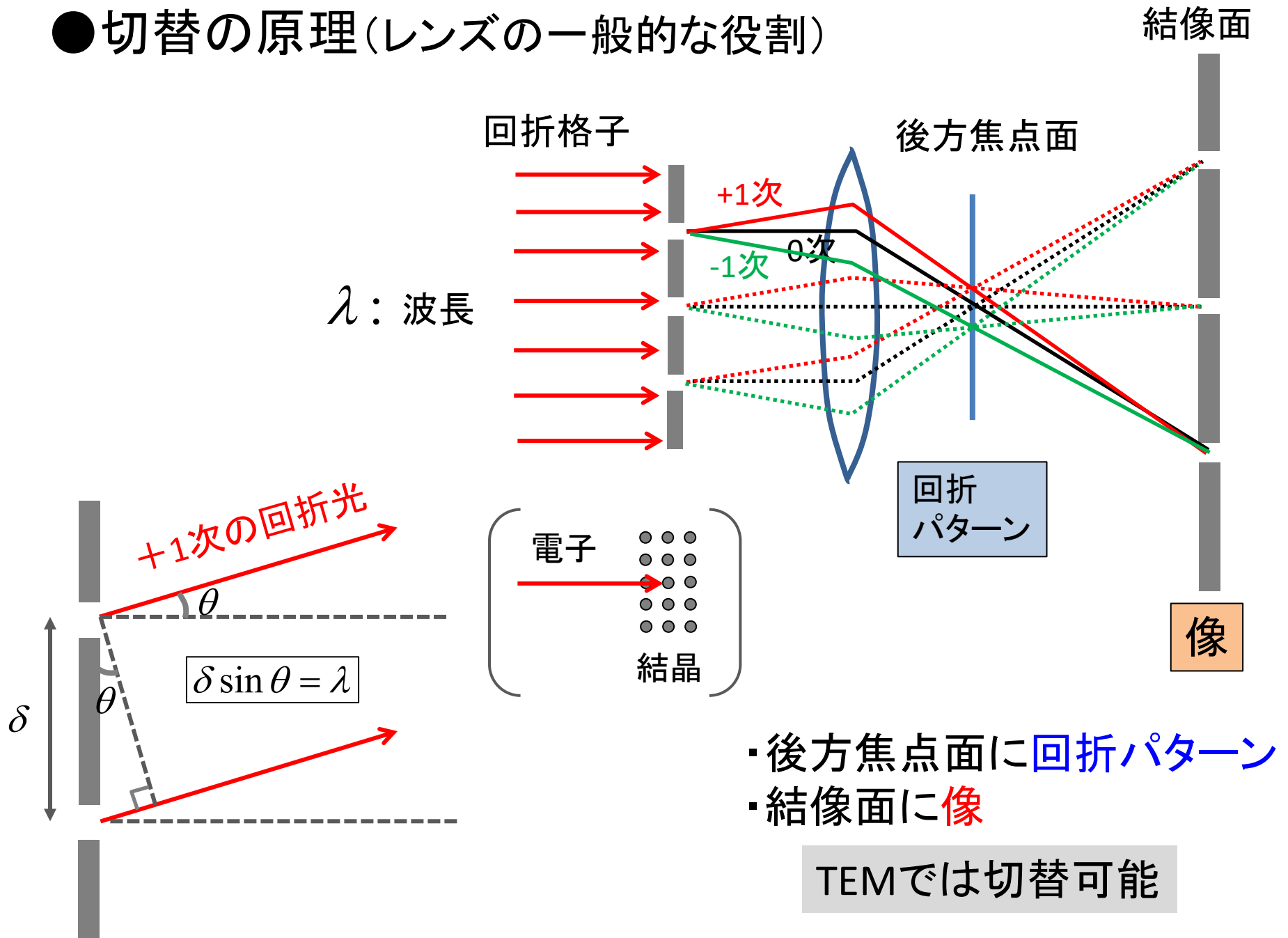
励磁電流を調整し、**中間レンズ**の**焦点距離**を変えることで、**TEM像**だけでなく**回折パターン**を観察できる。

透過型電子顕微鏡 日本表面科学会 丸善

(研究例) 超高压で電子を照射した鉄



●切替の原理(レンズの一般的な役割)



今回のまとめ

- X線の発生、連続X線と特性X線

- X線回折による結晶構造の評価

 - ブラッグ条件

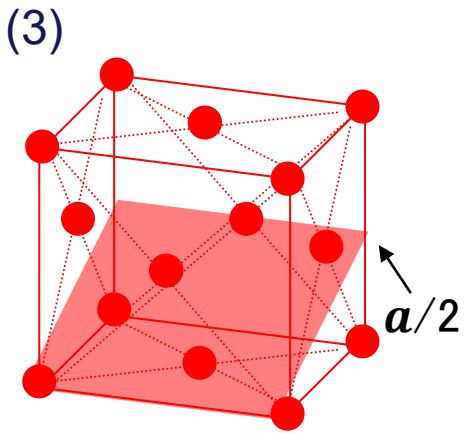
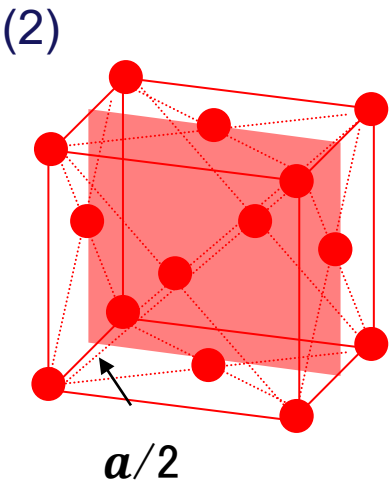
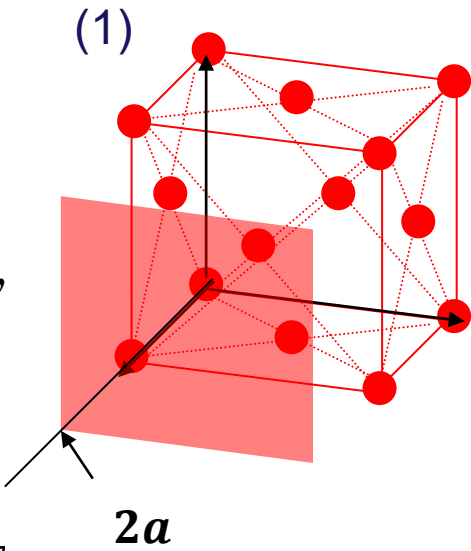
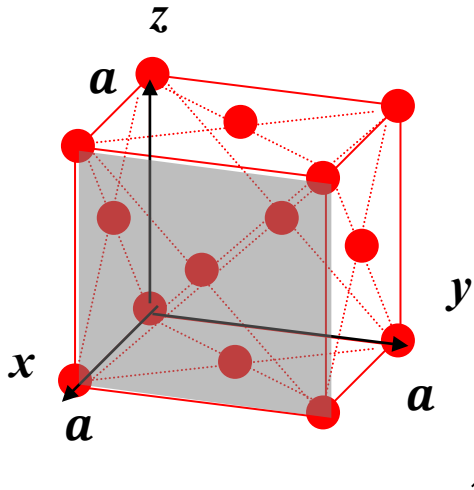
 - ミラー指数、消滅則

 - 単結晶と多結晶、BCCとFCC

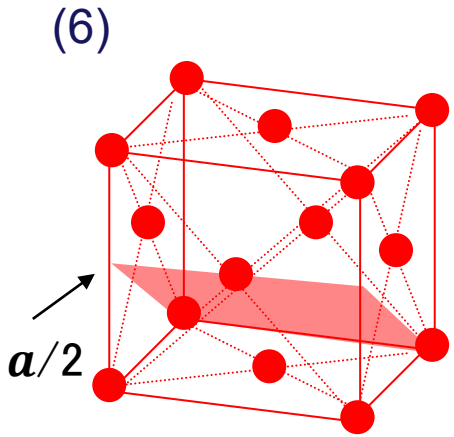
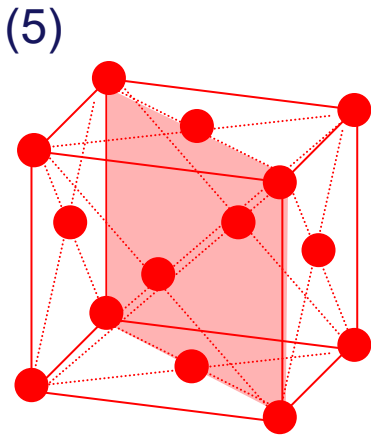
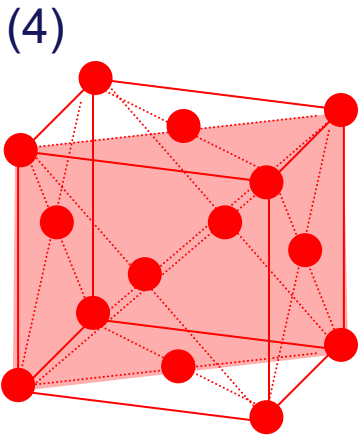
 - 格子ひずみ、残留応力の測定

- TEMによる回折パターン観察の原理

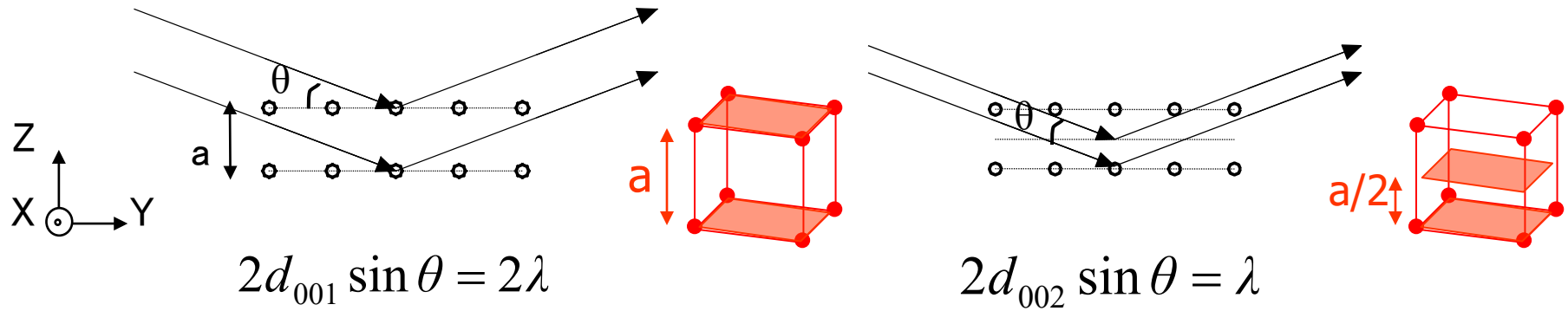
下図の面は何面？



	x	y	z
交点	a	∞a	∞a
格子定数 で割る	1	∞	∞
逆数	1	0	0
分数なら 整数に	---	---	---
丸カッコ	(100)		



問 格子定数 a の立方晶を考えた場合、2つの関係は同じ意味であることを示せ.



$$|d_{hkl}| = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{より、} \quad d_{001} = a, \quad d_{002} = \frac{a}{2} = \frac{d_{001}}{2}$$

従って、 $2d_{001} \sin \theta = 2\lambda$ を満たす角度 θ を考えた場合、

$$2d_{002} \sin \theta = d_{001} \sin \theta = \lambda \text{ となる。}$$

これからは、 d_{hkl} を用いてブラッグ条件を表現する場合、 $n=1$ として考える。

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

課題

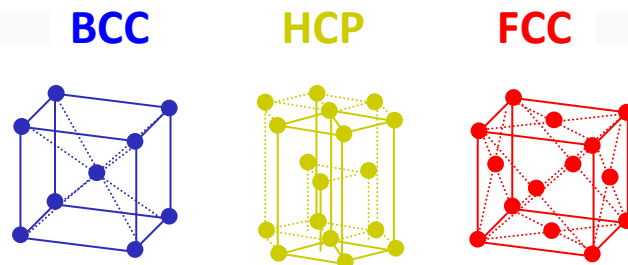
2つの粉末試料のX線回折測定をしたところ、下記の回折角でピークを確認しました。結晶構造と格子定数を求め、どの金属か考えてください。

($\lambda \neq 0.1542 \text{ nm}$)

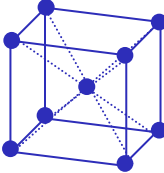
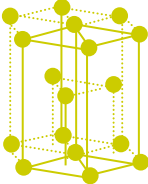
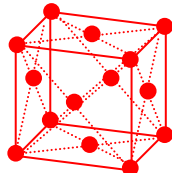
Pd	20
試料 1	44.51
	51.90
	76.45
	93.02
試料 2	44.40
	64.59
	81.76
	98.31

低温(室温)相の結晶構造と格子定数

単位:オングストローム
1 Å=0.1nm



crystal structure
lattice constant: a
lattice constant: c

H¹ 4K hcp 3.75 6.12													He⁴ 2H hcp 3.57 5.83				
Li 78K bcc 3.491	Be hcp 2.27 3.59																
Na 5K bcc 4.225	Mg hcp 3.21 5.21	<div> <div>    </div> <div>crystal structure lattice constant: a lattice constant: c</div> </div>															
K 5K bcc 5.225	Ca fcc 5.58													Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88
Rb 5K bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09	Cd hcp 2.98 5.62	In tetr. 3.25 4.95	Sn (α) diamond 6.49	Sb rhomb.	Te hex. chains	I complex (I ₂)	Xe 4K fcc 6.13
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08	Hg rhomb.	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4.95	Bi rhomb.	Po sc 3.34	At —	Rn —
Fr —	Ra —	Ac fcc 5.31															
			Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm —	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55	
			Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —	