

X 線回折装置への定性分析ソフトおよび物質データベースの導入

百瀬成空*1・森山実*2・長坂明彦*3・押田京一*4・大澤幸造*5・堀口勝三*6・
中山英俊*7・島俊郎*8・松下英次*8・藤原勝幸*9・板屋智之*10

Implement of qualitative analysis software and material database for X-ray diffractometer

MOMOSE Noritaka, MORIYAMA Minoru, NAGASAKA Akihiko, OSHIDA Kyoichi,
OHSAWA Kouzou, HORIGUCHI Katsumi, NAKAYAMA Hidetoshi, HATA Toshiro,
MATSUSHITA Eiji, FUJIWARA Katsuyuki and ITAYA Tomoyuki

キーワード：X 線回折装置，定性分析，物質データベース，学生実験，卒業研究

1. ま え が き

長野高専では「高度実践技術教育の推進」を目的として国立高等専門学校機構平成 17 年度特別教育研究経費（事業名：ネットワークを用いた半導体評価システムの構築）が採択され、事業の一環として X 線回折装置が新規導入された¹⁾。また、平成 19 年度には本校特別経費（設備更新・充実費，事業名：X 線回折装置用物質データベースの導入）が採択され、本装置にて測定、収集された X 線回折パターンから未知物質の同定を行なうためのソフトウェアおよび物質のデータベースを追加導入するに至った。現在、本装置ならびにデータベースは材料作製を主とする卒業研究，特別研究，教員研究に加え，学生実験においても活用されている。本稿では本設備群がさらに幅広い分野にて活用されることを目的とし，新規に導入された物質データベースおよび定性分析ソフトウェアの概要と，その活用例を述べる。

- *1 電気電子工学科助教
- *2 電子制御工学科教授
- *3 機械工学科教授
- *4 電子情報工学科教授
- *5 電気電子工学科教授
- *6 電子制御工学科准教授
- *7 電子制御工学科助教
- *8 環境都市工学科准教授
- *9 一般科教授
- *10 一般科准教授

原稿受付 2009 年 5 月 20 日

2. X 線回折装置および追加導入設備の概要

2-1 X 線回折装置

図 1 に 17 年度に導入された X 線回折装置（理学電機，Mini-Flex）の外観を示す。本装置の詳細仕様については本紀要第 40 号にて紹介している¹⁾。

X 線回折装置は特定の波長の X 線（本装置では Cu 原子の K 殻より発生する特性 X 線を用い，その波長は 0.1541 nm である）を試料に照射し，結晶格子により回折した X 線が検出された角度から，結晶格子の原子間隔，ひいては結晶の種類やその結晶面などの情報を得る装置である。任意の角度範囲にて連続的に X 線を照射することにより，どの角度（横軸）においてどの程度の回折 X 線が得られたか（縦



図 1 X 線回折装置の外観

軸)を表す X 線回折像が得られ、回折ピーク強度の高さ、幅、パターンなどから物質の同定、単結晶/多結晶/非晶質体の判定、結晶化度の評価などを行なうことができる。

ただしこれらの情報を得るためには、実験あるいは計算により得られている各物質の X 線回折パターンと照合する必要がある、既知材料の評価であればともかく、回折パターンと照合できない環境においては、得られた X 線回折像から未知試料を同定することは不可能である。

2-2 物質データベース

X 線回折パターンのデータ集として広く知られているのが粉末 X 線回折強度データベース (PDF; Powder Diffraction File) である。

PDF は粉末状にした各材料から得られる X 線回折パターンを集めたデータベースであり、回折ピークの位置および相対強度、ならびに化学式、化合物名、鉱物名、構造式、晶系、融点や密度などの物理的特性、さらにはデータを収集した際の測定条件や文献情報などが収録されている。PDF は回折データセンター (ICDD; International Center for Diffraction Data) の「粉末回折標準に関する合同委員会」(JCPDS; Joint Committee on Powder Diffraction Standards) により編集、刊行されており、「JCPDS カード」とも呼ばれている。なお、回折パターンの収集に用いられる粉末材料は、あらゆる結晶面がランダムに測定面を向いているため、この粉末回折パターンと実際の測定結果との差異から、測定試料が特定の結晶面に対して優先的に配向成長しているかなどの情報を得ることができる。

PDF は目的に合わせた数種類のデータベースに分かれており、本特別経費ではこれらデータベースのうち、無機材料および一般的な有機材料が約 20 万件収録されている「PDF-2」を導入した。

2-3 定性分析ソフトウェア

PDF は単にデータの集合体であるため、このデータベースの中から必要なデータのみを条件に合わせて抽出するには専用のソフトウェアが必要となる。また、PDF は他所での CD-ROM の流用を防ぐため専用のフォームを用いて記録されており、これを読み込み可能なフォームに変換する際にも専用のソフトウェアが必要となる。そのため PDF-2 と併せて理学電機社製定性分析ソフトウェア「定性分析 for Windows」を購入し、X 線回折装置操作用の PC へ追加導入した。

定性分析 for Windows の基本画面を図 3 に示す。定性分析 for Windows は、X 線回折試験により得られた X 線回折像に対して回折ピークの位置を検索・リストアップし、これらのピークと対応する JCPDS

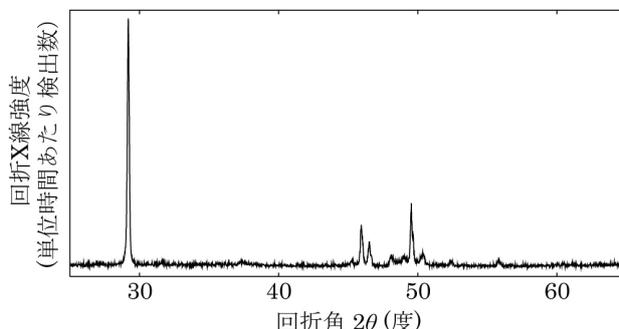


図 2 X 線回折像の例

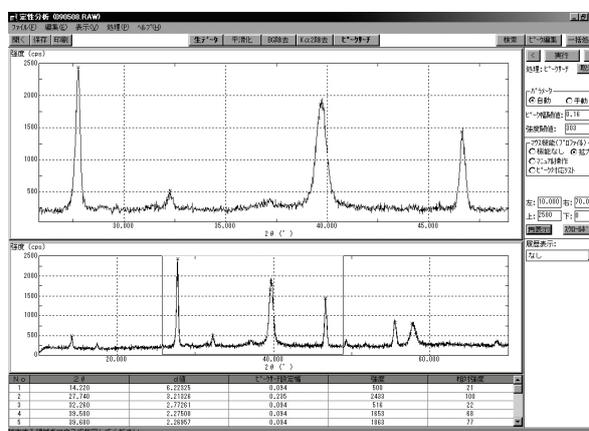


図 3 定性分析 for Windows の基本画面



図 4 データベースの検索画面

カードを検索・照合することができる。また、ピーク位置の検索に際し、収集したX線回折像に対してバックグラウンドやノイズの除去、平滑化などの処理を施すことも可能である。JCPDSカードの検索および測定回折像との照合は自動で行なわれるが、測定系等の誤差などにより所望する結果が得られなかった場合には、JCPDSカードを手動で呼び出して照合を行なうこともできる。JCPDSカードの呼び出しは、含有元素を候補としたand/or検索の他に、既知であれば化学式や物質名、PDFカード番号、結晶系などの条件による検索も可能である(図4)。なお、測定回折図中に既知の回折ピークがある場合には、その回折ピークをJCPDSカードのデータに合わせてピーク位置を補正する「系等誤差補正」も実施でき、これにより自動で物質同定を実行させる場合の精度を上げることができる。

3. データベースの活用例

3-1 学生実験

機械工学科では本科4年の授業科目「工学実験」の1テーマとして、「X線回折法による金属の測定」と題し、X線回折装置を利用して日本製硬貨の化学組成を調査させる実験を実施している。なお実験の授業時間は2コマ(180分)である。下記に実験テキストの抜粋を示す。9種類の硬貨についてX線回折試験および分析を実施するとともに、データベースおよび硬貨に関する資料の調査、測定/分析ソフトウェアの設定内容の調査を実施し、下記および表1の下線部を埋める課題を設定している。

(実験試料)

- ① 平成2年製1円(アルミ貨) …Al : 100%
- ② 平成2年製5円(黄銅貨) …Cu : 60%, Zn : 40%
- ③ 平成2年製10円(青銅貨) …Cu : 95%, Zn : 4%, Sn : 1%
- ④ 平成2年製50円(白銅貨) …Cu : 75%, Ni : 25%
- ⑤ 昭和32年製100円記念硬貨「鳳凰」(銀貨) …Ag : 60%, Cu : 30%, Zn : 10%
- ⑥ 昭和39年製100円記念硬貨「東京オリンピック」(銀貨) …Ag : 60%, Cu : 30%, Zn : 10%
- ⑦ 平成2年製100円(白銅貨) …Cu : 75%, Ni : 25%
- ⑧ 平成2年製500円(白銅貨) …Cu : 75%, Ni : 25%
- ⑨ 昭和31年製50円(ニッケル貨) …Ni : 100%

(調査課題)

(1) 各素材の結晶系について調査せよ。

- fcc (体心立方格子) : Al, Cu, Ni, Ag
- bcc (面心立方格子) : 無し
- hcp (六方最密充填構造) : Zn

(2) X線回折装置の設定条件について調査せよ。

- X線源 : Cu 管球 (管電圧 : 30 kV, 管電流 : 15 mA)
- 出力 : 0.45 kW
- フィルタ : Kβ フィルタ (Ni)
- スキャンスピード : 20°/min
- サンプリング幅 : 0.02°
- 走査軸 : 2θ / θ
- 走査範囲 : 20° から 100°
- 測定時間 : 4 min
- 測定方法 : 連続
- 計数単位 : cps (count per second)

表1 各硬貨のX線回折

硬貨名	ファイル名	回折角ピーク 2θ(°)	強度 I(cps)	回折角ピーク並べ替え 2θ(°)
①平成2年製1円	1H2	38	15000	<u>78</u>
		45	11500	<u>65</u>
		65	19000	<u>38</u>
		78	22000	<u>45</u>
②平成2年製5円	5H2	42	17500	<u>42</u>
		50	8500	<u>50</u>
		73	8000	<u>73</u>
		88	6500	<u>88</u>
③平成2年製10円	10H2	43	26000	<u>43</u>
		50	15500	<u>50</u>
		54	12500	<u>54</u>
		89	10000	<u>89</u>
④平成2年製50円	50H2	44	28500	<u>44</u>
		51	15000	<u>51</u>
		75	10000	<u>91</u>
		91	10500	<u>75</u>
⑤昭和32年製100円	100S32	38	7800	<u>38</u>
		44	3500	<u>65</u>
		65	4200	<u>44</u>
		78	3100	<u>78</u>
⑥昭和39年製100円	100S39	38	8900	<u>38</u>
		44	3500	<u>65</u>
		65	4000	<u>44</u>
		78	3100	<u>78</u>
⑦平成2年製100円	100H2	44	35000	<u>44</u>
		51	17000	<u>51</u>
		75	15000	<u>75</u>
		91	3000	<u>91</u>
⑧平成2年製500円	500H2	44	32000	<u>44</u>
		51	18000	<u>51</u>
		75	12000	<u>75</u>
		91	12000	<u>91</u>
⑨昭和31年製50円	50S31	44	27500	<u>44</u>
		52	20000	<u>52</u>
		76	17000	<u>76</u>
		93	13000	<u>93</u>

(3) 表 1 にコインの X 線回折を示す。X 線生データの回折角 2θ のピークと強度を読み取り、強度の高い順に並べかえて調査せよ。ピーク 1 からピーク 4 は最大ピークから 4 番目までのデータとする。

以上、コインの素材は主として面心立方格子 (fcc) の結晶構造で、加工性に富むことが検証できた。しかしながら、10 円玉については十分な回折ピークを得ることができず、この理由については現在検討中である。

3-2 卒業研究・特別研究

電気電子工学科・百瀬研究室では卒業研究および特別研究において、化合物半導体薄膜およびそれを用いた薄膜デバイスの製作・評価を実施している。現在は特に薄膜太陽電池の新材料候補として注目されている「環境半導体」(環境低負荷材料のみで構成され、かつ機能性デバイスへの応用が期待される物性を持つ半導体材料のこと) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) の作製、評価を実施している。

3 元以上の多元化合物を作製する場合、それらの材料から構成される化合物の組み合わせは多岐にわたるため、冊子体のデータベースを用いた照合作業には膨大な時間が必要となる。その点定性分析ソフトを用いる場合においては、候補となる構成元素を検索条件として JCPDS カードを呼び出すのみで候補がリストアップされるので、その中から既知のピークを基準に補正・照合することにより、短時間で未知なる多元化合物の同定が完了する。

当研究室では CZTS 薄膜を、基板上へ Cu-Zn-Sn の 3 元合金膜を堆積し、これを硫黄雰囲気下にて加熱処理することで形成している²⁾。図 5 に、モリブデン (Mo) 薄膜を裏面電極層としてコートしたガラス基板上へ形成した、CZTS 薄膜の X 線回折像を示す。CZTS については、粉末 X 線回折パターン (JCPDS カード、26-0575) とほぼ同様の回折ピークが現れており、CZTS のあらゆる結晶面から X 線が回折されているのが確認される。このことから、当薄膜が特定の結晶面に配向することなく多結晶状に成長していることがわかる。この分析結果は、走査電子顕微鏡により確認される、粒径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の結晶が密に集まって薄膜が形成されている様子とも合致する。また、同図からは CZTS 層下の Mo 膜による回折ピークも併せて確認できる。Mo のピークは既知であるため、本分析においてはこれらのピークを基準として系等誤差補正を行なっている。

これらのピークに加えて、 SnS_2 や Cu_2SnS_3 , MoS_2

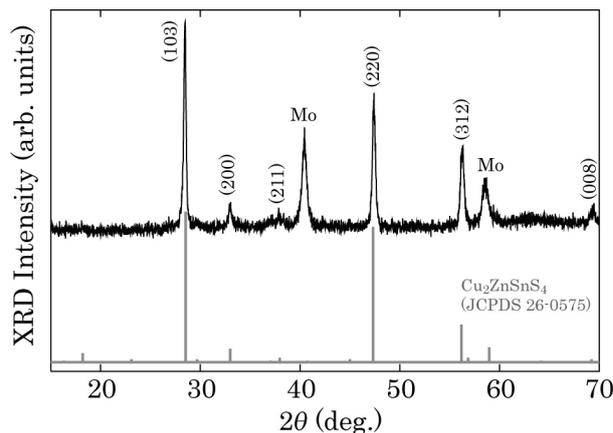


図 5 Mo 被膜ガラス基板上へ製膜した CZTS 薄膜の X 線回折像

などの所望しない異相によるピークが確認される場合がある。このような場合には、走査電子顕微鏡からは蜂の巣状の空孔や、Mo 層上部の変質が確認され、またエネルギー分散型 X 線分光分析によって得られた各元素の組成比が所望する比率と異なっていたり、またはその比率が加熱処理の前後で大きく変化していたりする。

定性分析の結果にこれらの結果および作製した条件を組み合わせることにより、加熱中における硫黄気圧の不足によるスズや亜鉛の蒸発や、逆に硫黄気圧の超過による Mo コート層の硫化、Cu-Zn-Sn 膜中における亜鉛組成の不足などが、上記の異相が成長した原因として浮かび上がる。

このように、未知なるピークがどの物質によるものなのかを明らかにする場合には特に、本ソフトウェアの機能に拠るところが大である。

4. あとがき

本稿では X 線回折装置へ追加導入された物質データベースと定性分析ソフトウェアの概要と、その活用例を述べた。

物質データベースおよび分析ソフトウェアの導入により、新規に作製した材料の同定や定性を、迅速に行なうことが可能となった。これにより卒業研究、特別研究、教員研究および学生実験において作業の大幅な効率化が図られた。また本校既存の分析装置群と組み合わせることで、複合的、総合的に作製試料の物性および成長メカニズムを知ることが可能となった。

本装置により得られたデータは日本機械学会や応用物理学会等で発表されており、今後も多くの分野での研究発表に活用されることと期待される。

謝 辞

先述の通り、本追加設備は平成 19 年度本校特別経費（設備更新・充実費）により導入に至った。さらに平成 20 年度同経費（設備更新・充実費）では X 線発生源となる CuK α 線管球を購入させていただいた。X 線回折装置の維持運用に多大なるご協力をいただいている本校に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) 松下英次, 宮下大輔, 秋山正弘, 百瀬成空, 中山英俊, 為末隆弘: ネットワークを利用した高度実践技術教育の推進～教育研究設備の導入と学生実験への応用～, 長野工業高等専門学校紀要, 第 40 号 (2006) 105-108.
- 2) 百瀬成空, 網野邦洋, 湯田坂卓人, 石口寛, 関拓郎, 五十嵐重雄, 橋本佳男, 伊東謙太郎: Cu-Zn-Sn 同時スパッタと硫黄蒸気を用いた封管内硫化による Cu₂ZnSnS₄ 薄膜の作製, 第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2009) 1495.