論 文

微小領域X線回折による鉱物結晶組織の研究

堀内 弘之*・田中 雅彦*

Crystallographic Analyses of Mineral Textures by Micro-area X-ray Diffraction

Hiroyuki HORIUCHI* and Masahiko TANAKA*

Abstract: A new approach was performed in order to obtain crystallographic data such as lattice constants of crystalline phases and lattice orientation relationship among them, which compose mineral textures in small area of 10~100 μ m diameter. The principle of the technique is based on a single crystal X-ray diffraction method, and specimens examined by an optical microscope, SEM, EPMA, etc. can be available without separations. By this method, we can analyze mineral textures not only by chemical or morphological aspects but also from a crystallographic point of view. Main features of the system stand on the use of one dimensional cylindrical PSPC combined with automated small three-circle goniometers and development of new softwares for obtaining X-ray diffraction peaks from small areas and for analyzing them. Some applications of this method are also reported.

1. は じ め に

1. 1 組織研究の背景

岩石・鉱物の経た地学現象の履歴解明や、セラミクスなどの新物質開発における特異な物性の発現などの基礎研究において、化学組成・温度・圧力・雰囲気などが関連して形成する結晶組織の解析は重要な位置を占める。

組織を構成する鉱物種・結晶相を特定する上で、光学偏光顕微鏡、化学組成の分析機能を有する電子顕微鏡(SEM, EPMA)、あるいは通常の透過型電子顕微鏡(TEM)は大きな役割を果たしている。すなわち、光学顕微鏡は結晶方位や単結晶領域の大きさの観察、あるいは結晶性の良し悪しの判断、屈折率等の推定、などに極めて強力であり、SEM・EPMAは元素分布に基づく鉱物相の決定と組織の観察に有効であり、また、TEMはミクロン程度以下の領域において回折図形による結晶の同定、結晶方位観察、組織観察などに力を発揮する。しかしながら、光学顕微鏡では、格子定数、結晶方位の相互関係、結晶

構造などの定量的な結晶学的情報を得ることは容易ではなく、EPMAでは元素分布に基づく組織観察が中心であり、結晶学的な情報を得ることはほぼ不可能である。また、TEMでは μ m以下の極めて微小な領域での結晶学的情報を得ることはできるが、光学顕微鏡やEPMAにおいて観察・分析した試料をそのまま非破壊で観察することは出来ず、それぞれの方法で得た結果の関連を議論することに関してそれほど強力とは云えないであろう。

一方、これまでのX線回折法による鉱物・人工物質の結晶学的研究では、対象となる試料を粉砕し粉末X線回折で結晶性の判断、格子定数の決定、相の同定など行ない、また、試料に広くX線を照射しその領域から得られる回折図形を解析することにより優先配向などの結晶方位に関する平均的情報を得たり、さらには、試料から目的部分の単結晶あるいはその集合物を取り出してX線カメラや回折計に載せ、回折図形や強度から試料を構成する結晶相の格子定数、対称、方位関係を得、また、結晶構造解析のためのデータを得ている。このようなX線回折の方法は結晶構造に関する精度の高い定量的な情報や試料全体の平均的情報を獲得できる点で有効であるが、試料を粉末状に破砕したり、試料から目的部分のみを取り出したりするので、結晶相相互の関連、すなわち結晶

1991年11月13日受理

* 東京大学理学部鉱物学教室

Mineralogical Institute, Faculty of Science University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113

の集合としての組織の情報を得ることは困難である。

1. 2 研究の目的と内容

本研究では、原則として光学顕微鏡やSEM・EPMAなどにより予め組織の形態の観察や化学組成に基づく鉱物組織の観察・解析を行なった試料を対象とし、非破壊でX線回折により、組織の微小部分に含まれる結晶相について格子の種類、格子定数、結晶方位などの情報を得る。これにより、従来の方法による形態と化学組成の観察・分析に加え結晶学的な情報も併せて結晶組織の解析を行なう事を可能とする。

具体的な内容は、次のように分類される。

- (1) 直径10～100 μm のX線束を用い、試料の一部に当て、X線を浴する領域に含まれる最小5～10 μm 程度の単結晶相の解析を行なう。
- (2) 上記の領域に含まれる個々の結晶相に対し、X線回折法による格子定数の決定と結晶相の同定を行なう。
- (3) 双晶など同一結晶間、母相・析出相などの関係にある異種結晶間、など結晶相相互の方位関係を解析する。
- (4) 微小結晶の回折強度データ収集と結晶構造解析を行なう。

これらを実現するために、後述の既存の装置(3.1参照)の改良、装置制御・データ解析のためのソフトウェア開発を行なった。本稿では、これらの方法といくつかの実験例について報告する。

2. 研究方法の基本的原理

前述のように、本研究は鉱物や人工物質が示す組織の様々な要素のうち、結晶学的な情報を獲得することにある。したがって、一般的にはこの方法を実施するに先立って偏光顕微鏡やSEM・EPMAなどにより結晶組織の形態や化学組成などを予め観察して、解析を行ないたい位置を確認していることを前提としている。これは、われわれの方法ではX線を照射すべき位置を光学反射顕微鏡で観察して決めるのみで、化学組成や光学的異方性に基づいて位置を特定出来ないことによる。

この研究で取扱う方法は原理的に単結晶X線回折法であり、試料方位の制御と回折斑点の解析の方法は基本的には4軸型単結晶回折計の考え方に類似する^{1,2)}。装置の原理をFig. 1に示す。すなわち直交する3軸(ω , χ , ϕ 軸)の周りの回転により試料の方位を設定し、平滑試料面内に平行な x , y 移動でX線を当てるべき試料の位置を設定する。回折線の検出には、試料を取囲む一定の曲率半径をもった湾曲型一次元比例計数管(PSPC)³⁾を使用し、回折線の捕獲を容易にしている。ここで、優先的に考慮

Fig. 1 Relationship between specimen and three rotation axes of ω , χ and ϕ . The ω -rotation axis is perpendicular to the circle of curved PSPC, and χ -rotation axis is on ω -circle and is swung by ω motion. The ϕ -rotation axis is on χ -circle and the direction of the axis is dependent on both rotations of ω and χ .

した内容は次のような点である。

- (1) 出来るだけ微小な領域から情報が得られること。
- (2) X線を照射している位置を測定中も把握できること。
- (3) 試料方位、位置を容易に計算機制御できること。
- (4) 微焦点封入X線管を用いる通常のX線発生装置による線源を用い、容易にデータが得られること。

これらは、次の様な配慮により実現している。(1) X線はレンズ系により収束させることが出来ないので微小な穴をもつコリメータを使用する。X線源—試料—検出装置の距離を出来る限り短くする。間口の広いPSPCを使用する。これらによって弱い回折線をも比較的容易に観察できるようにする。(2) 試料の像を一旦鏡で反射させてから顕微鏡で観察する。これによって入射X線の光路を妨げずに測定中も試料を観察でき、 ω , χ , ϕ 軸が回転しても試料中の目的位置が不動であることが確認できる。(3) Fig. 1で示す ω , χ , ϕ の回転駆動をパルスモータで行ない、GPIBを介してパソコンで制御する。これによって任意の試料方位を設定できる。(1)～(3)を配慮することにより(4)も可能となる。

単結晶、多結晶による通常のX線回折において、得られる回折X線強度は、X線を浴している部分のうち回折条件を満たしている結晶粒の体積に比例する。したがって、通常の封入管からのX線を源とし10～30 μm 程度の直径のコリメータを通して得たX線束を用いた場合、X

Fig. 2 Schematic view of the equipment.

線を浴する部分が多数の微結晶体から成っていると、試料の揺動・静止にかかわらず回折条件を満たす結晶粒はX線を浴する部分の極く一部にすぎないので、単位時間当りに試料から放出される回折X線が極めて少なく、したがって、S/N比が極めて低くなるであろう。このような場合は解析可能なデータを得るのは困難である。しかしながら、 $10\mu\text{m}$ 程度のX線束を用いても、それを浴する部分が数個程度の単結晶である場合は、それぞれに回折条件を満足するような試料方位を与えれば、S/N比の良い解析するのに十分なデータが得られる。本研究はこのように点に着目して、序論に述べたように $10\sim 100\mu\text{m}$ 程度の領域に含まれる最小 $5\mu\text{m}$ 程度の結晶相の解析を目標としている。

3. 実験装置とソフトウェアおよび実験例

3.1 実験装置と試料の設定

実験装置は、従来微小領域の粉末X線回折装置として市販されていたものに対し、本研究目的に合うように、軸制御のパルスモータ化、試料観察用の光学系、軸交叉精度、などの改良を加えたもの(DX-MAP2 日本電子(株)製)である。装置に関するパラメータをTable 1に、装置全体の配置関係をFig. 2に示す。

本研究で使用する試料の形態は、光学顕微鏡観察やSEM・EPMA用に作成した薄片ないし研磨試料であり、

Table 1 Main parameters of micro-area X-ray diffractometer, and experimental conditions.

Detector ^{a)}	
One dimensional proportional counter (Cylindrical, Multi-cathod delayline type)	
Gases	Ar 90% + CH ₄ 10%
Angle ranges (degrees)	
2θ	0 ~ 140
ω	-30 ~ +30
χ	-45 ~ +45
ϕ	0 ~ 360
Channel numbers	2048 (0.07degrees/channel)
Position resolution	~ 350 μm
Linearity	within $\pm 1\%$
Dead time	27.5 μsec
Dead time loss	2.5% for 10^3 cps 22% for 10^4 cps
Collimators ^{a)}	10, 30, 50, 100 μm ϕ
Specimen	
— detector distance	90 mm
X-ray source	
— specimen distance	220 mm
Maximum area	
to be observed	$5 \times 5\text{ mm}^2$
X-ray generator ^{a)}	
	JDX-8038 (Maximum output 3KW)
X-ray tube ^{b)}	
	FF-PW2223/20(Cu), 1.5KW Focus size $0.4 \times 8\text{ mm}^2$ (point side $0.4 \times 0.8\text{ mm}^2$)
Experimental conditions	
	35~40KV、20mA、 with Ni filter

^{a)} JEOL Ltd, ^{b)} Phillips Co. Ltd.

また、通常の単結晶X線回折に用いる微小試料である。試料は単結晶試料を搭載する通常のゴニオメータヘッドに金属棒や適当な支持台に固定して、装置に載せる。試料は、100倍の顕微鏡に取り付けたCCDカメラを通してTVディスプレイ上で観察しながら、X線回折を行ないたい部分の位置を、試料を搭載したゴニオメータヘッド(試料台)の水平、垂直移動を手動または計算機制御により設定する。一旦、適切に目的位置が設定されれば、装置本体の ω 、 χ 、 ϕ 軸の回転により試料方位を変化させても、その位置は不動となる。これは、4軸型単結晶回折計と同様の原理である。

試料の目的部分より回折ピークを得るためには上述の ω 、 χ 、 ϕ 軸を適当なステップで移動し、回折ピークが存在するかどうかを調べる。回折ピークがあれば、それが得られる条件の ω 、 χ 、 ϕ 値と回折線が飛込んだPSPC上

のチャンネル番号を得る。なお、PSPCの不感時間による計数の数え落としは、全チャンネルを合わせて 10^3 cpsに対して2.7パーセント、 10^4 cpsに対して22パーセント程度である。また、数千 cps 程度のピークであれば数え落としに対する補正も可能であり、従って複数個の回折ピークが同一のステップで観測されてもあまり問題はない。実際、 $50\mu\text{m}$ のコリメータ使用では、大きなピークでもせいぜい数百 cps である。得られたこれらのチャンネル番号は 2θ 値に変換される。すなわち、斑点毎に4軸角の値(2θ , ω , χ , ϕ)が得られる。あとの解析の段階では、これらの4軸角の値は、回折装置に対して固定した直交座標系(X線の進行方向をx, 垂直上向き方向をz, 右手系になるようにy軸を定義する)の座標に変換して取扱われる。4軸角の値と直交座標との関係については後の3.2.2で詳しく述べ、Table 2に示す。

3.2 データ収集と解析

3.2.1 X線走査による組織観察

i) 方法と内容

試料中の結晶相に着目し、 $10\sim 100\mu\text{m}$ の直径のX線束を用い、試料を ω , χ , ϕ の適当な範囲で揺動させると、PSPC上に回折線が得られる。この回折線を満足させる ω , χ , ϕ の最適値を求めた後、この方位に試料を固定して、試料を研磨面に沿って一次元あるいは二次元的に平行移動すると(相対的にはX線の走査と同等)、同一結晶で結晶方位に変化がなく完全に平滑であれば、原理的には強度は変化しない筈である。逆に強度の変化を観察することにより、結晶方位を同じくする部分を知る事が出来る。また、多結晶体では、優先配向の程度を回折線の強度変化として捉えることが出来る。

ii) 一次元走査による観察例

天然のペロプスカイト⁴⁾(CaTiO_3 , ブラジル, ミナスジェライス州タッピーラ産, 斜方晶系)は、薄片による偏光顕微鏡観察では 1mm 以下の領域に微細な双晶組織が観察される。これを走査型電顕でCa, Tiの元素分布を観察しても一様であり、また2次電子や後方散乱電子によるイメージによる形態の観察でも明瞭な組織についての情報は得られない。このような双晶組織は、常温・常圧で示している斜方晶系よりも対称の高い高温相から相転移に伴って発生したと考えられる。このような試料の一点に着目して得た回折線(040 ; (2θ , ω , χ , ϕ) = (47.5° , 0° , -29.3° , -109.6°))について、研磨面に平行に $30\mu\text{m}$ 間隔で一一直線上に移動した結果、Fig. 3(a)上図(L)のようなピーク強度の変化が観測された。この反射強度が弱くなった辺りで再びピーク強度が強くなるような方位(2θ , ω , χ , ϕ) = (47.5° , 0° , -30.0° , -110.2°)に試料

Fig. 3 (a) Observations of diffraction peak intensities of 040 and 321 along the line perpendicular to twinned lamellae. The interval of each point is $30\mu\text{m}$ along the depth of figures. Upper and lower figures correspond to 040 and 321 reflections, respectively, and (L) and (R) were observed with small angle deviations to each other. Horizontal axes are 2θ angles, and vertical axes, counts for 50 seconds. X-ray source was 40KV , 30mA , $\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$, and $10\mu\text{m}\phi$ collimator was used.

(b) The plots of diffraction peak intensities along the scanning direction, and an interpretation of lattice orientations of twin domains.

を設定し同じ領域で再び強度変化を観測すると、こんどはFig. 3(a)上図(R)のようなピーク強度の変化が観測される。また、別の回折線(321 ; (2θ , ω , χ , ϕ) = (58.9° ,

0° , 28.7° , -77.8°)について, 同じ領域を走査すると, Fig. 3(a)下図(L)のような強度変化が見られ, 040 反射の時と同様, この強度が弱くなった位置で再び強度が大きくなるような試料方位を設定し同じ領域を走査することにより Fig. 3(a)下図(R)のような結果を得た. Fig. 3の結果を模式的に図示したものがFig. 3(b)である. 図中(L), (R)はそれぞれFig. 3(a)(L), (R)に対応, 黒丸の大きさはピーク強度, a , a' , a'' などは a 軸で互いに少し方向がずれている関係にあること, b 軸についても同様の関係にある事を示す. 多少測定ピーク強度に揺らぎはあるが, 測定範囲において, b 軸はほぼ共有されていること, 幾つかの双晶区域に分れていることなどが分る. これは偏光顕微鏡の観察結果からも予測されることであるが, このような観察は光学的に不透明な試料や, 薄片の作製が困難な研磨試料での組織観察, 更には, 優先配向のある多結晶体での方位の分布観察などには有効であろう³⁾. なお, 天然ペロブスカイト試料の示す双晶組織の解析及び結晶構造との関係については別に報告する予定である.

3.2.2 微小な領域内での組織観察・解析

i) 解析の方法

まず, 観測したい領域の大きさに応じて $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 径の範囲の適当なX線束を用いる. 試料を装置に搭載し, 試料中の目的部分を ω , χ , ϕ 軸の揺動に対しても不動であることを確認する. 後のデータ収集と解析は以下に説明するような方法と測定条件でFig. 4の流れ図に従って行なう.

(1) 先ず, ω , χ , ϕ 軸を適当なステップで移動し, 試料中の目的部分で回折を満足する大まかな回折位置(チャンネル位置, ω , χ , ϕ)の組を多数求める. ステップ幅は ω に対しては0.5度程度, χ , ϕ ステップはその位置関係で連携して変化するが, その一方を凡そ1~2度程度とする. 各ステップでの測定時間は, $50 \mu\text{m}$ 径のコリメータ使用時で1~2秒である.

(2) (1)で得た各回折斑点付近で, ω , χ , ϕ の(1)のステップ幅の1/5程度のステップ走査を行なうことにより, より精密な回折位置を決定する. 各ステップでの測定時間は, $50 \mu\text{m}$ 径のコリメータ使用時で2~4秒である. また, チャンネル位置を 2θ 値に変換する. PSPCのチャンネル位置と 2θ 値との関係は, 後述するように, 直径 $10 \mu\text{m}$ 程度のSi単結晶を用いて回折実験を行ない決定した.

(3) 各反射の回折位置(2θ , ω , χ , ϕ)を3.1に述べたような装置に対して設定した直交座標系の座標(x, y, z)に変換する. この関係式は, 通常の4軸型回折計と同様な

Fig. 4 Softwares and flow diagram of data collections and analyses. Program is independently used at each step, and outputs of preceding programs are used as the input of the following steps.

考え方により^{1),2)},

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \Phi \cdot X \cdot \Omega \begin{pmatrix} -2\sin^2 \theta / \lambda \\ 0 \\ \sin 2\theta / \lambda \end{pmatrix} \quad (1)$$

で与えられるマトリクスである. ここに, θ はブラッグ角, λ は使用X線波長であり, Φ , X , Ω はそれぞれ,

$$\Phi = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \chi & -\sin \chi \\ 0 & \sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix}$$

$$\Omega = \begin{pmatrix} \cos \omega & 0 & \sin \omega \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \omega & 0 & \cos \omega \end{pmatrix}$$

で与えられる. ただし, 本装置の χ の原点は, 通常の4軸型回折計の $\chi = 90^\circ$ の位置に対応している.

(4) 多くの回折斑点に対して得た直交座標点をパソコン

のディスプレイ上に図示する。ところで、組織中の特定の位置に着目しX線を照射するにしても、一般的には周辺の組織を形成する相にもX線は当るので、それらが結晶相であれば、その部分からも回折が生じる。すなわち、同一結晶で方位の異なるものや異種の結晶からの回折斑点が一つのデータセットに含まれている。これらの回折図形を、前述の装置に対して定義した直交座標軸の周りに計算機処理によりディスプレイ上で適切に回転し一つの格子を形成する回折斑点のグループを見出す。

(5) 一つの格子を形成する回折斑点のグループに属する同一平面内に無い3つの回折斑点の指数(格子定数が分っている場合は2つの回折斑点の指数で良い)を与え、逆格子軸と装置の直交軸とを関連付ける大まかなマトリクス(いわゆる U マトリクス, Table 2の註参照)を求め、これを用いて測定した全部の回折斑点に指数付けをする。これは、通常の単結晶回折計で用いる方法と同様である。

(6) ここで、測定点について適切に指数のついた回折斑点とそうでないものとに分ける。

(7) 適切に指数のついた回折斑点に対して、最小二乗法により、 U マトリクスの値を改良し、このマトリクスを用いて上記(5)により再び指数付けを行ない、(6)、(7)を繰返すことによって最終的な U マトリクスを決定する。同時に格子定数も決定される。

(8) (6)で適切に指数の付かなかった回折斑点に対しては、再び(4)に戻り一つの格子を形成する回折斑点の組を見出し(5)~(8)を繰返す。

以上の過程で、異なる結晶相や同一でも方位の異なる結晶について、それぞれの U マトリクス、格子定数が得られるので、鉱物種、結晶相の同定と結晶相相互の方位関係の解析ができる。なお、Fig. 4で示す流れ図で、上記(2)で得た回折条件を満足する方位に試料を固定し、試料面内での一次元あるいは二次元平行移動(相対的なX線走査)をすると結晶方位を同一とするものの分布を観察できるが、これは3.2.1 ii)の例で示した通りである。

なお、次の実験例1, 2に示すデータを得るのに、上記(1)、(2)のような実験条件を用いて約2昼夜を要した。

ii) 実験例1 - 微小単結晶(Si)による実験例と装置精度、回転軸原点の推定

PSPCで検出されたチャンネル位置と 2θ 値との関係、および、 ω 、 χ の実際の原点を調べる目的で、Si単結晶のかけら(大きさ約 $10 \times 5 \times 20 \mu\text{m}^3$)を標準試料とし、前項の解析方法の手順に従って格子の解析を行なった。測定した回折斑点の 2θ 、 ω 、 χ 、 ϕ を式(1)で直交座標に変換し、パソコンのディスプレイ上に図示したものがFig. 5(a)

Fig. 5 Diffraction spots obtained by using Si single crystal. Copy from computer display. Projection along the Z-axis (Top). Result of rotations of -3.7 , -27.0 and 45.0 degrees around the axes of Z, Y and X, respectively (bottom). The a^* and b^* of Si are parallel to the X and Z axes, respectively. A few reflections due to $\text{CuK}\beta$ are also observed.

である。これをディスプレイに定義した直交する3軸の周りに適当に回転すると、Fig. 5(b)のような c^* に沿って投影した逆格子図形を得ることが出来る。従って、容易にすべての反射に指数を付ける事が出来、最小二乗法により U マトリクスと格子定数を得る事が出来る。同時にチャンネル番号と 2θ 値との関係は最小二乗法で、また、 ω 、 χ 軸の原点は、機械原点からのずれの予想値 $\Delta\omega$ 、 $\Delta\chi$ を一定の範囲で試行錯誤的に与え、測定結果から得られるSiの格子定数が出来るだけ理想値に近くなるように決定した。ただし、 ϕ の原点は、最初の機械原点を真の原点として扱う。このようにして得られたSi単

Table 2 An example of obtained U -matrix (orientation matrix) and lattice constants of Si single crystal used as a standard specimen. Estimated deviation angles from mechanical origins of ω and χ axes, $\Delta\omega$ and $\Delta\chi$, and the relationship between channel number of PSPC and 2θ -value is also given.

Number of reflections used ^{*)} :	249	
Wave length :	1.5418 Å	
Refined U -matrix ^{**) :}		
	.06623(5)	.12605(5)
	-.05004(4)	.13372(5)
	.16448(8)	-.01021(8)
Refined reciprocal lattice constants :		
	.18405(7)	.18406(7)
	90.04(5)	90.01(5)
Direct lattice constants converted from reciprocal lattice / angstrom, degrees:		
	5.433(2)	5.433(2)
	89.96(5)	89.99(5)
Literature values of Si ⁹⁾ /angstrom, degrees:		
	5.43066	5.43066
	90	90
Deviation angles from mechanical origins :		
	$\Delta\omega = 0.308^\circ$	$\Delta\chi = -0.942^\circ$
Relationship between channel number of PSPC and 2θ -value :		
	$2\theta \text{ (deg)} = -4.1786 + 0.08176 \cdot C$	
	(C : Channel Number of PSPC)	

^{*)} All of reflections measured by PKSC routine. Duplicated reflections are also included.

^{**) U-matrix (Orientation matrix) is defined by the following relation:}

$$\begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ j \\ k \end{pmatrix}$$

Where, i , j and k are assigned as follows:

結晶に関する U マトリクス, 格子定数, $\Delta\omega$, $\Delta\chi$, チャネル番号と 2θ 値との関係は Table 2 の通りである.

2θ , ω , χ , ϕ の真の原点を知るには, 一般には一つの反射 (原点对称をも含めた反射) を 2θ , ω , χ , ϕ の値を変えた 8 通りの組合せで回折位置を解析し, さらにこれを複数個の反射について行うことにより推定する^{7,8)}. しかし, 本装置では, 通常の 4 軸型回折計に対し χ の原点が 90° ずれている配置になっていることにより, 回折

Fig. 6 Optical micrograph of examined specimen. Whisker and grown crystals on it are observed. Four points were examined by micro-area X-ray diffractions.

条件を満足させる ω , χ , ϕ の動きの自由度がかなり制約されること, さらに, Table 1 に示した通り, ω , χ の可動範囲が狭いこと, 2θ のマイナス側の測定が困難であるなどにより, このような方法の採用は難しく, 前述の様な方法を採用した. しかし, 将来機械精度, 試料位置設定の精度が向上した場合, 2θ , ω , χ , ϕ の真の原点決定方法に改良を加える必要があるだろう.

ii) 実験例 2 — β Si₃N₄ 上に成長した β SiC の結晶方位関係の解析^{9,12)}

Si と β Si₃N₄ の粉末を原料, 炭素坩堝を用い, 窒素雰囲気中で, 炭素ヒーターにより $2400 \sim 2500^\circ\text{C}$ の密封加熱した結果得られた針状結晶と, その上に生成した板状結晶 (Fig. 6) の同定と, それらの結晶相の間の方位関係を解析した. 針状結晶の直径は細い部分で $20 \mu\text{m}$, 太い部分でも $25 \mu\text{m}$ 程度であり, その上に付着するように成長した結晶粒は大きいもので直径 $100 \mu\text{m}$ 程度, 小さいものは $5 \mu\text{m}$ 程度である. 試料はガラス棒に接着剤で固定したのち, ガラス棒をコンパウンドで真鍮棒に固定し, 通常のゴニオメータヘッドを使用し装置に載せた. すなわち, ω , χ , ϕ 軸が原点にあるとき, 試料の針状の伸長方向がほぼ z 軸に対応する. 写真中に示す 4 つの部分 (1: 針状結晶の先端に近い部分で, 比較的成長した結晶が付着している部分, 2: 針状結晶のみで付着した結晶のない部分, 3: 付着した結晶が大きく成長している部分, 4: 針状結晶の底に近い部分で, 付着した結晶が多数かつ微小で, また, 針状結晶を取巻くように成長している部分) について回折データの収集をしたが, ここではまず 4 の部分について解析した例を示し, 最後に試料全体について明らかにした点について述べる.

試料の 4 の部分で得た回折図形を z 軸と x 軸に沿って投

Fig. 7 (a) Z-axis projection of all observed reflections.
(b) Projection along the X-axis of (a).

Fig. 8 Plots after small rotations against Fig. 7(a) (-2.5, 3.0 and 1.0 degrees around the axes of Y, Z and X, respectively). One of lattices which was shown with real lines is clearly observed.

Table 3 An example of computer output of refined U -matrix and lattice constants of group A. This phase is identified as β -form of Si_3N_4 from the result. It seems that the deviation of angles from 90 or 120 degrees in lattice constants are fairly large against their standard deviations. These systematic errors are considered to be caused mainly due to a discordancy between specimen position exposed by X-rays and the mechanical center positions of ω , χ , and ϕ circles. This adjustment is not easy for flat or irregular shape specimens, and approximately $\pm 10 \mu\text{m}$ deviations are estimated in these cases.

POINT4 Si_3N_4 50microns, 35KV, 20mA					
Initial cell constants/angstrom, degrees:*					
7.5258	7.5365	2.8806	89.8600	89.8800	120.1900
Number of reflections are 597					
Refined Uij-parameter:					
-0.092610 $\pm$.0000500	.1532538 $\pm$.0000527	.0013651 $\pm$.0000623			
-.1369624 $\pm$.0000591	.0691457 $\pm$.0000623	-.0043331 $\pm$.0000737			
-.0121171 $\pm$.0001417	-.0048005 $\pm$.0001495	.3466959 $\pm$.0001768			
Refined reciprocal lattice constants:					
.153539(53)	.153488(60)	.346941(177)	90.19(5)	90.16(5)	59.79(3)
Refined direct lattice constants/angstrom, degrees:					
7.5368(26)	7.5394(29)	2.8824(148)	89.88(5)	89.92(5)	120.21(3)

* The values listed here as initial cell constants were transformed from those determined by the preceding cycle of INDEX $\longleftrightarrow$ ULSQ (Fig. 4) with the assignment of indices for a set of reflections. The values of initial cell constants of the first cycle of the above routines are not needed necessarily if the indices are assigned to three independent reflections in the first INDEX routine.

影したものがFig. 7(a, b)である。Fig. 7(b)からは、構成されるいずれの結晶粒に対しても針状品の伸長方向に沿った周期と何等かの関係のあることが推察される。Fig. 7(a)は一見すると複雑に見えるが、ディスプレイ上で、 x, y, z 軸の周りに適切に回転すると、Fig. 7に対してFig. 8が得られる。図中に、明瞭に一つの格子を形成するものにたいして実線を与えてある。この実線で示される格子を与える結晶相をAとすれば、この格子はその形から三方、菱面体あるいは六方のいずれかの晶系であることが予測され、指数も容易に与える事ができる。最初同一平面内になんら3反射に指数を与え、大まかな U マトリクスを得た後このマトリクスを用いて、Fig. 7で示される全体の測定点に指数付けをすると、大まかにAに属するものとそうでないものとに分離される。ここで、一定の実験誤差を考慮した上で満足に整数の指数が付いたとみなされる測定点について最小二乗法により U マトリクスを改善し再び指数付けをするというプロセスを何度か繰返すことにより、相Aに属する格子とこの

Table 4 Summary of obtained U -matrices of groups B, C and D, and their lattice constants. All these phases are identified as β SiC from their lattice constants.

Group B	1)	.19840	.11733	.01533	
		-.09267	.13584	.16399	
		.07384	-.14759	.16407	
	2)	.18796	.13531	.00558	
		-.10063	.13322	.16083	
		.09117	-.13353	.16738	
	3)	.19837	.12049	.00546	
		-.08893	.13787	.16283	
		.08365	-.14169	.16425	
Group C	1)	-.04476	.22854	.00399	
		-.16984	-.03597	.15279	
		.15012	.02623	.17374	
	2)	-.06668	.22289	-.00315	
		-.16112	-.04723	.15975	
		.15386	.04612	.16796	
Group D	3)	.20075	-.11549	.01600	
		.06638	.14112	.17209	
		-.09434	-.14281	.15680	
Lattice constants／angstrom, degrees :					
4.317	4.314	4.297	89.96	90.00	90.01

格子に含まれないものとはほぼ完全に分離できる。相 A について、最小二乗法で U マトリクスと格子定数を求めた結果が Table 3 である。残された測定点について、同様のプロセスで相の分離を行なった結果得られた相について、それらの U マトリクスと格子定数をまとめたものを Table 4 に示す。格子定数から、Table 3 の相 A は β Si₃N₄(空間群は P6₃/m。基本的にはフェナサイト型構造であるが、Be₂SiO₄の Be を Si に、かつ、O を N に置き換えた構造。c 軸は六方格子に変換した場合のフェナサイトの $1/3^{10}$)であり、Table 4 に示される相はすべて β SiC(閃亜鉛型構造)であることが分る。Table 4 に示される β SiC 相は、その結晶方位から大別して B 群と C 群に分れる(ただし、D は後述するように測定点 3 から得られたもの)。すなわち、B 群に含まれるものは、僅かながらも明瞭に方位のずれた 3 つの部分からなるが、本質的には一つの方位として分類できる。同様に C 群は僅かに方位のずれた 2 つの部分から成るが、本質的には一つの方位として扱える。相 A を分離した後、相 A と B 群の回折図形をディスプレイ上で確認したものをそれぞれ Fig. 9 (a, b) に示す。

Fig. 9 Diffraction spots of groups A and B after phase separations.

(a) Group A; The pattern shows that this is a single crystal.
(b) Group B; Diffraction spots due to multiple domains of the same phases with small deviations to each other.

なお、試料の測定点 2 の部分は針状晶のみで、付着した結晶のない部分であるが、この部分のデータを解析してみると、その U マトリクスは誤差の範囲で 4 の部分で解析した β Si₃N₄と同じであり、針状結晶は β Si₃N₄であることが分る。また、測定点 3 の部分は付着するように成長した結晶のみに X 線を照射してその回折線を解析したもので、これらが β SiC 相であることが確認できた。測定位置 3 の部分では β SiC 相について上記の C 群に属する方位に加えて、第三の方位の β SiC 相が見出された。この U マトリクスは D 群として Table 4 にまとめて示してある。

結果として、針状試料全体は β Si₃N₄の単一の区域からなる結晶であり、その c 軸が針状晶の伸長方向であるこ

Table 5 Typical three relationships of lattice orientations between β Si_3N_4 whisker and β SiC phases grown on the whisker, which were observed in this experiment.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{Si}_3\text{N}_4} = P_N \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{SiC}, N}$$

Where,

$$P_N = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix}_N$$

and N is the phase number from I to III.

$$P_I = \begin{pmatrix} 1.549 & .589 & -.554 \\ -1.476 & .653 & -.670 \\ -.008 & .470 & .477 \end{pmatrix}_I$$

$$P_{II} = \begin{pmatrix} -.006 & 1.269 & -1.200 \\ -1.512 & -.632 & .629 \\ .013 & .457 & .491 \end{pmatrix}_{II}$$

$$P_{III} = \begin{pmatrix} 1.273 & -.830 & .867 \\ .402 & 1.190 & -1.223 \\ -.009 & .479 & .466 \end{pmatrix}_{III}$$

とも分った。さらに、この β Si_3N_4 針状結晶に付着するように成長している β SiC 相は、大別して3種類の方位をもって成長していることが分る。

Table 3 と Table 4 の U マトリクスを用いて β Si_3N_4 と β SiC の結晶方位関係を求めることは容易である。B, C, D群からそれぞれ任意に一つずつ選んだ β SiC の β Si_3N_4 に対する結晶格子の方位関係を Table 5 に示す。この結果、 β Si_3N_4 の $[001]$ と立方晶の β SiC の $\langle 011 \rangle$ が一致していることが分る。面間隔の関係でみると $d_{001}(\beta \text{Si}_3\text{N}_4) \sim 0.95 \cdot d_{011}(\beta \text{SiC})$ となる。

Table 5 に示すような格子の間の関係が分れば、両者の間の結晶構造の関係を比較することができる。Fig. 10 (a)は、 β Si_3N_4 と β SiC について、Table 5 の (I) の関係をもったままそれらの構造を β Si_3N_4 のほぼ c 軸に沿って見た図である。この両者の構造を Si の四面体に注目して見れば、図中に示すように立体的に方位を同じくする SiN_4 と SiO_4 四面体を見出す事が出来るであろう。すなわち、この配置関係では β SiC は β Si_3N_4 と方位を同じくする SiN_4 の部分を核として成長していると言える。Table 5 の (II), (III) についても同様の考察をすると、結果として、 β SiC は Fig. 10(b)⁽¹¹⁾ のように β Si_3N_4 針状晶の側面にある SiN_4 四面体を核として N を C に置き換えて成長すると解釈できる。

Fig. 10 (a) Crystal structures of β Si_3N_4 and β $\text{SiC}^{(10),(11)}$ which were drawn with the orientation relation (I) of Table 5. Large open circles in both structures are Si, and small open circles of β Si_3N_4 and β SiC are N and C, respectively. SiN_4 and SiO_4 tetrahedra indicated by dotted lines show the same orientations to each other.

(b) Structure model of the conjunction of β SiC and β $\text{Si}_3\text{N}_4^{(12)}$.

4. まとめと考察

本研究では、岩石や鉤物に見られる組織を形成する微小部分の結晶相について、X線回折法により非破壊で、同定、結晶方位の解析、回折強度の測定を行なう方法を報告した。特に、通常のX線源で容易に行なえることに重点を置いている。

解析例に示した β - Si_3N_4 と β - SiC の構造の関係に見られるように、同種・異種の複数の結晶が成長時にとる方位関係は、それぞれの結晶構造の関係を反映して特定の関係を保っていることが多い。このような組織の解析は、鉱物、岩石の生成過程を解明するための重要な情報となるばかりではなく、異種物質の強力な接合によるそれぞれの特質を活かした新たな特性をもつ材料の設計・開発にも関連した基礎的な研究課題の一つである。しかしながら、透過型電子顕微鏡を中心とする極微小部分の化学分析・結晶組織解析の発達には著しい進歩があるが、走査型電顕や光学顕微鏡で形態観察・化学分析が可能な範囲の数 μm ～数十 μm の範囲の微小な領域について、非破壊で結晶学的な組織解析のためのデータを容易に収集できる装置の開発は充分ではなかった。

本研究では、微小な部分から解析可能な回折X線を得ることに重点を置いたため、X線源、コリメータから試料を経て検出計に至る距離を出来るだけ短くした。従って、試料周辺の作業性の考慮、また、角度測定精度などは多少犠牲にされている。しかし、走査型電顕などで構成元素の一部が分っているような結晶相の同定を行なう目的での格子定数の決定や結晶相相互の方位関係の解析には充分であろう。また、さらにハードウェア、ソフトウェアに改良を加えることによって、精度と操作性の向上を期待できる。

5. さいごに

本研究を遂行するにあたり、東京大学理学部床次正安教授より、DX-MAP2/JEOLの使用・改良について多大のご協力と励ましを頂いたことに深く感謝します。また、ソフトウェア・ハードウェアの開発・改良については、日本電子(株)X線事業部の方々のご協力を頂いたこと、 β - Si_3N_4 と β - SiC の解析例については無機材質研究所井上善三郎博士との共同研究であるが、その本論文を発表するに先立ちここに一部掲載を快諾されたことを記し、感謝致します。なお、本研究に要した費用の一部は財団法人材料科学技術振興財団および平成2年度文部省科学研究費によって援助されたものであります。

なお、装置駆動とピーク探索のソフトウェアは、パルスモータ駆動と計測に関わる基本的ソフトウェアを日本電子(株)X線事業部より提供されたものをもとに、本研究の過程で開発、また、図形処理を含むデータ解析用ソ

フトウェアはすべて独自に開発したものである。使用言語はMS-FORTRAN V4.1、グラフィクスは三菱総合研究所のPLOT-PC V3.0、使用計算機は装置の制御はPC-9801VX/NEC、解析は主としてPC-9801RA/NECによる。

文 献

- 1) Hamilton, W. C. (1974): Angle settings for four-circle diffractometers. *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, Section 3, Kynoch Press, Birmingham, England, pp.275-284.
- 2) Busing, W. R. and Levy, H. A. (1967): Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers. *Acta Crystallogr.*, **22**, 457-464.
- 3) 例えば,
S. Shishiguchi, I. Minato and H. Hashizume (1986): Rapid collection of X-ray powder data for pattern analysis by a cylindrical position-sensitive detector. *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 420-426.
H. Hashizume, I. Minato, H. Kusuhaara and A. Yamanaka (1988): Cylindrical position-sensitive X-ray detector for fast powder diffraction. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2311-2314.
など.
- 4) 堀内弘之, 小沢 徹, 相川信之, 芳賀信彦, 立川 統, 床次正安, Fujimori, K., Amilcar S.J., Rios V. A. (1988): ブラジル, タッピラのカーボナタイト・アルカリ複合岩からのペロプスカイトの産状と組織. 三鉱学会講演要旨集, p.104.
- 5) 田中雅彦, 芳賀信彦, 堀内弘之, 床次正安, 湊 一郎 (1988): 微小領域X線回折装置の鉱物微細組織研究への応用. 日本結晶学会講演要旨集, 71.
- 6) Silicon Powder Diffraction Data: *Selected Powder Diffraction Data, Metal and Alloys, Data Book* (1978), Vol. 2, 27-1402. JCPDS, International Center for Diffraction Data.
- 7) King Jr, H. E. and Finger, L. W. (1979): Diffracted Beam Crystal Centering and Its Application to High-Pressure Crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, pp.374-378.
- 8) Hazen, R. M. and Finger, L. W. (1982): *Comparative Crystal Chemistry*. John Wiley and Sons, N.Y., pp.46-50.
- 9) 井上善三郎, 堀内弘之, 猪股吉三 (1991): Si_3N_4 上に成長した SiC の結晶方位関係の解析. 日本鉱物学会講演要旨集, p.56.
- 10) Wyckoff, R. W. G. (1951): *Crystal Structures*, Vol. 2, Chap. VD, p.158.
- 11) Wyckoff, R. W. G. (1951): *Crystal Structures*, Vol. 1, Chap. III, p.108.
- 12) Inoue, Z., Horiuchi, H. and Inomata, Y. (1991): β - SiC on β - Si_3N_4 whiskers: Crystal growth and their crystallographic orientations. in preparation.