最新表面科学講座（第XX講）
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔1〕，31–35（2014）

表面X線回折

小林信太郎*,†

*㈱リガク応用技術センター　東京都昭島市松原町3-9-12（〒196-8666）
† Corresponding Author, E-mail: s-kobaya@rigaku.co.jp

（2012年11月16日受付，2013年8月7日受理）

要　　旨

X線を用いた分析は試料を非破壊で測定することができる。またその透過能を利用することでX線回折計は粉末やバルク材料の試料内部の情報を得るツールとして利用されてきた。近年，平行化したビームを試料すれすれの角度で入射しその角度を制御することが可能になったことから，X線の侵入深さを制御した測定も行えるようになった。この技術により試料の表面から内部までの定性分析や結晶性の評価，また反射を利用した表面層の厚さ，密度，荒さといったものの評価を行うことが可能となり，表面や界面の分析ツールとしても使われるようになってきている。本稿では表面X線回折をキーワードとしての基本的な原理や測定装置，さらに測定事例について紹介する。

キーワード：表面分析，X線回折，反射率測定，侵入深さ，極薄膜

1. はじめに

X線回折法では一般に試料の結晶構造に基づく情報を得るために測定光学系の知識だけでなく，測定データの解釈のため結晶学の知識が必要となる[1)]。このため，ほかの分析手法と比較してなじみが薄く，その測定・解析において敬遠されることが多くあった。1912年にドイツの物理学者Max von LaueがX線回折現象を発見してから100年が経つが，この間X線回折装置はコンピュータの性能の向上，ゴニオメータや光学素子の発展，ソフトウエアの整備にともない格段に進歩を遂げてきた。これにより近年ではより多くのユーザー層で使用されるようになってきている。

ここでは“表面X線回折”をキーワードとしてX線回折法の基本的な考え方から装置構成，応用事例を紹介する。本稿を通じて少しでもX線回折法に興味をもっていただければ幸いである。

2. X線回折とは？

世の中に存在する物質は構成する原子もしくは分子が周期的に規則正しく配列されている，いわゆる結晶構造をもつもの（＝結晶質）とそうでないもの（＝非晶質）の二つに大別することができる。結晶構造をもつ物質にX線を入射すると入射したX線は試料により散乱されるがこの時，原子は回折格子として働くため，特定の角度の散乱については干渉により強めあう。この現象をX線回折と呼び，下記に示すBraggの式を満たす場合に入射したX線は特定の方向に回折を起こす。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{（Braggの式）}$$

式中のdは回折格子面間隔，θは格子面に対するX線の入射角度，nは整数，λはX線の波長である。入射角θで入射されたX線は回折格子面に対して入射角度と等しい角度で反射されるが，入射X線からみた回折X線の角度は入射角度の2倍となることから，一般にX線の回折角度は2θとあらわされる。

縦軸を回折強度，横軸を回折角度としたX線回折プロファイルには試料固有の結晶構造に基づくパターンが描かれる。**図-1**に代表的なピグメント（顔料）について測定を行ったX線回折プロファイルを示した。

銀色，青色，赤色ピグメントの主たる成分はそれぞれ，アルミニウム，銅フタロシアニン，酸化鉄（Ⅲ）（Fe_2O_3）である。これらの物質は互いに異なった結晶構造であるため，それぞれの構造に起因した特徴のある回折プロファイルパターンが得られた。赤色の酸化鉄（Ⅲ）は古くから使用されてきたピグメントであり，約15,000年前の旧石器時代にクロマニオン人が描いたとされる壁画のピグメントとしても使われている。同じ酸化鉄であっても酸化鉄（Ⅱ,Ⅲ）（Fe_3O_4）とは結晶構造が異なることからX線回折プロファイル測定を行うと異なるプロファイルパターンが得られる。比較として図-1下段にFe_3O_4のX線プロファイルを示したが，先に示したFe_2O_3のプロファイルと異なっていることがおわかりいただけると思う。

このように測定により得られる回折プロファイルは試料の結晶構造に起因する。このため，これらのパターンを集めたデータベースと照合することで物質の同定を行うことが可能である。同じX線を用いた分析手法である蛍光X線を利用した同定では試料に含まれる元素の情報が得られるのに対し，X線回折では

〔氏名〕こばやし　しんたろう
〔現職〕㈱リガクX線研究所応用技術センター
〔趣味〕アウトドア
〔経歴〕1998年日本大学生産工学部工業化学科卒業。2001年㈱弘輝入社。2007年㈱リガク入社，現在に至る。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material