

放射光による工業材料評価

～2. 放射光による回折・散乱測定～

廣 沢 一 郎*

2・1 放射光を用いた散乱・回折

SPring-8に代表される放射光施設においては、格子振動の分散関係を測定するX線非弾性散乱⁽¹⁾⁽²⁾、メスバウアー分光法に対応する核共鳴散乱⁽³⁾⁽⁴⁾、X線ラマン散乱⁽⁵⁾⁽⁶⁾、コンプトン散乱⁽⁷⁾⁽⁸⁾など散乱X線の光子エネルギーが入射X線のエネルギーと異なる非弾性散乱実験も含め、信号強度が微弱なX線磁気散乱⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾や、結晶粒界近傍の局所歪測定⁽¹¹⁾など高輝度な放射光の特徴を活用した多様な散乱・回折測定が行われている。その一方で、実験室装置で馴染み深い粉末X線回折や小角散乱も活発に利用され、主要な工業材料評価技術としての地位はゆるぎない。このため、粉末X線回折と小角散乱は測定の自動化⁽¹²⁾が進み、全くの未経験者でも高品質なデータを短時間に能率よく取得することが可能である。しかし、測定は容易ではあるが、良質なデータを取得するためには幾つかの留意事項がある。本稿では工業材料評価に最も多く用いられている粉末X線回折と、高性能な実験室装置の普及とともに放射光の利用者も増加している微小角入射X線回折(いわゆる薄膜回折)の留意事項を中心に紹介する。

2・2 放射光粉末X線回折の特徴と留意事項

2・2・1 測定試料の形状と寸法

第1章の図1.5で示したように、放射光粉末X線回折は高い散乱角分解能(回折ピーク幅が狭い)で広い散乱角範囲の測定が可能であるため、微量に混入する不純物結晶の検出ばかりでなく、精度良い回折強度の測定から結合状態を反映した原子間の電子密度分布の推定が可能な精密な結晶構造解析を

行うことができる⁽¹³⁾。

放射光粉末X線回折では受光スリット等を介さずイメージングプレート等を用いて幅広い散乱角範囲のX線回折パターンを同時に検出する装置(Debye-Scherrerカメラ)を用いて行うことが主流である(図2.1)。この場合、測定データの角度分解能は入射光の形状、試料から入射光までの距離、及び検出器の空間分解能など装置仕様で決まる。更に、ガラスキャピラリに封入した試料を測定することから、試料径(キャピラリ径)も角度分解能に直接的な影響を及ぼす。図

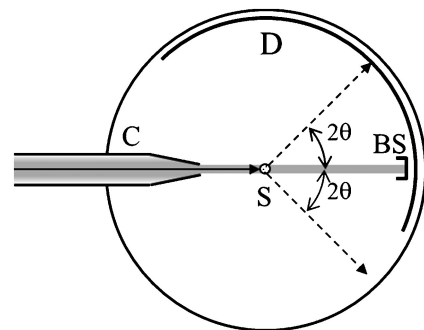


図2.1 Debye-Scherrerカメラの模式図。試料Sからの距離が同じになるように円弧状に配置された検出器D(イメージングプレートやX線フィルムなど。最近では位置敏感半導体検出器を用いた装置もある。)で試料からの回折X線パターンを一度に測定できる。図中の灰色の帯で示されたX線は左から右に進行し、コリメータCで整形されて試料Sに入射する。試料を透過したX線はビームストッパーBSで止められる。破線で示すように、等価な回折は上下両方に発生するが、広い散乱角範囲を測定するために図のように検出器を非対称に配置することも多い。

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター；産業利用推進室長(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1) Synchrotron Radiation as Analytical Tools for Industrial Materials ~2. X-ray Diffraction and Scattering Experiments with Synchrotron Radiation~; Ichiro Hirose (Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Sayo-gun, Hyogo) Keywords: synchrotron radiation, powder diffraction, grazing incidence X-ray diffraction, industrial materials 2018年10月17日受理[doi:10.2320/materia.58.453]

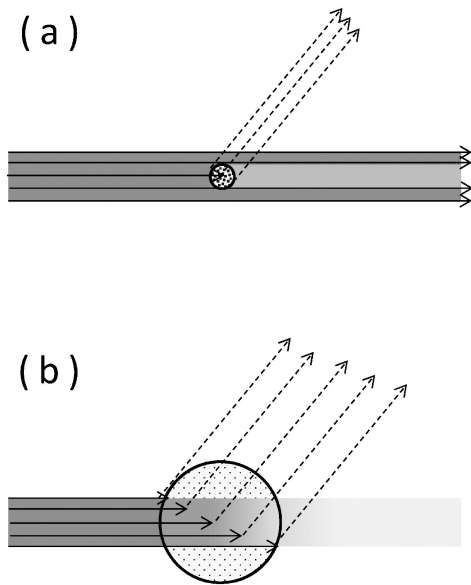


図2.2 粉末試料を封入したキャピラリ径と回折 X 線の幅との関係を示した模式図。中央の円がキャピラリ断面である。水平方向に延びた灰色の帯の濃淡で入射 X 線の強度を示している。下流側(図の右側)の淡い領域は試料による散乱や吸収で X 線強度が減衰することを表している。破線矢印と実線矢印は回折 X 線と対応する入射 X 線を示す。

2.2(a)のようにキャピラリ径が入射 X 線幅よりも小さい場合は、回折 X 線の空間的な幅は全散乱角範囲でキャピラリ径と等しくなるため試料形状由来の角度分解能劣化は発生しない。一方、キャピラリ径が入射光幅よりも大きい場合(図2.2(b))は空間的な回折 X 線幅が入射 X 線幅よりも大きくなるために角度分解能の低下と散乱角に依存した分解能変化が発生する。キャピラリ径が小さいほど高い角度分解能での測定が期待できるが、高い信号強度が必要な場合は、角度分解能を犠牲にしてもキャピラリ径を太くすることになる。しかし、試料内を進む入射 X 線は試料による散乱や吸収によって下流ほど弱くなり(図2.2(b))、散乱された X 線も同様に試料内の進行中に強度を失うため、キャピラリ径ほどには信号強度は増加しない。このため、特別な事情がない限りキャピラリ径が検出器空間分解能(画素サイズ)の2, 3倍以上、入射光幅以下の範囲になるように試料調製を行うことが無難である。

2・2・2 試料の粒径

第1章で示したように平行性に優れた放射光を用いると線幅の狭くバックグラウンドが低い回折パターンが得られるが、平行性が高いことから粉末試料の粒径が測定データに与える影響が大きくなる。ここでは粉末試料の粒子径が回折データに与える影響を、方位が完全に揃った結晶子(微細な単結晶の領域)から形成された直径1 μm の球状の結晶粒と直径5 μm の結晶粒からなる2種の粉末を想定して検討する。2種の粉末を直径0.3 mm のキャピラリに長さ2.0 mm にわた

って充填した場合、結晶粒の数は充填率を74%(球の最密充填)として1 μm 粒子は約 2.0×10^8 個、5 μm 粒子は約 1.6×10^6 個となる。第1章の図1.4に示した X 線エネルギー20 keV で測定した CeO_2 粉末の例では、回折角 13.157° の002回折ピークの半値半幅は 0.008° なので回折強度の99%がピーク前後の 0.024° 内(半値半幅の3倍)にある。このため、002回折が観測される結晶方位の立体角範囲は

$$2\pi \times (1 - \cos(0.024^\circ)) = 5.5 \times 10^{-7} \text{ sr}$$

となり、ランダムに配向した結晶粒の002回折が観測される確率は多重度6を考慮しても

$$5.5 \times 10^{-7} \times 6 / 4\pi = 2.6 \times 10^{-7}$$

に過ぎない。従って、静止したキャピラリに充填された粉末のうち002の回折条件を満たす結晶粒数は、5 μm 粉末では約0.4個、1 μm 粉末では52個と見積もられる。このため、5 μm 粉末では2回に1回以上の確率で002回折が観測されないが、回折条件を満たした場合は1 μm 結晶粒125個分の強度となる。この例が示すように、粒径が大きいほど回折条件を満たす結晶粒の数が少なるため、同じ試料でも測定の度に異なった結果になる可能性が高くなる。粒径分布を有する粉末試料も同様、大きな結晶粒は回折条件を満たす頻度が低い一方で、条件を満たした場合は強い回折を発生させるため、結晶粒径の不均一が大きいほど測定データの再現性が損なわれる懸念が高まる。

一方、入射 X 線が半値半幅で 0.1° の発散角を有する場合は回折線幅が 0.1° よりも広くなるが、回折条件を満たす立体角範囲が約156倍になり、回折に寄与する粒子数は1 μm が約8100個、5 μm でも約64個となって測定の再現性が高まる。以上のように平行性に優れた放射光をもちいた粉末回折では、実験室装置よりも大きな結晶粒の影響を受けやすいので、良質なデータを得るためには粒径を十分小さくすることが必要となる。

実際の測定ではキャピラリの軸を中心に試料を回転させるなどして回折に寄与する実効的な結晶粒数を増やし測定強度の平均化を行っている。しかし、単軸回転による平均化には限界があり、平均粒径や粒径分布幅が大きくなるほど平均化が難しくなることがダイヤモンド粉末を用いた測定から実験的に示されている⁽¹⁴⁾。以上のように良好な粉末 X 線回折のデータを得るためには粒径を細かくすることが有効であるが、試料の粉碎作業は1)結晶子径が低下して回折線幅が広がる、2)結晶に発生した欠陥による歪みにより高指数の回折強度が弱くなる、などデータの質に悪影響を与える可能性もあるため、試料調製では測定試料の特徴に対応した注意が必要である。実際、粒径が揃った粉末試料の調製は容易ではないが、微量でも混入した粗大粒の影響は非常に大きいので、粉碎後にメッシュを通すなど一手間加えることでデータの改善が期待できる。

2・2・3 波長(X線エネルギー)選択

放射光実験においては X 線エネルギー(波長)を任意に選択できるため、X 線エネルギーが低い(波長が長い)ほど試

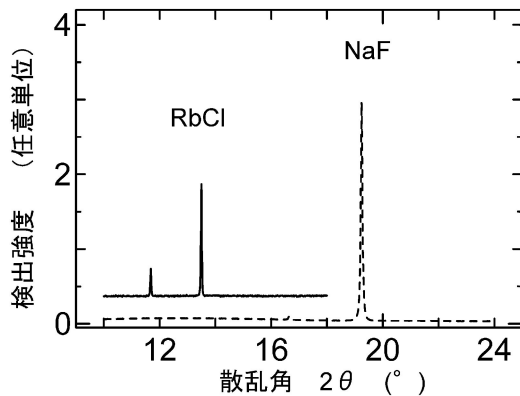


図2.3 SPring-8 BL19B2に設置されていた大型デバイスカメラを用いて X 線エネルギー16.2 keV で測定した RbCl(実線)と NaF(破線)の回折パターンの一部(全データは散乱角75°まで0.01°間隔で取得). いずれも試料は直径0.3 mm のガラスキャピラリーに封入した粉末試料である.(この図はイメージングプレートで取得したデータであるため, Rb からの蛍光 X 線によるバックグラウンドがそのまま記録されているが, 現在は一次元ピクセル型半導体検出器を使用しているために, 蛍光 X 線の影響が低減されている.)

料による X 線吸収が大きくなることを考慮して, 重元素を含んだ試料ではエネルギーが高い X 線を選択することになる. しかしながら, X 線エネルギーが高いことが常に有利とは限らない. 図2.3は X 線エネルギー16.2 keV で測定した RbCl と NaF 粉末(いずれも結晶構造は NaCl 型)の002回折近傍のプロファイルである. より重い元素から成る RbCl の方が002の回折強度が強いことが期待されるが, 実際は NaF よりも回折強度が弱くバックグラウンドが高い. RbCl の弱い回折強度は, 入射 X 線のエネルギーが Rb の K 吸収端(15.2 keV)に近いために試料による X 線吸収が大きく, 回折に寄与する実効的な試料体積が少ないことが原因である. 更に, 入射 X 線で K 殻電子が励起された Rb が発する13.4 keV の蛍光 X 線がバックグラウンドを高めている. なお, 吸収端近傍では原子形状因子(散乱能)が大きく変化すること(異常分散効果)を利用して結晶構造をより精密に推定することも行われているが⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾, 試料が含む元素のうち X 線吸収が最も多い元素の吸収端よりも若干低いエネルギーで測定することが通常は無難である.

2.3 微小角入射 X 線散乱

実験室装置の機能向上により微小角入射 X 線散乱(Grazing-incidence X-ray scattering)は平坦な試料表面や基板上に形成された薄膜の構造評価法として一般的な測定技術となったが, 20年前までは事実上, 放射光光源が必須であった. 現在でも極薄膜⁽¹⁷⁾や時分割測定⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾においては放射光を用いた測定が有用である.

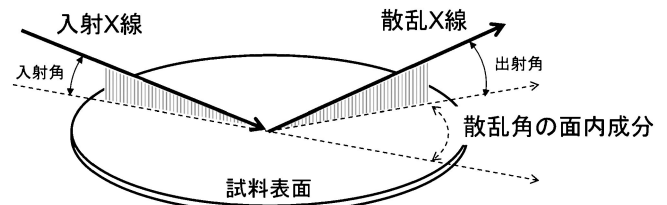


図2.4 微小角入射 X 線散乱のイメージ. 実線矢印で示された入射 X 線と散乱 X 線の試料表面上の方位(試料表面への射影)を破線で示している.

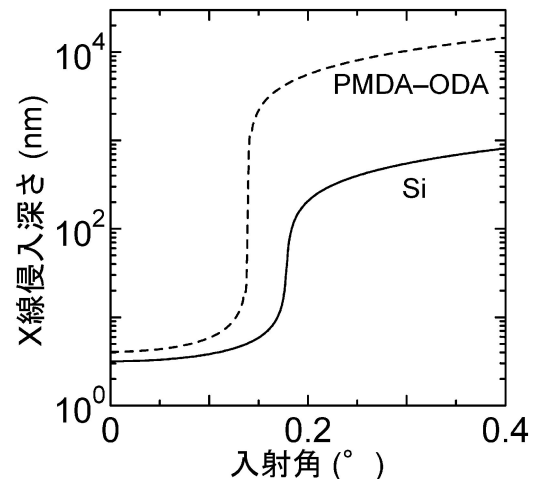


図2.5 シリコン(Si:実線)とポリイミド(PMDA-ODA:破線)に対する10 keV の X 線侵入深さの入射角依存性の図.

微小角入射 X 線散乱は図2.4に示す通り, X 線が全反射を起こすような極く浅い角度(X 線の試料表面に対する角度は入射角の余角であるが, 以下, 本稿では入射角と表現する)で X 線を試料表面に入射した際に発生する X 線散乱(回折)を測定する方法である. 試料内部への入射 X 線の侵入深さは入射角に依存し, 全反射臨界面未満では数 nm となる(図2.5). このように入射角が全反射臨界面よりも小さい場合は, X 線が試料深部に侵入することができないため, 基板内部で発生する散乱や蛍光 X 線によるバックグラウンドが低減され, 信号強度が微弱な試料表面や表面上の極薄膜の構造評価が可能となる. 図2.5に示すように全反射臨界面近傍では入射角に対する X 線侵入深さの変化が大きいため指向性に優れた放射光が有用である.

X 線の侵入深さが入射角や試料組成に依存することを利用して試料面内方向の構造の深さ分布を評価することも可能であるが, 定量的な検討を行う場合は注意が必要である.

図2.6は表面配向処理を施した Si(シリコン)基板上の厚さ約100 nm のポリイミド膜(PMDA-ODA: pyromellitic dianhydride oxidianiline)を入射角0.130°(図2.6上図), 及び0.150°(図2.6下図)で散乱ベクトルが配向処理方向と平行になる条件で測定した微小角入射 X 線散乱プロファイルである. ポリイミドの全反射臨界面角0.148°より浅い入射角

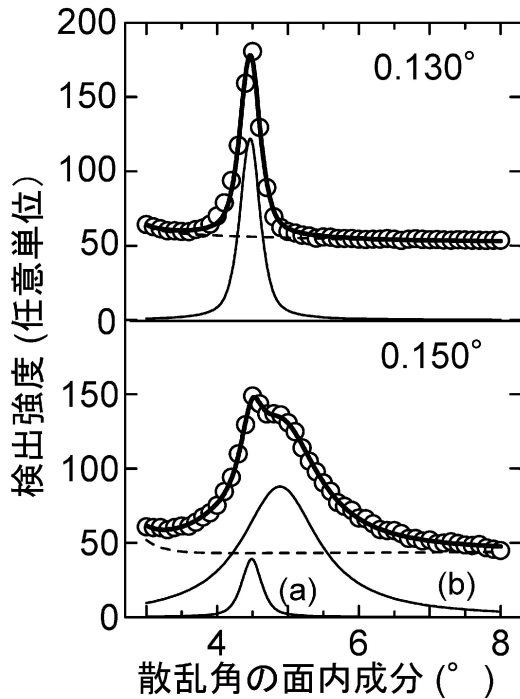


図2.6 入射角0.130°(上)と0.150°(下)で測定したシリコン基板上ポリイミド膜の微小角入射 X 線散乱プロファイルを白丸(○)で示す. X 線エネルギーは10 keV, 散乱ベクトルの面内成分が膜の配向処理方向と平行, 入射角と出射角が同じ角度の条件で測定した. ピークを疑似フォークト関数(細い曲線), バックグラウンドを指数関数と定数の和(破線)で近似して得られたプロファイルを太い曲線で示している. 0.150°には結晶相に対応した狭いピーク(a)と, 液晶相とされている幅広いピーク(b)が見られる.

0.130°では, 散乱角の面内成分が4.2°付近にポリイミド結晶の002に対応する鋭いピークが観測される一方, 0.150°ではこのピーク(図2.6下図(a))に加えて4.4°にブロードなピーク(図2.6下図(b))を有する液晶相由来の散乱が観測されている. この結果は膜表面付近に結晶相が存在する一方で液晶相は膜の深部にのみ存在していると理解することができる⁽²⁰⁾. しかし, 結晶相ピークの積分強度が0.130°の方が0.150°よりも強いこと, 更に, 図2.7に見られるように全反射臨界角以上で結晶相ピークの積分強度が入射角に対して周期的に強弱を繰り返すことは, 入射角による X 線の侵入深さの変化だけでは説明することができない.

全反射臨界角以上の入射角において観測された積分強度の周期的変化はポリイミド膜内の X 線の干渉で次のように説明できる. ポリイミド膜の全反射臨界角以上で試料表面に入射した X 線は膜表面で反射するだけでなく一部は膜中を基板に向かって進行する. 図2.8のように Si の全反射臨界角未満であればポリイミド膜中を進行した X 線は Si 基板界面で全反射して膜表面に向かう. 膜表面に達した X 線の一部は膜中から試料外に出てゆくが, 残りは膜表面で反射されて再び膜中を Si 基板に向けて進行する. 以上のように, 膜表面

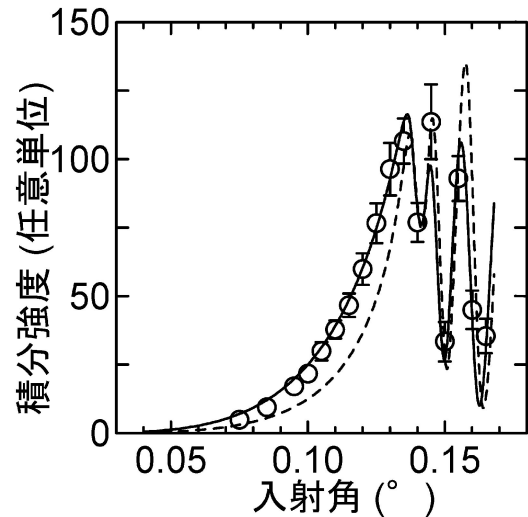


図2.7 10 keV の X 線で測定した配向処理済み Si 基板上ポリイミド膜002回折を入射角と出射角が等しい条件で測定した積分強度の入射角依存の測定結果を白丸(○)で示す. 実線は結晶相の膜表面からの厚さが4 nmと仮定した場合の計算結果, 破線は厚さが10 nmと仮定した場合の計算結果である.

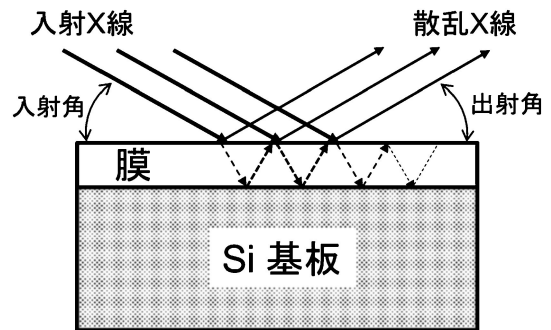


図2.8 膜表面と基板界面での反射で膜内に生じる干渉のイメージ図.

と基板界面で反射される X 線の重ね合わせ(干渉)により膜内部には深さ方向に不均一な X 線の電場強度(電場ベクトルの振幅)分布が発生する. 膜内の X 線電場強度分布は膜や基板の密度(反射率に反映される), 膜厚, 及び X 線の入射角に依存し, 注目する散乱・回折(図2.7の場合は面内方向の002回折)の強度は, それに寄与する部分(図2.7の場合は面内方向に c 軸が配向するように結晶化した部分)の X 線電場強度を直接反映するため, 散乱・回折強度の入射角依存性測定から膜厚方向(深さ方向)の構造分布を定量的に推定することができる. 図2.7の実線及び破線は, 膜表面近傍のポリイミドが結晶化している部分の厚さを4 nmと10 nmとした計算結果であり, 前者の方が後者よりも測定値との一致がよい. 結晶化している部位が膜深部に存在する場合も含めて検討した結果, この試料では膜表面から深さ4 nmの範囲までが結晶化していると結論された⁽²⁰⁾. なお, ポリイミド膜内の X

線電場強度は文献(21), (22)で提案されている Distorted wave Born Approximation (DWBA)を用いて計算した。この方法は広く受け入れられているので、微小角入射 X 線散乱により深さ方向の構造を定量的に検討する際は採用することを強くお奨めしたい。

微小角入射 X 線散乱の良質なデータを取得するためには X 線侵入深さに敏感な入射角と同様、検出する X 線の試料表面への角度(出射角)の精密な制御にも気を配る必要がある。微小角入射の条件では、目的の信号に加えて表面・界面の roughness に由来する散乱や基板結晶からの回折などバックグラウンドの原因となるものが多数あるため、試料面法線方向の分解能を犠牲にして受光スリット幅を広げることが検出下限の改善にむすびつかないことが多い。更に試料の歪み(反り)は試料面法線方向の分解能劣化の原因となるので試料調製においては細心の注意が必要である。歪の小さい基板の入手が重要であるがこれが案外難しい。Si 基板であれば 8 もしくは 12 インチ基板を劈開したもの、ガラスであれば、LCD 用の無アルカリフロートガラスを用いるのが無難である。これらの基板も不適切な運搬や保管(例えば、基板を斜めに立て掛けた状態で保持するなど)によっても反りや歪が発生することがあるので取り扱いには注意が必要である。

2・4 まとめに代えて

放射光を利用した微小域の X 線回折測定を検討される方も多と思うが、2・2で検討したとおり、無配向多結晶試料では微小域からの回折を検出することが容易ではない。このような試料の微小域測定を行うためには、文献11のように白色 X 線を用いるなどの測定技術開発が必要である。しかし、容易に測定できないからこそ、これまででない新しい知見が得られる可能性が期待できるので、施設職員と共同で測定技術開発に挑戦していただきたい。なお、本稿では紹介できなかったが、X 線散乱による溶液や融体、非晶質固体の原子レベルの構造検討⁽²³⁾⁽²⁴⁾や表面形態検討⁽²⁵⁾等、比較的容易に測定できるにもかかわらず利用が少ない測定技術も多数あるので、各施設のホームページ等で紹介されている利用事例や実施報告等をご覧の上、利用をご検討いただきたい。

文 献

- (1) 筒井智嗣：日本結晶学会誌，**59**(2017)，238-245.
- (2) S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, M.

- Mizumaki, N. Kawamura, T. Uruga, H. Sugawara, J. Yamaura, A. Ochiai, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa and H. Sato: Phys. Rev. B, **86**(2012), 195115.
- (3) 瀬戸 誠：日本結晶学会誌，**43**(2001)，405-412.
- (4) S. Tsutsui, H. Kobayashi, D. Ishikawa, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda, H. Onodera, D. Kikuchi, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirotnani and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., **77**(2008), 033601.
- (5) H. Fukui and N. Hiraoka: Phys. Chem. Mineral., **45**(2018), 211-218.
- (6) N. Hiraoka, H. Fukui and T. Okuchi: High Pressure Research, **36**(2016), 250-261.
- (7) S. Tsutsui, M. Itou, Y. Sakurai, Y. Kobayashi, M. Nakada, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Yamagami, S. Nasu and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn., **81**(2012), SB022.
- (8) S. Tsutsui, Y. Sakurai, M. Itou, D. Aoki, E. Yamamoto, Y. Homma, Y. Haga, A. Nakamura, Y. Shiokawa and Y. Onuki: J. Phys. Chem. Solid., **68**(2007), 2099-2102.
- (9) N. Hosoito, R. Yamagishi, K. Fukui, S. Hanasaka and S. Amasaki: J. Phys. Soc. Jpn., **87**(2018), 104707.
- (10) M. Lee, R. Takechi and N. Hosoito: J. Phys. Soc. Jpn., **86**(2017), 02470.
- (11) T. Miyazawa, K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, T. Yamada, T. Terachi, T. Fukumura and K. Arioka: Proc. 8th Pac. Rim. Int. Cong. Adv. Mat. Proc.(2013), 3467-3473. (DOI: 10.1002/9781118792148.ch429)
- (12) K. Osaka, T. Matsumoto, K. Miura, M. Sato, I. Hirose and Y. Watanabe: AIP Conf. Proc., **1234**(2010), 9-12. (DOI: 10.1063/1.3463378)
- (13) T. Itoh and H. Imai: Physica B, **532**(2018), 64-70.
- (14) 大坂恵一, 佐藤真直, 松本卓也, 広野等子, 川瀬守弘, 豊川秀訓: SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **4**(2016), 75-78. (DOI: 10.18957/rr.4.1.75)
- (15) I. Hirose, J. Mizuki, K. Tanigaki and H. Kimura: Sol. Stat. Commun., **89**(1994), 55-58.
- (16) T. Y. Tashiro, M. Mizuguchi, T. Kojima, T. Koganezawa, M. Kotsugi, T. Ohtsuki and K. Takanashi: J. Appl. Phys., **117**(2015), 17E309.
- (17) N. Kato, K. Yuasa, T. Araki, I. Hirose, M. Sato, N. Ikeda, K. Iimura and Y. Uesu: Phys. Rev. Lett., **94**(2005), 136404.
- (18) T. Watanabe, T. Hosokai, T. Koganezawa and N. Yoshimoto: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **566**(2012), 18-21.
- (19) T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, H. Muraoka, S. Ogawa, N. Yoshimoto and I. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys., **57**(2018), 03EG14.
- (20) I. Hirose, T. Koganezawa and H. Ishi: IEICE Trans. Electron., **E97-C**(2014), 1089-1092.
- (21) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley: Phys. Rev. B, **38**(1988), 2297-2312.
- (22) V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka and W. Plotz: Phys. Rev. B, **47**(1993), 15896-15903.
- (23) T. Tsurumura, T. Tanaka, K. Yagi, M. Morita, Y. Kameda and K. Fujii: J. Mol. Liq., **261**(2018), 468-472.
- (24) F. Utsuno, H. Inoue, Y. Shimane, T. Shibuya, K. Yano, K. Inoue, I. Hirose, M. Sato and T. Honma: Thin Sol. Films, **516**(2008), 5818-5821.
- (25) I. Hirose, T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi and N. Yoshimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **57**(2018), 03EG12.