



2. 特性の計測評価

2-2 X線を用いた構造計測と解析

2-2-2 X線回折・散乱を用いた色々な計測方法

奥田浩司*



2-2-1 はじめに

X線回折は相の同定や定量分析、試料内部の組織や分布、ひずみの評価など、種々の用途に利用されます。本解説ではX線回折を利用した材料評価の入門事項のうち、主にひずみ測定をおこなう場合の考え方に焦点を当てて説明していきます。

X線回折で計測されるものは回折線の位置(面間隔)と回折線の幅になります。回折線の位置からX線が照射された領域の平均としての面間隔、回折線の幅からその領域で理想的な原子位置からどの程度ずれた位置に原子が配置されているかがわかります。面間隔は測定に使用するX線の波長 λ 、面間隔を d とするとBraggの法則⁽¹⁾。

$$2d \sin(\theta_B) = \lambda \quad (1)$$

で決まる角度 θ_B で評価でき、その回折線の広がりには主に2つの因子、すなわち(1)試料の実質的な結晶粒サイズと、(2)内部のミクロスケールでの不均一な原子位置のずれ、例えば内部の格子欠陥の分布などによって決まります。回折線の半値幅に対してこの2つの因子を分離する手法としてWilliamson-Hallの方法⁽²⁾、

$$W \cos(\theta_B) / \lambda = 1/D + 2\varepsilon \sin(\theta_B) / \lambda \quad (2)$$

が用いられます。ここで W は回折の半値幅、 θ_B は回折ピークの角度、 D は結晶のサイズ、 λ はX線の波長で ε はひずみ量で転位密度などと結びつけられるものです。複数の回折ピークの情報を使うことで結晶サイズとひずみを算出できます。ここでのひずみ ε は引張や圧縮によってある領域にわたって平均的に格子定数が増減するひずみとは異なるもので、等方的な材料では転位密度 ρ と転位のバーガースベクトルの大きさ b の間に A を比例定数として

$$\rho = A(\varepsilon/b)^2 \quad (3)$$

の関係が示されており、さらに弾性異方性が強いために指数によってひずみの効果が異なるような場合の取り扱いもUngarら⁽³⁾⁽⁴⁾やWarren-Averbach⁽⁵⁾によって報告されています。

これに対してX線の照射領域の平均的な格子定数のずれという意味でのひずみの評価では、評価対象の試料のどの部分からどの精度で情報が欲しいかにより、試料に対して透過(試料全体の平均)あるいは反射(X線が侵入できる深さまでの平均)の配置を使い、必要な角度分解能が得られる測定方法を選ぶことになります。試料面内で不均一性がある場合にはさらに試料面上でのX線の広がりをスリットなどで制限するなどの工夫をする必要があります。

X線回折によって残留応力などの解析に必要なひずみを評価する場合に大事なことは「必要な角度分解能で正しい角度を測定すること」ことです。X線回折装置はこの目的を比較的容易に達成するために最適化された構成を持っています。基本的な回折計である実験室の粉末回折計の場合の模式図を図1に示します。X線の発生源からフィルターとスリットS1を通して回折計に入ったX線は ω の角度で試料に入射し、 $2\theta(2\omega)$ の角度に置かれた検出器で回折強度が計測されます。このとき、検出器の前にS1-試料間とS2-試料間の距離が等しくなるようにスリットS2を置きます。この条件をブラッグ-ブレンターノの集中条件とよび、2つのスリットと試料の3か所を同じ円(ローランド円)上に置くことで、ある程度広がったX線が試料に照射されても検出器で検出するX線の角度分解能が劣化しにくい実験条件として利用されます。ローランド円は角度 ω が変化すると半径が変化しますので、厳密な集中条件では試料表面は ω によって半径が変化する円弧でなければなりません。したがって集中条件は実際には近似的に成立することになります。図1に示すようにこの3つが同一円上にあれば、試料のどこで

* 京都大学大学院工学研究科；教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Experimental Guides for Metallic Materials : 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:

2-2 Structural Measurement and Analysis Using X-rays: 2-2-2 Examples from Materials Studies on Strain in Various Composites Utilizing X-ray Diffraction; Hiroshi Okuda (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: X-ray diffraction, strain, high-Tc superconducting composite tape, bending strain, semiconductor overlayer, warpage

2024年4月15日受理[doi:10.2320/materia.63.398]

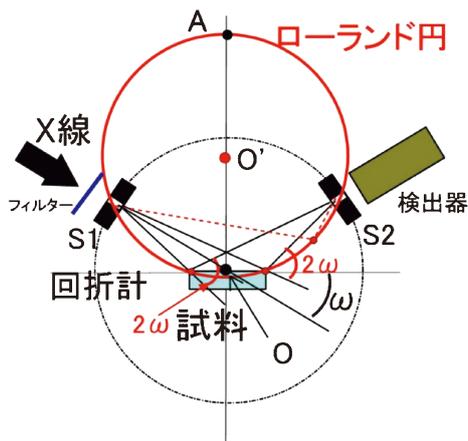


図1 回折計の模式図と集中条件の説明. X線源側のスリット(S1)と試料, 検出器前のスリット(S2)が一つの円上に配置されていると, 試料上のどの位置でもこの円上の円弧, S1-A-S2に対する円周角である $\angle(S1-O-S2)$ の補角が 2ω となり, 等しくなります.

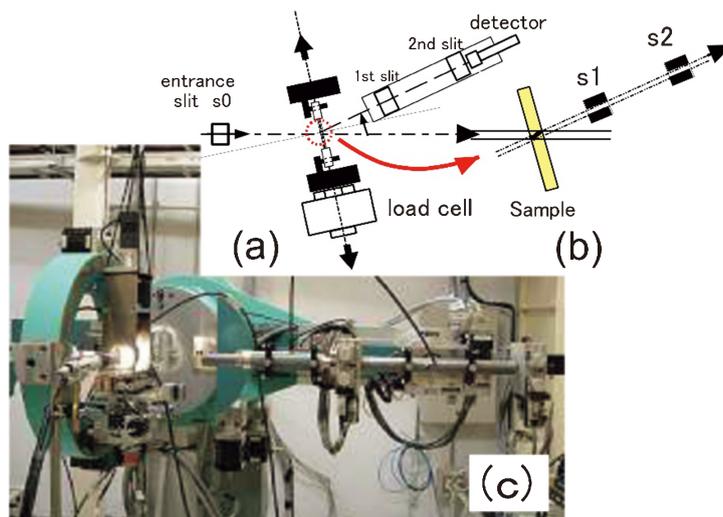


図2 (a) 透過配置による引張試験中のひずみその場測定の様子. 試料部分は ω 軸に設置された引張試験機に固定されており(b)に示すように入射スリットs0で定義され, 回折計中心に入射するX線が試料により回折をおこします. 2θ アーム上の2つのスリットs1, s2によって定義される試料方向からの回折線のみ検出器で測定される(c). 測定は入射X線と 2θ アームのスリットで定義される測定方向の交差する領域(交差体積)が常に回折計の中心にあり, 試料内部にあることが必要です.

回折されて検出器に達する経路でも回折角は 2ω になります. 回折線の角度分解能がさらに必要になる場合には, 発散X線を出す発生装置側でスリットによって細く絞るには限界があるため, 発生装置の直後に単結晶を置き, 平行なX線を切り出して利用する結晶モノクロメータを使用します. ここで角度分解能を高くするためには鋭い回折ピークを示す完全性の高い結晶を利用することが必要になります. その反面, 完全性の高い結晶は発生したX線のうち大部分を切り捨てることになり, 発生装置の出力に対して使えるX線強度の効率は大幅に低下します. よく利用される結晶としては完全性の高いものからSiあるいはGe単結晶, LiF単結晶, グラファイトなどがあります. 現在強力なX線源として放射光(シンクロトロン)が利用されています. 放射光は光速に近い電子(または陽電子)を軌道上で周回させることにより, 強い指向性を持つX線を発生させたもので, つくば(高エネルギー加速器研究機構)や兵庫(SPring-8)でX線利用を目的とする専用施設が稼働しており, 仙台(ナノテラス)も2024年4月より稼働を始めています. この放射光を利用する場合には入射X線は最初から極めて平行性が良いため, 上流側で意図的にミラーや結像素子で強く集光している場合を除き, 通常の実験では入射側は平行X線が入射すると考えて問題ありません. このような平行入射X線に対しては, 検出器側はスリットで強い制限をかける代わりにSiやGeなどの単結晶の回折を利用することもあります.

次に「正しい角度」で重要になるのは, 試料の位置が正しい $\omega-2\theta$ の回転軸上にあるか, という点です. 上記の粉末回折計の場合には, 入射X線を利用してゴニオメータの試料回転軸位置を示す細い間隙が開いたジグを試料位置に取り付け, その間隙をX線が通り, 2θ 軸(検出器)の0度の位置で

X線強度が最大になっていることを確認することになります(通常 2θ 軸の零点もこれで決めます). このジグは回折計に必ずついています. この調整手順は回折計の装置マニュアルに必ず記載されています. 放射光での実験の場合には, 上流側で整形されたX線がゴニオメータの回転中心に設置したピンホールを通るように大型ゴニオメータの位置調整をしたのち, 2θ アーム上に距離をあけて2組のスリットを設置し, 検出器が試料位置以外からの散乱回折信号を拾わないように調整します. 放射光施設に設置された回折計の例を模式図とともに図2に示します. 図2(a)は回折計に試料をセットした状態で入力側s0において定義されたX線が試料に当たったのち, 2θ 方向の回折強度を検出している配置であり, 2θ アーム上の2つのスリット(s1, s2)により, 試料位置以外からの散乱が検出器に入ることを防いでいます. このとき検出器が測定している信号は図2(b)に示すように試料内で入射スリットと 2θ アーム上の2つのスリットで定義される試料中の交差体積からの回折強度になります. 試料自体がゴニオメータの回転軸上からわずかにずれている可能性は試料のマウントごとであり, さらに試料表面が正しい位置にあっても, X線の入射角によって試料内部への侵入深さが変化するため, 厳密には試料位置と回転軸のずれは必ず付随します. 回折計での測定で格子定数評価に混入する誤差見積もりの表現として使われるSinclare, Nelson-Rileyの式⁽⁶⁾⁽⁷⁾

$$\frac{\Delta d}{d} \propto \frac{1}{2} \left\{ \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right\} \quad (4)$$

で与えられるように $2\theta = \pi$ に近いほど精度が良くなるため, ひずみの評価では長波長の線源を使い, 評価対象指数の回折が高角度に現れる条件が好まれます. $2\theta = \pi$ では入射した波が逆方向に戻るため, 試料のどの深さで戻ったか(絶対

位置の誤差)は角度に影響しないことが直感的にわかります。

回折測定で試料を透過配置で測定する場合には試料に対して十分な透過能を持つ波長を選ぶ必要がありますが、反射配置によって表面からの深さ分布を計測する場合、透過能が関心のある深さまで透過すればよいという方針で深さ分解能を上げるため、ある程度長波長の X 線を利用する場合があります。

2-2-2 X 線の侵入深さと波長の選択

厚さ t 、線吸収係数 μ の物質を透過したときの X 線の減衰は透過率 T 、

$$T = \exp(-\mu t) \quad (5)$$

で表され、その逆数 μ^{-1} が入射 X 線強度が $1/e$ に減衰する厚さとして透過(侵入)深さの目安となります。X 線の物質への透過深さは電子線より大きく、中性子より小さく、実験室で通常使われる $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線では軽金属で $100 \mu\text{m}$ くらい、鉄合金などでは $10 \mu\text{m}$ くらいが目途になります。図 3 に X 線の波長に対して、いくつかの物質に対する透過能を線吸収係数 μ の逆数で表したものを中性子の場合と合わせて示します。

透過能は X 線の波長によって大きく変化し、高エネルギー(短波長)の場合には散乱実験に使われる冷中性子と同程度の透過能を持ちます。例えば $\text{CuK}\alpha$ 線 (8.04 keV , 0.1542 nm) では軽金属でも $100 \mu\text{m}$ 程度であった透過深さが、 100 keV の高エネルギー X 線では数 cm まで増加することがわかります。一方図から、例えば鉄は矢印で示した位置のように特定の波長で極端に透過能が変化します。これは鉄の K

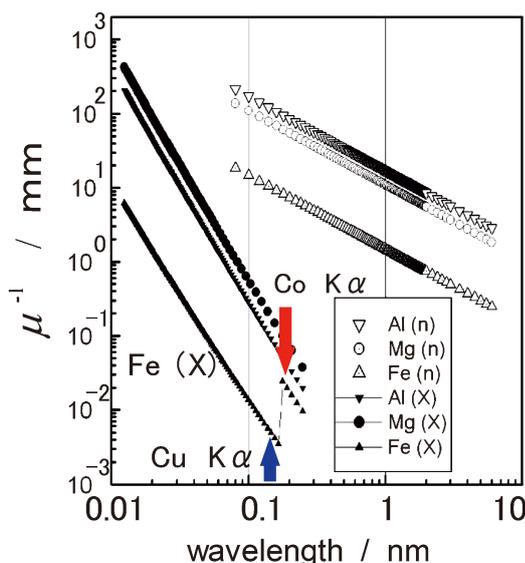


図 3 金属中への X 線、中性子の透過深さ。Al, Mg, Fe に対する X 線(X)、中性子(n)の強度が $1/e$ になる距離を示しています。Fe に対する X 線透過率では波長の短い $\text{CuK}\alpha$ 線の方が $\text{CoK}\alpha$ 線より透過能が低いことがわかります。

吸収端より波長の短い X 線が鉄に入射すると強い吸収を受け、蛍光 X 線を発生するからです。このため、例えば鉄鋼材料に対しては、実験室でよく利用される $\text{CuK}\alpha$ 線と比べ、より波長の長い $\text{CoK}\alpha$ 線 (6.93 keV , 0.1790 nm) の方が高い透過能を持ちます。

2-2-3 X 線回折によるひずみの評価

図 4 はいくつかの状況でのひずみのあらわれ方を模式的に示しています。(a)のように単結晶を一方向に弾性的に引っ張った場合にはひずみはどの位置でも一様となりますが、引張方向に対してどの方向を向いた面間隔を測定するかにより測定するひずみの値が変わります。(b)のように静水圧によって等方的にひずむ場合にはひずみはどの方向にも一様になると期待されます。一方、(c)、(d)のように表面処理(表面に圧縮ひずみ)や曲げ(外側に引張、内側に圧縮)により、ひずみが表面からの深さによって大きく変化する場合、後で説明しますが、X 線が透過する深さを制御して反射配置で測定する必要があります。さらに(e)で示すように引張方向に層状あるいは繊維状の複合構造を持っており、内部に繊維破断などの損傷が生じている場合には損傷付近での応力緩和まで考慮して透過測定で繊維側あるいはマトリックスの格子定数を測定することになります。一方、X 線回折のピークの情報には面間隔を示すもので、ひずみを表すものではないため、本来の(ひずみのない)状態と異なる格子定数を持つ

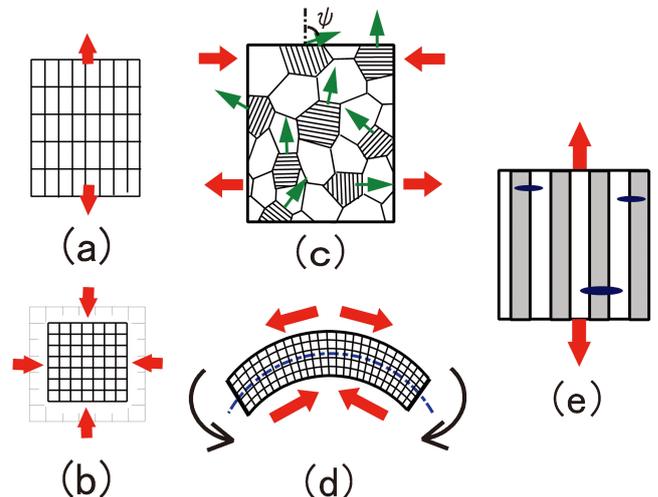


図 4 種々のひずみの模式図。一方向(a)または全方向(b)からの応力負荷のように一様なひずみがかかる場合や、ショットピーニングなどで表面近傍に圧縮応力(c)あるいは曲げモーメントにより表面に引張(d)のように表面からの深さに依存するひずみの場合、さらに強化部材が部分的に破断することにより、その周辺で局所的にひずみが増加する場合(e)などがあります。(a)、(b)では透過法で平均の格子定数を測定することでひずみを求められますが、(c)、(d)の場合は X 線の透過する深さを制御した測定が必要です。(e)の場合は全体の平均値としてのひずみを考えるか、微小な X 線を使い、破断した部分とそれ以外の部分を別々に測定します。

た材料が接合されている場合、たとえば基板上的ひずみエピタキシャル成長膜などでは、ひずみのない状態での面間隔に対して測定面間隔がどれだけずれているかを考える必要があることに注意が必要です。これらについて例を挙げながら見ていくことにします。

2-2-3-1 〈透過法による多芯複合材の引張変形過程〉

複合線材テープ内部の芯材の引張変形中のひずみを透過測定で評価する例について紹介します。

単純な場合として一軸方向の引張の場合に透過配置でひずみを測定する場合は考えます。この場合、引張方向に生じるひずみは図4(a)に示すように、それに対応した方向の面間隔を計測すること、つまりX線の回折の波数ベクトル k_s と入射の波数ベクトル k_i の差である散乱ベクトル q

$$q = k_s - k_i \quad (6)$$

$$|q| = 4\pi \sin(\theta) / \lambda \quad (7)$$

が試料長手方向に向くように配置することにより評価できます。図2は放射光施設の回折計を利用したもので、図に示すように測定する範囲(幅と高さ)を制限する4象限スリットを入射側に1個、検出器側に2つ入れることによって、測定中に図2(b)に示す交差体積が常に試料中心にあるように制御されています。試料の形状は一軸引張とみなせる程度に幅と長さの比を調整し、側方から CCD 望遠鏡などで引張試験中の試料が測定中、常に回折計の回転中心位置にあるように観察・制御します。この場合重要なことは

- (1) 引張試験中、常に回折計の回転中心=X線ビーム位置に試料中心を一致するように試料位置を調整すること。
- (2) 試料-検出器間の2つのスリットにより検出器が正確に試料位置だけを見るように調整すること。
- (3) 埋め込まれた芯材のひずみを評価するうえで、応力フリー(無負荷)状態での芯材からの回折角を別途計測すること。

の3点に留意する必要があります。

この配置で Ag シース $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ 酸化物 (Bi2223) 超電導複合線材(以後、簡単のため Ag/Bi2223 テープと略記します)の引張変形中のひずみの変化を調べた例を図5に示します。テープ試料の構造は Ag シース中に Bi2223 超電導酸化物のフィラメントの c 軸がテープ面に垂直に配向した集合組織を持つ多芯材です⁽⁸⁾。引張変形中の複合材の平均ひずみ量に対して Bi2223 フィラメントのひずみは直線関係から外れており、破断前でも変形中にフィラメントが損傷を受けていることがわかります⁽⁹⁾。Bi2223 相の破断を抑制する目的で圧縮予ひずみを付加するため、テープの両面に引張ひずみを与えたステンレスシートが接着されている材料も開発されています⁽¹⁰⁾。図5は Ag/Bi2223 テープに引張負荷をかけた場合の線材内部の Bi2223 超電導フィラメントの軸方向ひずみの変化を示したものです。このような超電導複合線材を磁石などの用途に用いる場合、コイルが作る磁場との相互作用により線材にフープ力と言われる軸方向への引張負荷がかかります。酸化物超電導体の場合には引張変形に対する破断ひず

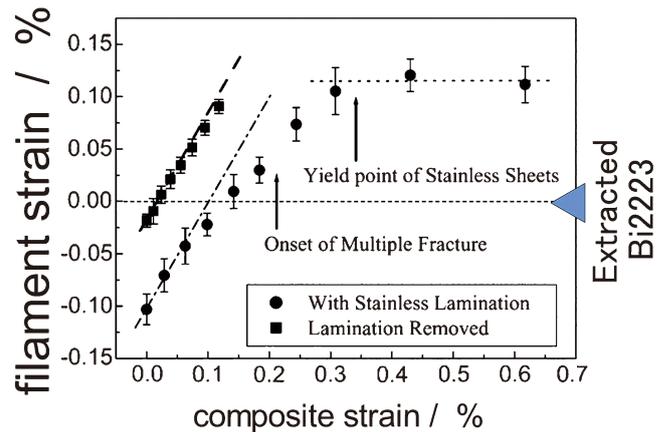


図5 ステンレス強化 Ag/Bi2223 超電導複合材の引張試験中の Bi2223 相のひずみ変化⁽¹⁰⁾。縦軸ひずみ 0 の位置は複合線材から Bi2223 フィラメントをエッチングによって取り出した試料の示す格子定数を基準とした。●の点はステンレス板が接着されている試料の変化。横軸は複合体としての伸びから計算した平均ひずみです。

みが小さいため、損傷による超電導特性の不可逆なダメージを受けるひずみ量(不可逆ひずみ)を評価し、対策することが重要です。ひずみ量評価の基準となる Bi2223 フィラメントの応力フリーのピーク位置は引張試料から抽出した Bi2223 フィラメントにより決めています。この図よりステンレス貼り付けによる予ひずみ付加により、Ag/Bi2223 テープ中の Bi2223 フィラメントには 0.1% 程度の圧縮ひずみがかかっていること、引張変形により約 0.1% 程度のひずみでフィラメントが破断した後もその値はほとんど変化しないまま複合材全体は破断せず伸び続け(横軸)ています。これは Bi2223 相が破断した後もステンレス板が応力を負担することにより、複合材としては破断せず、次々 Bi2223 フィラメント中のすでに破断した個所からは離れた次に弱い部分が切れていく、多重破断状態、即ち図4(e)の状態になっていることを示唆しています⁽¹⁰⁾。また、予ひずみを与えているステンレス板を除去した試料(図5の■)でも複合材に外部応力をかけていない状態でごく弱い圧縮ひずみを示しているのは、高温での熱処理後の冷却過程で Ag と超電導体の熱膨張率の違いにより、Ag シースから Bi2223 相に圧縮ひずみがかかっているためであると解釈されます。厳密には破断した Bi2223 フィラメントは Ag 母相との界面でのせん断応力の伝達によって平均としては Ag と同程度の応力は負担し続けます。このとき、Bi2223 フィラメントが破断した領域では Ag シースはすでに降伏しています。このように透過法によると複合材を変形しながら内部の構成要素のひずみを測定することが可能です。現在では X 線のサイズを数 μm 程度に制御できる放射光のビームラインもあり、複合材の種々の位置でのひずみ分布を計測することも可能です。

2-2-3-2 ひずみの深さ分布、異方性の測定法

表面の焼き入れやショットピーニングによる加工などによ

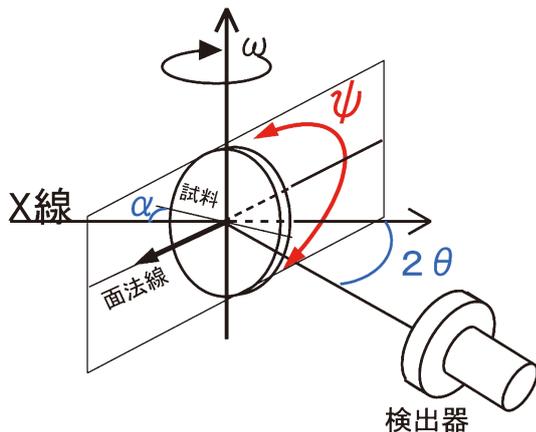


図6 反射配置でのひずみ測定. 検出器の位置 2θ に対して ω (試料の回転)軸を変化させるのが並傾法. ω は $2\theta/2$ の位置にあるとき, 試料を ψ の方向(試料面法線と ω 軸で作る平面内)に傾けるのが側傾法です. 側傾法を使用するためには回折計が ϕ 方向に試料を傾けるための傾斜軸を装備している必要があります.

り, 表面から材料内部に向かってひずみの分布がある場合, あるいは表面面内と面垂直方向でひずみの異方性がある場合などに, X線の透過深さを変化させて回折ピーク的位置の変化を調べることで, 深さによるひずみの変化を評価することができます. 実験室のX線でも使われる方法として図6に示すように並傾法と側傾法が知られています. X線の入射方向と回折線が決まる面(散乱面)に対して並傾法は図6の ω 軸により試料を回転する方法で, 通常の2軸回折計で容易に測定できる点では簡便な方法です. ある回折ピークを観察するための回折角 2θ は面間隔により決まっているので, その回折ピーク的位置に 2θ を固定して試料表面に対してX線を α の角度で入射します. 試料表面から L の深さで回折したX線が試料表面から出るときの吸収は, 図のような距離を進むことから, その透過率 T は

$$T = \exp(-\mu L \{1/\sin(\alpha) + 1/\sin(2\theta - \alpha)\}) \quad (8)$$

となるため, 実効的な侵入深さは結晶面法線と試料表面面法線がなす角度の関数として図7のようになります. ひずみの評価には各 α に対して 2θ を走査し, 2θ のピーク位置の変化を調べます. 一方, 側傾法では試料を図7の ψ の方向に倒し, ω と 2θ の関係は通常の $\theta-2\theta$ スキャンを行います. そのため, 試料面法線とX線入射方向および回折方向がなす角は等しくなり, 図6では試料面法線が ω と q の作る平面上を ψ だけ傾いていく配置になります. 図7はアルミニウム板に対して $\text{CuK}\alpha$ 特性X線を用い, 220回折と422回折を並傾法, 側傾法で計測した場合の試料への侵入深さを計算したものです. 回折を起こす結晶面と試料表面のなす角を変化させると試料内部に到達する深さが変化します. 並傾法は $\omega-2\theta$ 測定ゴニオで ω , 2θ を変化させるだけで簡単に測定できる一方, α の取りうる角度範囲が評価に使う回折ピークの角度によって制限がかかります. これに対して側傾法では $\omega-2\theta$ の回転軸と垂直な軸で試料を傾斜させるため, ψ は評価する対象の回折線の 2θ の値にかかわらず全範囲($-90^\circ \sim$

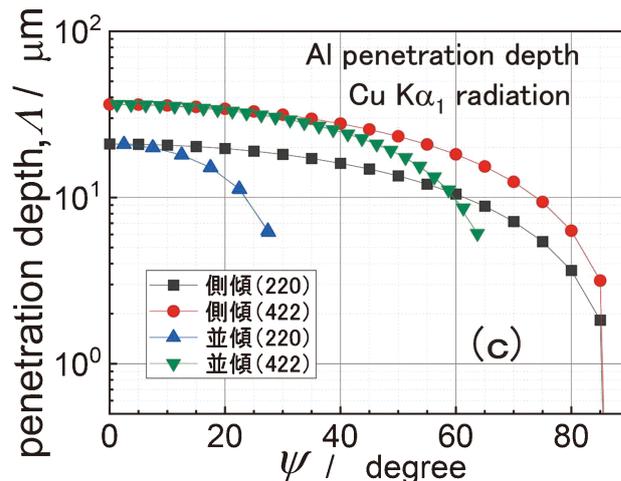
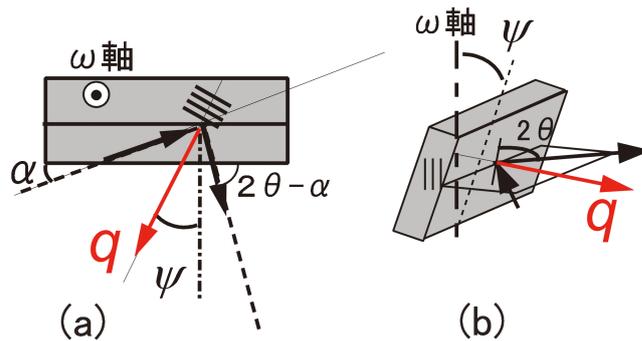


図7 純Al板に対する $\text{CuK}\alpha$ 線の計算例. 並傾法(a)・側傾法(b)での結晶面法線方向(=散乱ベクトル q の方向), 試料表面とX線入射方向の角度の関係と220および422回折に対するそれぞれの方法での侵入深さを示しています.

90°)の傾斜が可能になります. ただし, いずれの場合も, 図4(c)の図に示されているように, この傾斜の方向を向いた(回折条件を満たす)結晶方位をもつ結晶粒がX線の侵入する深さにおいて試料中に存在することが前提です. 回折線が観測できるかどうかは試料の組織によることに注意が必要となります. このようなX線で計測したひずみと内部応力の関係を与える比例定数としてX線応力定数が定義されています. 詳しくは解説末尾の参考書などを参考にしてください. 図7では傾きを変えた場合のX線の侵入深さの変化に注目して説明しましたが, もう一つの観点として, 図7での侵入深さが大きく変化しない範囲で考えるという点を前提とした場合, 表面近くに異方性の強いひずみが存在する場合には, 散乱ベクトルの試料表面に対する角度を変化させることにより, 残留ひずみの異方性が解析されます.

2-2-3-3 曲げ変形に対するひずみの評価(1)

ひずみが試料の位置によって異なる値をとる場合, その分布を評価する方法として図4の(c)~(e)の各部分に微小なX線を走査することによって評価する方法と, X線の表面からの侵入深さを制御することにより, 深さ方向の分布を評

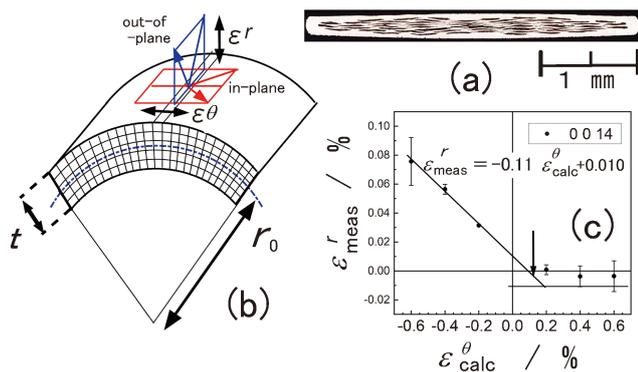


図8 Ag/Bi2223 複合線材の曲げ変形による Bi2223 フィラメントの圧縮・引張側のひずみの評価⁽¹¹⁾. (a) テープ材の断面図. 白が Ag, 黒が Bi2223 フィラメントの部分になります. (b) 曲げ変形でのひずみ評価. 引張側(外側)は Out-of-Plane (テープ面垂直) 方向のひずみを ϵ_{normal} として, 内側から圧縮側のひずみを同様に測定します. 曲げによる接線方向のひずみ $\epsilon_{tangential}$ はポアソン比によって ϵ_{normal} と関係づけられます. (c) はテープ材の曲げ半径から計算した名目ひずみ, 縦軸は 0.014 回折ピークシフトから得られた Bi2223 フィラメントの垂直方向ひずみの実測値です.

価する方法があります. テープ材の曲げ変形の例として上述の Ag/Bi2223 テープ材を曲げ変形した場合のひずみを X 線の侵入深さを制御することにより評価した結果を示します.

図 8 (b) は厚さ t の板材を試料中心深さでの曲率半径 r_0 で曲げた場合の弾性ひずみの模式図です. 曲げ変形により, 厚さ t の試料中で中立面を挟んで外側では引張ひずみ, 内側では圧縮ひずみがかかります. 超電導複合線材では超電導フィラメントが破断すると抵抗が発生するため, コイル作製に必ず付随する曲げ変形下でのひずみの分布は重要な問題になります. 図 8 (c) に示すように曲げ変形による試料の曲率によって生じるひずみがすべて弾性ひずみだと仮定した場合の試料平均ひずみの計算値 (ϵ_{calc}^{θ}) に対して回折によって得られる内部の Bi2223 フィラメントのひずみ (ϵ_{meas}^r) の関係をプロットすることにより, 引張負荷のかかる外側ではひずみがほぼ 0 であり, Bi2223 フィラメントは多重破断状態になっている一方, 圧縮側(内側)では弾性変形状態が保たれていることがわかります. 圧縮ひずみが試料の平均曲げひずみとしては引張側まで残っているのはシース材による圧縮残留応力の影響です. 曲げ変形において引張側で強度に寄与するフィラメントが破断している場合, 正確な応力分布状態を評価するためには力学的な中立軸の位置も変化することに注意が必要です.

正確な X 線の侵入深さを考えるうえで, 図 8 (a) の断面写真にあるように Ag と Bi2223 相が完全に層状に分布しているわけではないとき, 一般には X 線が Ag 部分を透過する場合と Bi2223 相部分を透過する場合で吸収係数は異なるため, X 線が試料を通過する場所によって侵入する深さが異なることになります. これは試料のある深さでのひずみを測定するという目的を考えると不都合です. その対策として, ここで紹介した例では異常分散効果を利用して Ag と Bi2223 相の線吸収係数がほぼ一致する波長を使い, 表面か

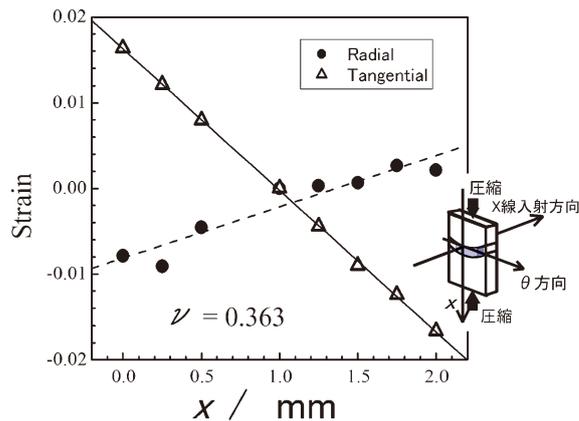


図9 高エネルギー X 線によるバルク金属ガラス梁の曲げ変形時のピークシフト⁽¹²⁾. アモルファスの第一ハローリングのピーク位置の相対シフト量を曲げた試料の端からの高さ(曲げの動径)方向の距離 x の関数として曲げ変形の動径方向 (x 方向, ●) と接線方向 (Δ) についての測定結果.

らの侵入深さが Ag の部分を通ったか Bi2223 相の部分を通ったかには強く依存しない条件で測定しています⁽¹¹⁾. 異常分散効果とは元素固有の吸収端エネルギーを挟んで X 線の吸収係数や散乱因子が大幅に変化する現象で, 例えば図 3 に示す Fe の場合には Fe の K 吸収端の波長を挟んで本来侵入深さの小さなはずの Co K α X 線の方が Cu K α X 線より深くまで透過するといった結果を生じます.

2-2-3-4 曲げ変形に対するひずみの評価(2)

図 9 に超電導試料とは逆の極端な例として金属ガラスの梁の曲げによるひずみ測定例を示します. ZrCuAl バルク金属ガラス試料 (x 方向 3 mm, θ 向 15 mm, X 線進行方向 4 mm) の梁を図中の略図にあるような曲げ変形フォルダーに固定し, 曲げの動径方向を x 方向, 曲げ接線方向を θ 方向として X 線は x - θ 平面に垂直な方向に入射します. 試料上端を $x=0$ として X 線を x 方向に走査し, 照射位置によるアモルファスのハローピーク角度の変化を評価することができます. 本測定は SPring-8 のビームライン 04 でおよそ 40 μm のビーム径の X 線により行われました.

試料の厚さは安定な曲げ変形ができることを念頭に, 上記の試料に対して必要な透過能をもつ X 線として SPring-8 の 118 keV の高エネルギー X 線を利用しています. 図 3 に示したように, 100 keV を超える高エネルギーの X 線では中性子と遜色ない透過能が得られるため, バルク材料の評価が可能になります. イメージングプレート検出器により, アモルファスの一次回折ピークが無ひずみでは真円として観察されます. 試料が曲げひずみを受けることによって回折ピークが動径方向, 接線方向それぞれにどの程度ずれるかを評価することにより, それぞれの方向でのひずみが評価できます. また, これらのひずみの比からポアソン比を得ることができます⁽¹²⁾.

2-2-4 単結晶基板，基板上的薄膜に対するひずみ測定

機能性の薄膜試料の多くは Si, GaAs, サファイヤや MgO などの単結晶基板上に気相あるいは液相成長などの成長方法で単層あるいは多層膜の形で作製されます。エピタキシャル成長によって形成した膜を X 線によって評価する場合，格子整合や膜厚，方位関係のずれなどが評価対象になります。

2-2-4-1 エピタキシャル成長膜の弾性ひずみ

基板と同一の結晶構造とほぼ同一の格子定数を持つ場合，例えば GaAs 基板や InP 基板上に GaInAsP 系の半導体層を形成するといった化合物半導体のエピタキシャル成長の場合，格子整合条件を確認するために X 線回折測定が利用されます。

数十 nm～数 μm 程度の薄膜のひずみを評価する場合，比較的小さな角度差（ $\sim 10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度）が問題になるケースでは，実験室の X 線回折装置の場合は単結晶に溝を掘り，溝の中で 2 回回折を起こして平行性，単色性とも良好な X 線を選び出すチャンネルカットモノクロメータなど，発生装置と回折装置の間に光学部品を入れることにより入射 X 線を単色平行化する仕様のものが使われます。例えば GaAs (001) 基板に対して格子整合する GaInP のエピタキシャル層の評価を例にとると，004 回折線の周辺を $\theta-2\theta$ スキャンで測定することにより，GaAs 基板の 400 回折線に対する GaInP の 400 回折線の位置が一致して観察されるかによって格子整合が評価できます。ここで ω と 2θ 軸を 1:2 の割合で連動して測定する場合を $\theta-2\theta$ スキャンと呼ぶことにします。半導体結晶基板試料を用いる場合，回折線は鋭いため，ゴニオメータの 2θ 軸の垂直面（散乱面）内に測定する結晶面法線が厳密に乗るように調整する必要があります。これは基板がある結晶面からわずかに傾いているオフ基板の場合，そのオフ方向が 2θ 軸垂直面内にあるように基板を面内回転することによって調整できます。結晶成長の都合上基板の面方位にオフセット角がついている場合にはこの点の注意が必要になります。

弾性ひずみの範囲内では，基板とわずかに異なる格子定数を持ったエピタキシャル成長膜の場合，基板面内の格子は整合状態を保ったまま基板垂直方向に面間隔が変化します。このとき，ひずみのない状態で基板と Δa の格子定数差がある膜の場合，例えば (001) 基板の場合に 004 回折などの面垂直方向で格子定数 a_{\perp} を評価すると，弾性定数を c_{ij} ，格子定数を a として

$$a_{\perp} = a(1 + c_{11}/c_{12} \Delta a/a_c) \quad (9)$$

となり，ひずみなしでの膜の格子定数 a_e と基板の格子定数との差， Δa のほぼ 2 倍強程度の格子定数のずれが基板垂直方向に観察されることとなります。図 10 は面内の格子定数は一致する弾性限内で GaAs と格子定数がわずかに異なる GaInP との超格子の 004 回折近傍の回折プロファイルの例を示しています。超格子の場合はその 0 次のピークの位置が超格子部分の基板垂直方向での平均格子定数であり，GaAs

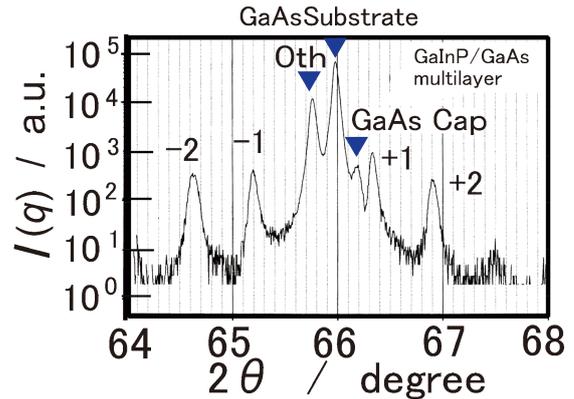


図 10 半導体ひずみ超格子の回折ピークのプロファイルの例。基板は GaAs (001)。

と GaInP の超格子であることから GaInP は格子整合条件よりも In リッチ（格子定数大）であること，超格子部分の平均格子定数が GaAs 基板より大きいためにおこる基板の反りのため，超格子の上部に保護膜として成長された GaAs は引張応力をうけて基板垂直方向の格子定数が GaAs の本来の格子定数より小さくなっていることを示しています。式 (9) で与えられる基板垂直方向の格子定数の異なる層の組み合わせで形成される超格子の構造評価は，基板に平行な各原子面を単純に板と近似してその回折強度を運動学的に計算する Step モデル⁽¹³⁾で測定結果を定量的に再現できます。ただしこの場合は簡単のため基板の反りの効果を無視しています。

一方，無ひずみ状態で基板と異なる格子定数をもつ膜を臨界厚さ， h_c よりも厚く成長した場合，界面転位が入ることによる弾性エネルギーの低下が転位の導入によるエネルギー増加よりも大きくなる，あるいは膜の整合ひずみによって膜内部に生じる応力場によって既存の転位に加わるピーチケラー力で転位が界面に沿って伸びることから，界面に転位組織が発達して面内のひずみを緩和します⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。People & Bean⁽¹⁶⁾による Ge/Si 系の計算では

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{2\pi f(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (10)$$

が提案されています。ここで ν はポアソン比です。界面への転位導入によりひずみが部分的に緩和された場合，面内格子定数が基板と膜で不一致になります。ひずみの緩和の方法として，(A) 界面転位が導入されることにより格子定数差が解消されるほか，(B) 界面で格子定数のつじつまが合いやすいようにわずかに基板に対する界面方位が傾くといった現象が観察されます。(A) の場合には実際には界面転位の導入過程で成長膜中の転位密度も増加するため，そのまま電子あるいは光デバイスとしては使うことは難しいですが，ひずみの評価方法としては面内方向の成分も含む指数を使った格子定数も併せて測定することなどによって弾性ひずみ量，塑性ひずみ量が評価できます。具体的にはエピタキシャル層の面垂直格子定数 a_{\perp}^e と面内格子定数 a_{\parallel}^e が得られれば，エピタキシャル層の無ひずみ格子定数 a_e が求まる。部分的に緩和され

ている場合は式(7)の Δa が $(a_e - a_{//}^e)$ となり、面内での弾性ひずみが $(a_e - a_{//}^e)/a_e$ 、組成ひずみが $(a_{//}^e a_{\text{sub}})/a_e$ で計算できます。弾性ひずみ成分はバンドギャップの変化など光学測定の結果に影響するため、界面でのひずみの緩和などの程度進んだかは重要な情報になります。このように面内方向と面垂直方向に回折ピークの位置がずれている場合、これまで説明した ω - 2θ の回折強度を測定する方法ではなく、2次元検出器と多軸のゴニオメータを組み合わせて逆格子空間でのマッピングという形で計測するシステムも市販されており、また放射光のビームラインでも提供されています⁽¹⁷⁾。2次元検出器は例えば小角散乱法のように逆格子原点のごく近傍を測定する場合⁽¹⁸⁾には逆格子平面の原点周辺の2次元データ測定と近似できますが、回折スポット周辺を2次元検出器で測定する場合には逆格子空間中の平面の強度分布を測定しているわけではないことに注意が必要です。図11(a)に示すように、002反射を2次元検出器で測定できるように試料と検出器を設置した場合、2次元検出器が 2θ の方向としては004反射の方向までカバーできる大きさを持っていても004反射を同時に測定できるわけではありません。回折の起こる条件としてブラッグの回折条件、式(1)を図で示すと、入射X線の波数ベクトル k_i と回折の波数ベクトル k_f の差ベクトル、 q が例えば002の回折条件を満たす必要があります。図11(a)のように002反射の回折条件が満たされているとき、同時に測定できる領域は入射側の波数ベクトル k_i を固定したまま回折の波数ベクトルが図の002反射の位置を中心とした球面(エバルト球)上の強度になることに注意が必要です。したがって、このような逆格子上で平面上の強度分布が必要な場合、上記の点を考慮した解析、たとえば付属ソフトなどによる逆格子へのマッピングなどが必要になります。

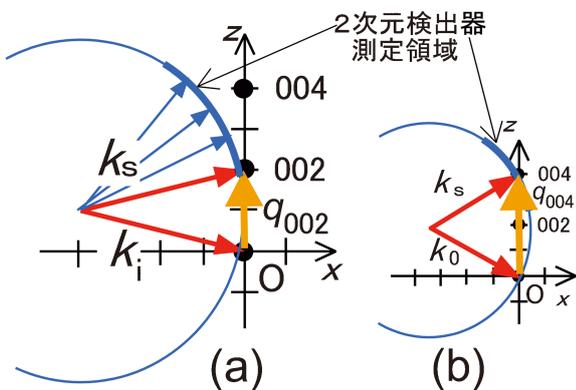


図11 (a) 2次元検出器で002回折ピーク周辺を一度に測定した場合の測定範囲の模式図。測定できるのは k_s が描く球面上(エバルト球)上の強度に限られます。どの回折方向に対しても入射方向は共通(k_0)なので、 2θ の方向として004回折ピークの方角を検出器(青太線)がカバーしていても004回折を同時に観察できない。逆に条件(試料単結晶の向きと検出器の位置)を004回折の条件に合わせると(b)、002回折は測定できなくなります。

2-2-4-2 基板の弾性的な反りと塑性変形による湾曲の評価

基板とエピタキシャル成長膜の格子定数が異なるとき弾性限内であれば面内の格子定数 $a_{//}$ も基板と膜の力の釣り合いで決まる値に変化します。一方、膜厚が h_c 以上の場合には格子定数差の大部分は界面転位によって緩和されていると考えられます。このように、転位によって面内の応力がある程度緩和されている状態でも、組成のずれによる格子定数差が一部弾性ひずみとして残っている場合や、基板とエピタキシャル膜の熱膨張率差がある場合などに面内方向の応力が残っていることがあります。このような場合、転位による緩和がなければ式(9)の面垂直方向の格子定数の考え方と同様に面内の格子定数 $a_{//}$ も基板と膜の面内の力のつり合いで基板の本来の格子定数から変化します。しかし実際には基板は膜の厚さより圧倒的に厚いため、基板の面内格子定数と等しいと近似できます。一方このような場合、基板の片側だけに格子定数の異なる膜が付着するため、曲げモーメントが働き、基板がたわむ場合が多く観察されます。このような現象は格子定数差が界面転位で大部分塑性的に緩和されている場合でも残った弾性ひずみ成分によって引き起こされる場合があります。例えばSi基板上にGaAs結晶を成長させるGaAs/Siの場合、格子定数差(約4%)は界面転位の形で大部分は結晶成長中に緩和することが知られており、その界面を電子顕微鏡などで観察すると高密度での界面転位の配列が観察されます⁽¹⁹⁾。一方でGaAsとSiでは熱膨張係数が異なるため、結晶成長中では界面転位で格子定数差がほぼ緩和されていた場合でも、冷却中にひずみが生じます。このようなエピタキシャル成長膜と基板の間のひずみの一部は冷却中の転位の運動で緩和されますが、マクロにみれば基板全体に曲げ応力のモーメントが残存していることになり、バイメタル温度計と同様に反りを生じます。単結晶基板の反りは曲げ変形の一種になるため、その評価には 2θ (検出器位置)は固定した状態で試料(ω 軸)を回転して結晶面法線方位の試料位置 x による変化を観察します。図11の試料を x 方向に Δx 移動し、 Δx の関数として回折ピークの現れる ω の変化、 $\Delta\omega$ を得ることで基板の曲率半径を近似的には

$$R = \Delta x / \Delta\omega \quad (11)$$

で概算できます。例えばSi基板上にGaAsを1~2 μm 程度成長させた場合、典型的には曲率半径10m~30m程度の基板の湾曲が観察されます。このような基板の反りは曲げ変形によるひずみを基板、成長膜の両方に与えるため、回折データを使って式(9)で格子定数の差から成長膜の組成を決める場合に無視できない影響を与えます。一方でGaAsとSiの100面の面法線は実測として $\langle 011 \rangle$ 方向へ約 0.13° 程度傾いているという観察結果が報告されています⁽²⁰⁾。

これまでの議論は曲げ変形の原因が面内での弾性変形かそれに準じる応力分布で変形がおこる試料の例でした。一方、さらに大きな曲率の塑性変形ひずみにより、単結晶を球殻状あるいは円筒状に加工して利用する場合があります。たとえ

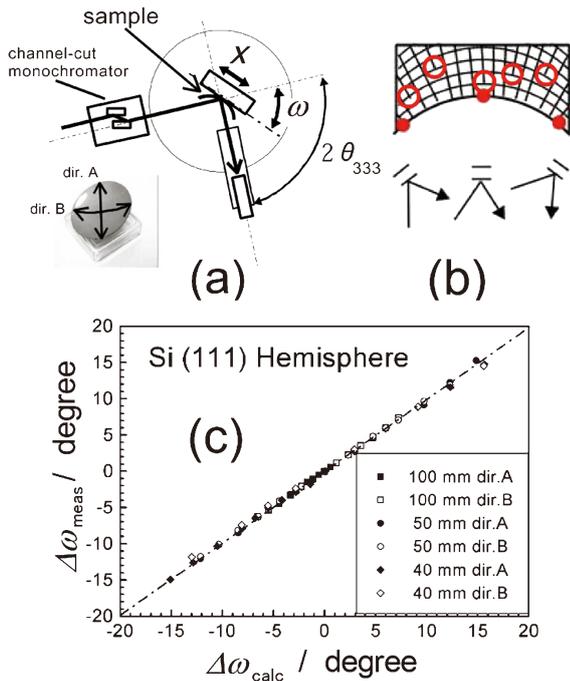


図12 湾曲結晶に対する結晶面法線方向の評価。(a) 湾曲 Si 結晶の333回折線が現れる試料の回転角 ω の測定配置。(b) 塑性変形により湾曲状態を維持するための転位の導入により(111)面が各位置で表面になっている様子の模式図。この曲率を維持するため、○で囲んだように転位が分布する必要があります。(c) 曲率半径 40 mm ~ 100 mm の設計で変形した Si 基板の、設計半径から期待される角度シフト $\Delta\omega_{\text{calc}}$ と(a)のシステムで測定した場合のシフト $\Delta\omega_{\text{meas}}$ の関係。設計通りの(111)面曲率が30°以上の範囲にわたって得られていることを示しています。

ば X 線用のヨハンあるいはヨハンソン結晶⁽²¹⁾⁽²²⁾は図12(a)の写真に示すように単結晶を試料表面が元の表面垂直方位を維持したまま曲率半径数 cm 程度の曲面を持つ形状に変形されています。図1で集中条件について説明しましたが、この条件のうち、試料部分に湾曲単結晶を置くと検出器前のスリットの位置ではきれいに単色化され、集光された X 線が得られるというのがこれらの湾曲単結晶の基本的な考え方になります。ただし単結晶を使用するため、試料の各位置での散乱ベクトルと結晶面法線の方位があてなければ回折が起りません。ヨハン結晶は回折に使う結晶面(多くは111面)が各位置で都合の良い方向を向くように湾曲させたもの、さらにヨハンソン結晶は湾曲した後に、その表面の位置がローランド円上に来るように表面を曲面研磨して厳密な点集光を意図したものになります。このようにマクロな塑性曲げ変形で組織を維持するためには図12(b)にあるように曲率を維持するために転位を分布させる必要があります。これは幾何学的に必要な(Geometrically Necessary, GN)転位と呼ばれ、例えば結晶同士の傾きを維持するために小傾角粒界では規則的に転位を配置する必要があるといった状況を考えてとわかりやすいと思います。このような場合でも結晶面の曲げ変形量は弾性変形の場合と同様に試料基板の平行方向に x

移動させたときに回折ピークが観察される ω (試料回転軸)の位置のずれ、 $\Delta\omega$ の値から概算で計算できます。ただし大きな曲げの場合、試料の高さが変化する分の補正も必要になります。図12(c)は Si(111)基板を半径 4 cm ~ 10 cm の球殻状に塑性加工した試料に対し、 $\Delta x - \Delta\omega$ の関係からそれぞれの設計半径から期待される各位置での $\Delta\omega_{\text{calc}}$ と図12(a)の配置で測定したその位置での測定値 $\Delta\omega_{\text{meas}}$ の関係を示しています⁽²³⁾⁽²⁴⁾。ただし結晶として面内および面垂直のひずみが弾性ひずみとしてどの程度含まれているかを評価するためには図7の例のように、 $\Delta\omega$ ではなく、 2θ のスキャンによる格子定数の変化を解析する必要があります。X 線でのひずみ測定では基本的に面間隔の変化による弾性ひずみを評価することになりますが、上記のように塑性変形の場合でも単結晶の反りや曲率半径のような場合には評価が可能になります。

2-2-5 最後に

X 線回折によって複合材や基板上的多層材などのひずみを評価する考え方についていくつかの例を示しながら解説しました。それぞれの詳細についての教科書、参考書などについては参考文献⁽²³⁾⁻⁽³⁴⁾などをご覧ください。本稿が X 線回折による試料解析の手がかりを得る一助になれば幸いです。

文 献

- (1) W. Bragg: Proc. Royal Soc. A, **88**(1913), 428.
- (2) G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1**(1953), 22.
- (3) T. Ungár and A. Borbély: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 3173-3175.
- (4) I. Groma, T. Ungar and M. Wilkens: J. Appl. Crystallogr., **21**(1988), 47.
- (5) B. E. Warren and B. I. Averbach: J. Appl. Phys., **21**(1950), 595-599.
- (6) A. Taylor and H. Sinclair: Proc. Phys. Soc., **57**(London), (1945), 126.
- (7) J. B. Nelson and D. P. Riley: Proc. Phys. Soc., **57**(London), (1945), 160.
- (8) S. Ochiai, *et al.*: Supercond. Sci. Technol., **20**(2007), 202.
- (9) H. Okuda *et al.*: Physica C., **411**(2004), 114.
- (10) H. Okuda *et al.*: Scr. Mater., **55**(2006), 691.
- (11) H. Okuda *et al.*: Scr. Mater., **58**(2008), 687.
- (12) H. Okuda *et al.*: Mater. Trans., **56**(2015), 774-776.
- (13) A. Segmuller, P. Krishna and L. Esakim: J. Appl. Crystallogr., **10**(1977), 1.
- (14) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee: J. Crystal Growth, **27**(1974), 118.
- (15) C. P. Kuo, S. K. Vong, R. M. Cohen and G. B. Stringfellow: J. Appl. Phys., **57**(1985), 5428-5432.
- (16) R. People and J. C. Bean: Appl. Phys. Lett., **47**(1985), 322-324.
- (17) 佐々木拓, 高橋正光: 応用物理, **87**(2018), 409-415.
- (18) 放射光 SAXS ビームラインの案内として
<https://pfwww.kek.jp/saxs/>
http://www.spring8.or.jp/wkg/BL40B2/instrument/lang/INS-0000000535/instrument_summary_view
など
- (19) R. Fischer *et al.*: Appl. Phys. Lett., **48**(1986), 1223-1225.
- (20) R. J. Matyl *et al.*: J. Electr. Mater., **17**(1988), 87-93.
- (21) H. H. Johan: Z. Phys., **69**(1931), 185.

