

放射光 X 線を用いた二体分布関数解析の 現状と金属材料への展開

山田 大 貴*

1. はじめに

SPring-8 (Super Photon ring-8 GeV) は、世界最高性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設であり、平成9年から大学、公的研究機関や企業等のユーザーに広く提供されこれまで様々な研究成果を創出してきた。本特集では、「大型放射光施設 SPring-8 における構造解析技術の最前線」という題目で、金属材料に対する SPring-8 のビームラインを用いた解析として適している手法を紹介する。具体的には、平均構造を見る粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction, XRD)、特殊測定環境の一種であるダイヤモンドアンビルセルを使用した高圧 XRD、局所構造の理解に有用な二体分布関数解析 (Pair distribution Function, PDF)、そして元素選択的分析である X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) および硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES) について取り上げさせていただく。個別の手法紹介に関しては各記事で詳細に解説されているので、本稿ではこの手法の中でも PDF について取り上げ解説する。

2. PDF 解析とは？

本節ではまず PDF 解析の概要に関して簡潔に記述する。PDF はある原子を中心としたときに特定の距離に存在する他の原子の存在確率を表す関数⁽¹⁾であり、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) などの手法を用いた原子シミュレーションの領域をはじめとした分野で広く用いられている。この PDF を用いた評価を実施することで、結晶のような周期的な秩序を有するような物質ではないガラスや液体などにおいても短距離から中距離 (~数 10 Å) までの局所構造

の特徴を理解することが可能になる。近年では結晶材料においてもその局所的な歪み等を解析する目的で「結晶 PDF 解析」などの名称で構造評価に用いられることも増えてきている。金属材料においてもハイエントロピー合金⁽²⁾や金属ガラス⁽³⁾といった一般的な金属と比べて「乱れた」材料系に対する構造解析において PDF は特に威力を発揮する分析でありこれまで多くの研究で活用されてきた。

この PDF は、シミュレーションだけでなく、放射光から得られる高エネルギー X 線や中性子線の全散乱パターンを用いて実験的にも算出することが可能である。具体的には、得られた散乱パターンを波数ベクトル Q ($Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$) を用いて変換した後にバックグラウンドや非干渉性散乱などを除去し干渉性散乱成分のみを抽出、その後規格化処理を行うことにより構造因子 $S(Q)$ を、さらにフーリエ変換を実施することで PDF の 1 つである $G(r)$ が最終的に実験データから得られる⁽⁴⁾ (図 1)。

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \\ = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] M(Q) \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

$$M(Q) = \frac{\sin(Q\Delta r)}{Q\Delta r} \text{ for } Q < Q_{\max} \quad (2)$$

(1) の式を $M(Q) = 1$ として計算した場合に理論上最も分解能の高い PDF が得られるが、実際に実データの計算を行う際には実験ノイズ等の影響を低減する目的で (2) のような Lorch 関数⁽⁵⁾ と呼ばれる窓関数を使用したノイズ低減処理を基本的には適用する必要がある。計算式 (1) からわかるようにフーリエ変換を用いて PDF は導出されるため、理論上は Q_{\max} を無限大まで測定することができれば理想的な分解能の PDF が得られるはずであるが、測定可能な Q_{\max} は実験セットアップ、特に使用する量子ビームの波長による制約を受け PDF の分解能も Q_{\max} に応じて悪化する。この

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター；主幹研究員，島根大学：客員助教(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) X-ray Pair Distribution Function Analysis and Its Application to the Metals; Hiroki Yamada (SPring-8 Kouto 1-1-1, Sayo-gun, Hyogo) Keywords: high energy X-ray total scattering, pair distribution function, high-throughput measurement, levitation, amorphous materials 2024年4月1日受理 [doi:10.2320/materia.63.452]

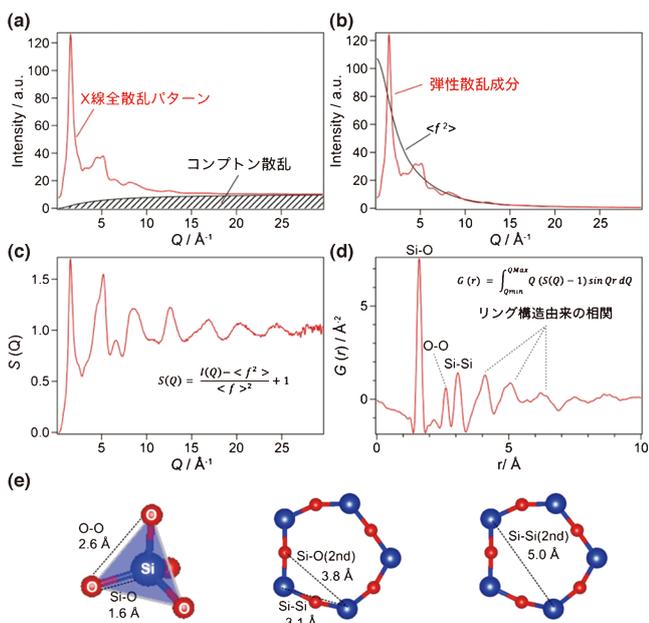


図1 シリカガラスの高エネルギーX線全散乱法を用いたPDF解析結果。(a)放射光全散乱パターン。(b)弾性散乱成分と $\langle f^2 \rangle$ の比較。(c)構造因子 $S(Q)$ 。(d)二体分布関数 $G(r)$ 。(e)シリカガラス中に存在する代表的な相関とリング構造。(オンラインカラー)

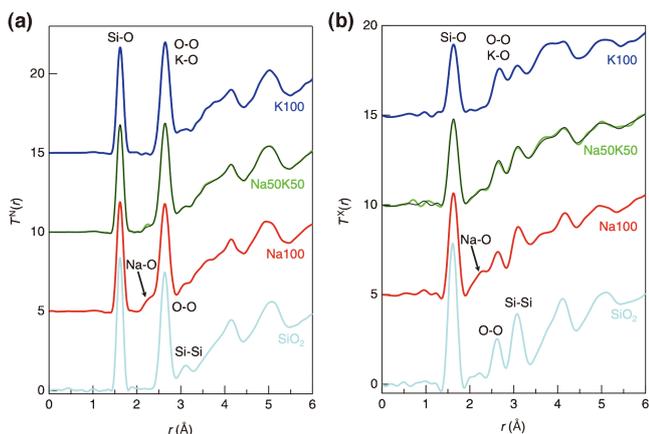


図2 X線と中性子線から得られたPDFの比較。(a)中性子全散乱測定から計算されたガラスのPDF。(b)X線全散乱測定から計算されたガラスのPDF。図は文献⁽⁶⁾から引用。(オンラインカラー)

ことから、大型量子ビーム施設を使用してなるべく高い Q 領域まで高統計で測定を実施するのが肝要である。日本では大型放射光施設としてSPring-8、大型中性子施設としてJ-PARCがあるため比較的アクセスが容易な恵まれた環境にあるといえる。

この方法で計算されたPDFはX線の場合は原子散乱因子、中性子線の場合は散乱長の違いによる元素ペアごとのコントラストが付いたパターンとして得られる。誤解を恐れずに簡潔に言えばX線の場合は原子番号が大きい重元素由来の相関が強く、中性子線の場合は軽元素が相対的に見えやすい傾向にあるとすることができる。このX線と中性子線の散乱

能の違いを活用することで、図2のように異なる原子コントラストが付いたPDFを得られるため材料の組成によっては必要に応じて多角的な解析を実施することが可能になる⁽⁶⁾。

3. SPring-8でPDF測定可能なビームライン

2章で示されている通り、PDF解析を用いることで「乱れた」材料系の原子レベルの定量的な構造情報が得られる。このようなPDF解析を実施することができるSPring-8の共用ビームラインとしては現状BL04B2、BL08W、BL13XUの3つがある。BL04B2においては低バックグラウンドが特徴の汎用的なPDF測定システムが常設されており、ガス浮遊法を用いた超高温溶融体測定環境やハイスループット装置による温度可変測定といったオプションが現状利用可能である。一方、BL08Wのハッチ内には巨大なサンプル空間を有し様々な実験装置を持ち込んだ*in situ* PDF測定が可能になっている。そしてBL13XUにおいては超高分解能のXRDが測定可能なシステム(高分解能粉末回折装置)を活用した長距離領域(~ 100 Å以上)まで正確に評価可能なPDF測定が実施可能である。現状はこれらのビームラインを実験の必要性に応じて適宜使い分けている状況である。BL13XUに関してはXRDの項目で詳細な説明があるのでここでは割愛させていただき、BL04B2、BL08Wを用いた実験の概略を以下に記す。

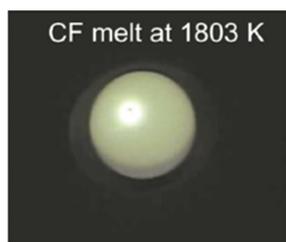
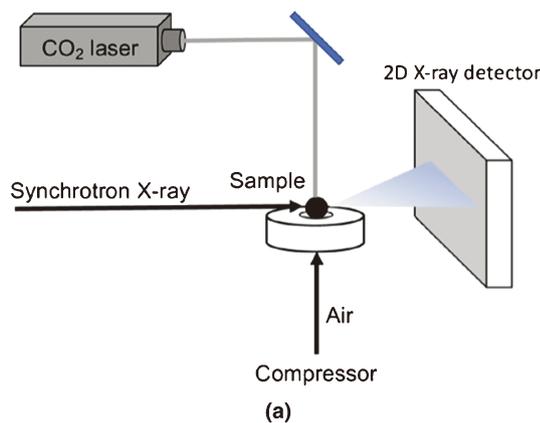
(1) BL04B2

BL04B2は偏向電磁石を光源としたビームラインであり、2種類のモノクロメータからそれぞれ61 keV (Si(220))、113 keV (Si(511))の2種類の高エネルギーX線を利用可能なセットアップになっている。現在は実験ハッチ上流部に検出器7連装PDF解析装置、下流部にハイスループットPDF測定装置が常設されており、目的やサンプルの形状、組成に応じて使い分けられている。

実験ハッチ上流側に設置されている検出器7連装PDF解析装置は図3のようなセットアップであり、7個のポイント型半導体検出器を用いた 2θ スキャンによってX線全散乱測定が可能になっている⁽⁷⁾。本システムは検出器としてエネルギー分解可能な半導体検出器を使用しているため、入射X



図3 SPring-8のBL04B2の検出器7連装PDF解析装置。図は文献⁽⁷⁾から引用。(オンラインカラー)



(b) 1 mm

図4 ガス浮遊法を用いた高温融体測定の概略図。空気やアルゴンガスを用いて溶融体を浮遊させレーザーを照射し加熱する。図は文献⁽⁹⁾から引用。(オンラインカラー)

線によって励起されたサンプル由来の蛍光 X 線成分を選択的に除去し全散乱成分のみを抽出することが可能である。この特徴から Pb や Bi といった重元素を含むような材料においても吸収・蛍光の影響を極小化し X 線全散乱パターンを正確に取得できるといった特徴を有する。また、一般的に放射光粉末 XRD や全散乱測定はキャピラリーに封入された粉末サンプルを測定することが多いが、本装置はガラスなどのバルク試料そのものの測定や液体等の測定も実施可能である。

また、本装置は上述の通りガス浮遊法を用いた超高温溶融体測定環境のオプションを有している⁽⁸⁾。CO₂ レーザーによる加熱機構を用いてガス浮遊したサンプルを加熱することで、無容器状態で高温融体を作り出すことが可能になっている⁽⁹⁾(図4)。この加熱システムを使用して金属材料を含む様々な高温融体のその場測定が行われている⁽¹⁰⁾。このシステムには大気下で不安定なサンプルの測定用に Ar ガス等の不活性ガスで置換された雰囲気中でガス浮遊測定を実施するアタッチメントも用意されており、操作に熟練したユーザーはそちらのセットアップも使用することができる。

一方、実験ハッチ下流側に設置されているハイスループット PDF 測定装置は図5のような装置であり、サンプルチェンジャーや高温/低温吹き付け装置、そしてこれらのサンプル環境と連携した2台の二次元検出器を用いた新しい測定システム(ハイスループット PDF 測定装置)である。本システムで使用される二次元 CdTe 検出器(LAMBDA CdTe 750 K)は広くこれまで使用されてきたフラットパネル型検出器と比べピクセルサイズが小さく、光子計数型であり短時間で高 S/N 比を有するデータの取得が可能である。これにより

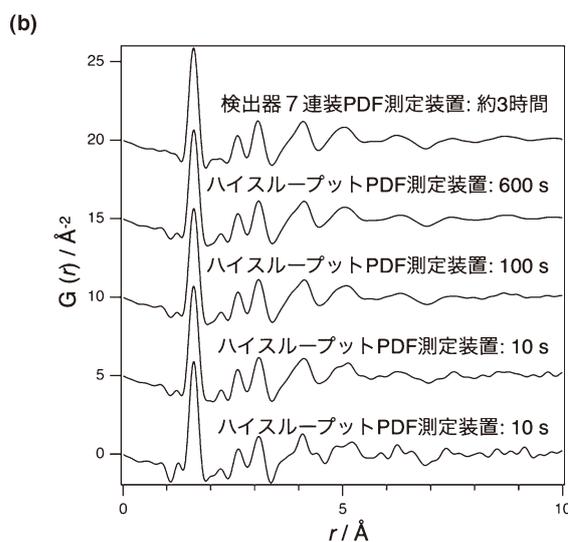


図5 BL04B2 下流部に設置されたハイスループット PDF 測定装置。(a) 装置の簡単な説明。(b) シリカガラスの PDF 測定結果。(オンラインカラー)

温度変化等の PDF 測定が容易に実施可能になるとともに既存の装置での測定と比較して最大100倍の測定の高速度が実現した。本システムを用いることで、これまでアプローチが困難であった組成・合成条件が異なる材料系の網羅的な構造情報の取得が可能になっており、2023年の10月から本格運用が開始されている。

代表的な金属材料の一つである Ni 粉末の実際の加熱 PDF 測定の実験および PDFgui⁽¹¹⁾を用いたフィッティングを実施した結果を図6に示す。本結果はそれぞれ10分の露光時間と 20°C/min の昇温時間のみで測定から得られたものであり、系統的な温度変化に関する PDF が100データ/日以上のかんりのスループットで測定可能であることが示されている。温度としては-173°Cから800°Cまでの低温から高温までの範囲がカバーされている。

(2) BL08W

BL08W はウィグラー光源の X 線を使用可能なビームラインであり、高フラックスかつ高エネルギー X 線を必要とす

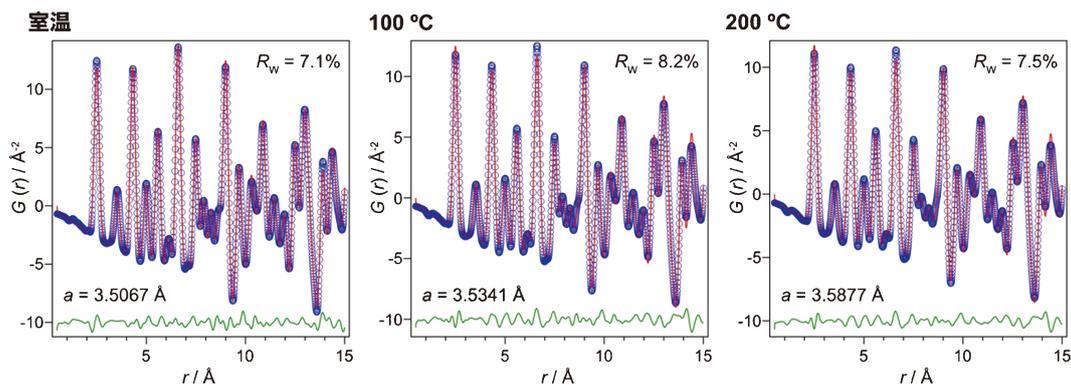


図6 ハイスループット PDF 測定装置を使用した Ni のプロットおよびフィッティング結果. 室温, 100°C, 200°C の格子定数および fitting 値が記載されている. 青丸が実験データ, 赤がシミュレーションパターン, 緑が残差を示す. (オンラインカラー)

る実験であるコンプトン散乱実験や PDF 実験, 蛍光 X 線実験などが主に実施されている. 現状では第一ハッチでコンプトン散乱, 第二ハッチでは磁気コンプトン散乱実験と PDF 測定が実施可能なセットアップが常設されている.

この BL08W では主に 115 keV, 182 keV の 2 種類のエネルギーの X 線を主に使用することができ PDF 解析においては 115 keV の X 線が活用されている. 先述の通り PDF 解析を実施する上でなるべく高い Q 領域まで全散乱パターンを測定することが求められるが, 115 keV の X 線を使用した場合 $2\theta = 20^\circ$ 程度の角度範囲でも Q_{\max} が 20 \AA^{-1} 程度の全散乱パターンが取得可能になる. 本ビームラインには縦 400 mm, 横 400 mm を超える高エネルギー X 線を大型のフラットパネルディテクターが備え付けてられており, 高エネルギー X 線とこの大面積検出器により PDF 解析に十分な角度領域の全散乱測定を高速で実施することができる. サンプル環境としても本ビームラインには広い空間が用意されており, 様々な持ち込み装置を使用した特殊環境での PDF を実施することが可能になっている⁽¹²⁾.

実際の測定環境の写真を図 7 に示す. このサンプルステージは最大で 50 kg の対荷重を有し, 様々なその場測定システムを設置した状態で鉛直方向におおよそ $\pm 50 \text{ mm}$, 水平方向に $\pm 150 \text{ mm}$ の範囲で電動ステージを使用した移動を外部から制御可能である. 測定の際にはその場測定システムを設置しおおよその位置まで目視で移動後, X 線を照射し実際の散乱パターンを確認しながらこれらの電動ステージを用いて正しい照射位置になるよう微調整して測定を行う.

4. PDF を用いた解析の例

上記のように様々なビームラインおよびセットアップが SPring-8 のビームラインには用意されており, 必要性に応じて使い分けることで多くの実験に対応可能になっている. 金属に関連する実材料の PDF を用いた解析として, 「鉄鋼精錬過程で生じるスラグの構造」を例に取り上げる. カルシウムフェライト (CF) の粘度と構造の相関を理解するために BL04B2 のガス浮遊装置を使用して高温その場 PDF 測定を実施した⁽⁹⁾ (図 8). CF 融液が空気中で融解する際の粘度低

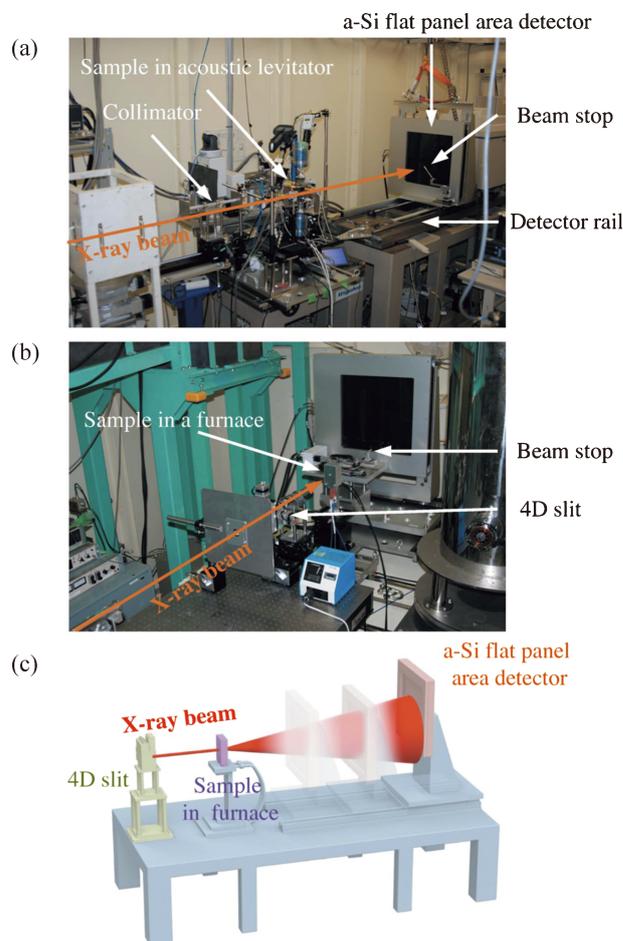


図7 BL08W に設置されている時分割 PDF 測定装置. (a) 音波浮遊装置を使用した際の写真 (b) 電気炉を設置した際の写真 (c) 装置のイメージ図. 本図からわかるように大きなサンプル空間, ディテクターが備え付けられているため, 様々な持ち込み装置に対応したその場実験を実施可能である. 図は文献⁽¹²⁾から引用. (オンラインカラー)

下の原理を説明可能な仮説として, Fe^{3+} 近傍の短距離構造の変化と Fe 酸化還元状態の変化の 2 つがこれまで考えられてきた. この研究ではガス浮遊法によって浮遊させた CF 溶融体 (1803 K) のその場放射光 X 線全散乱パターンを確認し,

