

九州大学中央分析センター

77

センター
ニュース

平成 14 年 6 月

目 次

分析機器解説シリーズ (75)	1
時間分解 X 線回析法	
平成13年度 装置利用状況	7
お知らせ	9

時間分解 X 線回折法

応用力学研究所プラズマ・材料力学部門

佃 昇

総合理工学府先端エネルギー理工学専攻

古賀三井、林 雄二郎

1. はじめに

X線は、その波長が物質を構成する原子の原子間距離程度の電磁波であるが、それゆえに原子によって散乱されたX線は回折現象を示す。この回折効果により、ほとんどの物質の結晶構造はX線回折法によって決定されている。ところで物質の状態は、温度、圧力、電場、磁場、電磁波、など外界の状態に応じて変化する。その物質の変化の度合いは、いわゆる時効と呼ばれるゆっくり進行するものから、原子の振動数程度の急速なものまでである。非定常現象の正しい理解には各時刻で起こっている現象を精確に捉え、要素に分解し、素過程の組み合わせとして総合的に知る必要がある。したがってどの程度の時間スケールまで分解する必要があるかは現象に依っており、絶対的な時間スケールではない。現象としては、おおよそその時間スケールとして、原子過程（分子内振動、格子振動など）はフェムト秒 (fs; 10^{-15} sec) からピコ秒 (ps; 10^{-12} sec) の時間スケールであり、液晶の配列、弾性波の伝播はナノ秒 (ns; 10^{-9} sec) 程度、熱輸送はマイクロ秒からミリ秒の時間スケールである。得ようとする知見は多岐であり、時間スケールもまちまちであるので最も適当な測定法の選択が必要である。時々刻々進行するこれらの変化の過程を追いかけようとする試みは近年精力的おこなわれている。本報告では、時間分解X線回折法 (Time resolved X-ray diffraction: TR-XRD) について概説する。また、最近筆者らが行っている角度スキャン型の方法について述べる。筆者らの方法は高価な装置を必要とせず、簡単であり、通常の測定と同じ感覚で行える。測定精度も同じである。

1. 時間分解能と現象の同期

どんなに瞬時の情報が得られたとしてもそれが何時のことかが決められなくては意味をなさない。時間分解能はどれだけ現象（外場印加）と測定の同期を確保することができるかによって決まる。同期は電気信号でもって行うが、スタート信号による外場発生の時間遅れ、揺動は固体の応答の時間遅れ、揺動になる。計数については、タイムカウンタの時間分解能、入射フォトンの時

間的ばらつきも問題となる。

従来のTR-XRDでは検出装置として、位置敏感型比例計数管 (PSPC)、CCD、イメージングプレート (IP)、ストリークカメラなどの1次元、2次元検出器が用いられている。その理由は、データ量が多いこと、それを短時間で蓄積できることによる。また、これらの検出器で得られたデータを高速収集するシステムが要求されることによる。

X線源としては強力であることが要求される。軌道放射光は通常のX線発生装置と比較して10⁶倍程度の輝度があり、それに叶っている。放射光の線源としての利点として、入射X線が周期的である、という点がある。蓄積リングを回る電子は“バンチ”と呼ばれる波束を形成しており、その周囲周期はナノ秒程度である。この周囲を時計として用い、現象の同期をとることによって時間分解測定をおこなう。また、近年脚光を浴びている時間分解測定に、レーザー誘起パルスX線を用いる方法がある。

2. 角度スキャン型測定法

前述の方法で用いられる検出器はPSD、CCD、IPなどの位置敏感型検出器である。時間分解測定でなくともこの型の検出器は大量データを得るには優れている。しかしながら、角度分解能は0.02°しかないので完全性の高い単結晶についての精密プロファイル、ロッキングカーブ測定には適さず、角度スキャン型測定によらなくてはならない。

筆者らは近年、通常のX線回折装置、計測装置を用いた時間分解測定をおこなっているののでここに紹介する。方法はごく簡単である。ある測定角度について、現象印加と計数開始を同期させ、時間刻み Δt sec毎に計数値を出力させる。それを開始角度から終了角度まで繰り返すのである。計数が小さい場合には各角度につて、例えば、 $N/\Delta t$ 回繰り返せば N sec測定したことになる。測定に必要な時間は時間刻み自身ではなく、分割数によるのである。先ず通常の角度スキャン型測定を想定する。各角度位置で着目する計数開始と同時に現象を開始させ現象の終了まで計数する。それを全測定角度域でおこなう。これだけではX線回折法プロファイルは現象経過途中の平均情報である。着目する現象の繰り返し再現性を確保できるならば各角度の任意の時刻におけるX線回折プロファイルを得ることができる。これが時間分割X線回折測定

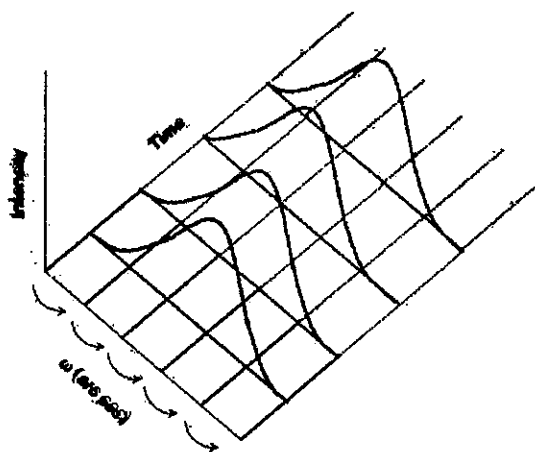


図1. 時間分解X線解析法の概念図

である。その模式を図1に示す。計数開始時刻 t_0 から終了時刻 t_N まで時間刻み Δt で N 回測定する。現象印加時刻をある測定時刻 t_k と一致させる(今回の測定では $K=0$)。計数が少ない場合はこれを繰り返す。各角度でこれをおこなう。この測定手順でおこなうことにより、任意の時刻 $t_m (= m \Delta t)$ での時間刻み Δt のX線回折プロファイルを得ることができる。角度刻みは測定系ゴニオメータで選択されるものであり、測定方法には依存しない。

3. 急加熱LiFの時間分解X線回折

X線がどの程度固体中に侵入するかは構成元素、X線の波長によってその吸収係数は大きく異なり、例えば、Beやグラファイトでは1mm程度、Auなどの重元素では $1\mu\text{m}$ 程度である。回折は各深さで起こっており、回折X線強度はその総和である。この吸収効果を用いて固体内部の情報を得ることができる。

急加熱・冷却による沸化リチウム(LiF)単結晶のロッキングカーブの時間変化を測定した。LiF単結晶は結晶の完全性が高く、ロッキングカーブの半値幅は動力学的回折理論が適用できる幅、約6秒(arcsec)である。LiFの熱伝導率 $0.025\text{ W/cm}\cdot\text{K}$ は金属の1/100程度であるので熱拡散が抑えられ、局所的加熱が実現する。また熱膨張率は $3.3 \times 10^{-5} / \text{K}$ と大きく金属のそれと較べて約3倍あるので加熱による格子定数変化は大きい。

図2にTR-XRD測定システムの概略図を示す。本システムでは、X線発生装置、加熱用電源および計数の制御を一台のパーソナルコンピュータで行っている。

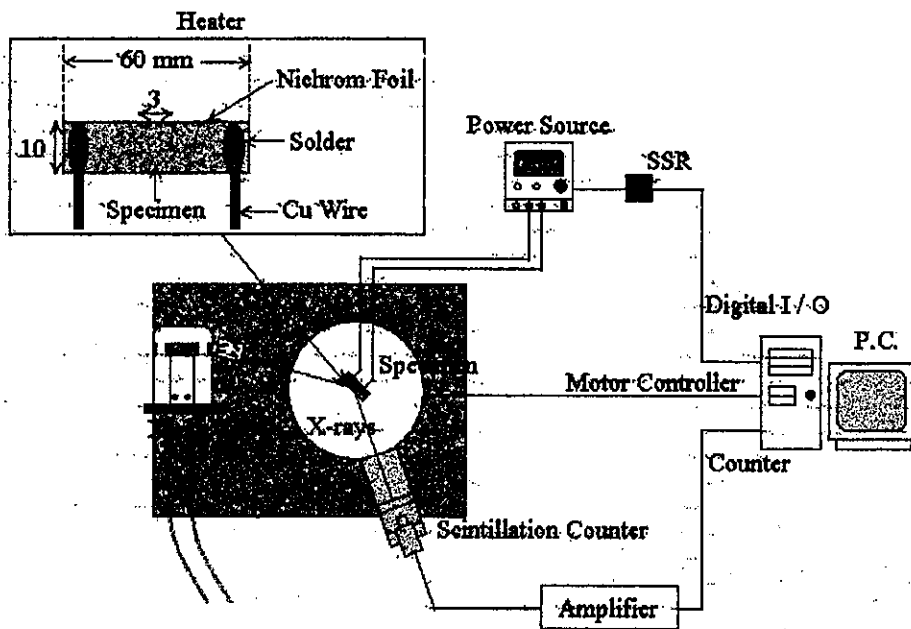


図2. システム概略図

今回、試料にはLiF(111)面単結晶(10x10x3 mm³)を使用した。反射面は(222)である。線源にはCu K_αを用い、管電圧：50 kV、管電流：40 mA の条件でおこなった。また、入射X線の単色性・平行度を高めるためにPhilip (株)製4結晶モノクロメータを使用した。これを用いた入射X線の角度分散は5 arcsec (波長分散 $\Delta\lambda/\lambda \sim 2.4 \times 10^{-5}$)である。測定モードは ω -scan (rocking curve測定)である。試料背面はペルチェ素子を用いて19.5 ± 0.01 °Cに保たれている。まず、測定開始と同時に試料を加熱し(20 ms)、シンチレーションカウンタを用いて1 msの時間刻みで計数した。繰り返し周期は1 secであり、各角度について1500回の繰り返し測定を行なった(角度刻み: 2 arcsec)。

格子定数変化 $\Delta a/a$ はロッキングカーブのピーク位置のシフト $\Delta\theta$ と、 $\Delta d/d = \Delta\lambda/\lambda - \cot\theta \Delta\theta$ 、($\Delta\lambda$ は共通なので0と見なし得る)という関係にあるのでこのロッキングカーブから格子定数変化を知ることができる。またLiFの熱膨張率を用いて温度変化を知ることができる。

4. 実験結果および考察

本研究で得られたTR-XRDロッキングカーブを図3に示す。急加熱による試料の熱膨張によるロッキングカーブの低角度側へのシフトが観測されている。

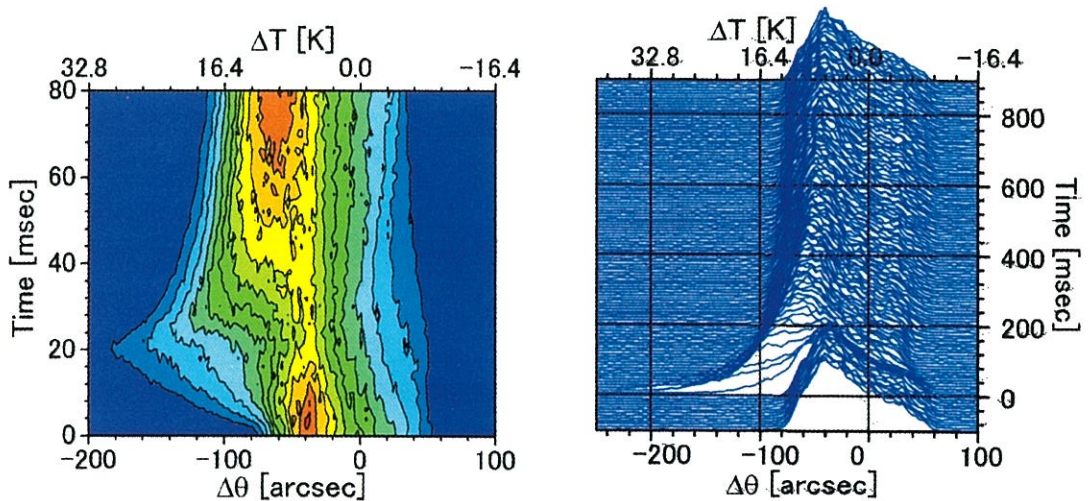


図3. 12.5W / cm², 20 ms 加熱, 1 sec 繰り返し LiFの時間分解ロッキングカーブ. 左図は右図の拡大等高線図

加熱終了時の20 ms でプロファイルは低角度側の低くて長い裾を引いている。温度に換算して30 °Cの上昇となる。運動学的回折理論では、強度は関与する体積に比例する。したがって、この裾はごく表面の温度を示している。加熱終了後、この裾は短くなるが(温度は低下)、中間領域の強度は増大している。これは温度が内部の広い領域へと伝達していることを示している。1秒

後（加熱終了から980 ms）も温度上昇は残っている、すなわち、この周期では表面と背面に温度勾配がある。吸収効果によるX線の侵入深さはこの(222)で約 $70 \mu\text{m}$ であって、厚さの1/40なのでこの温度差が生じているのである。また、加熱時のロッキングカーブのブロードニングもX線の観る深さ領域での温度分布に由来している。

図4は、50 ms加熱、繰り返し周期12 s時の時間分解ロッキングカーブ(a)と格子定数の変化(b)である。(b)の右軸は格子定数変化量に対応する温度変化である。プロファイルの変化は加熱開始と同時に開始し、加熱終了時の50 msではなく、80 msで格子定数の増大は最大に達している。これは、Gaussian fittingに起因している。ロッキングカーブをみると、60 msで最大の裾があることから分かる。試料の最高温度到達時刻は、ヒーターからの熱流入は加熱停止後も持続、かつ試料中の熱の深部への熱伝達との結果であって、拡散方程式を用いた定量的計算を行う必要がある。

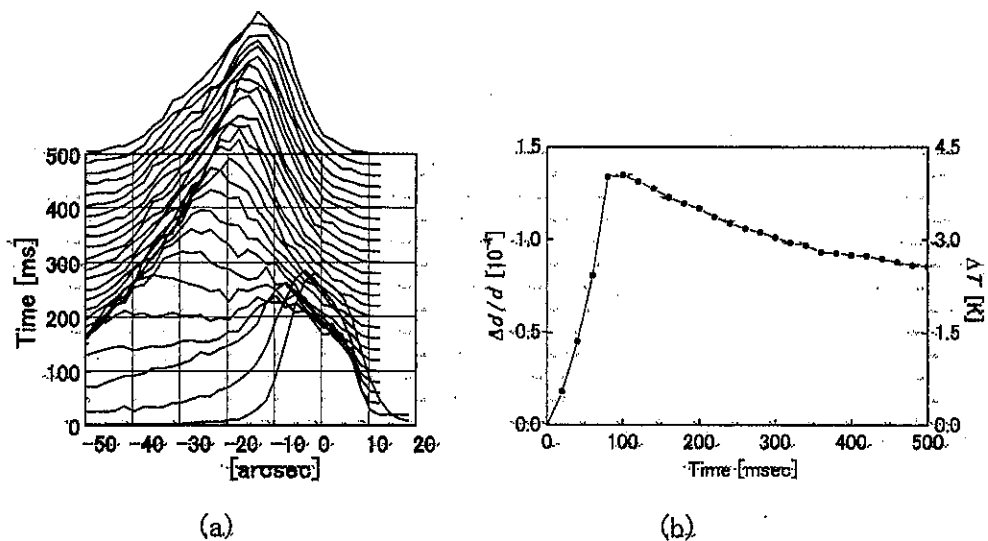


図4. $10.3\text{W}/\text{cm}^2$, 50 ms 加熱 LiFの時間分解ロッキングカーブ (a) と Gaussian Fit による格子定数変化、温度変化 (b)

測定精度は実験装置の機械的精度、回折系の光学精度、現象の再現性等が関わっている。我々の用いたゴニオメータの角度精度は $\pm 0.1 \text{arcsec}$ 、入射X線の半値幅は 5arcsec 、動力学的回折理論からくるロッキングカーブの半値幅は 6arcsec 、であるので測定されるロッキングカーブの半値幅は 8arcsec が予想される。実際、実測のロッキングカーブの半値幅は約 8arcsec であり、両者は一致している。測定結果から本実験の格子定数測定値は前後値の線上の $\pm 1.0 \times 10^{-4}$ に入っている。これらのことから本方法では高精度の測定が可能であることが分かる。

時間分割はどこまで小さくできるであろうか。はじめにも述べたように、現象の再現性、計数

と現象の同期、制御系に分けて議論する。まず、制御はパーソナルコンピュータでおこなうが、OSとして、通常のWindows環境下ではあまり小さくできない。時間刻み10 ms以下で不安定になる。Linuxでは1msまで可能である。更に小さい時間分割測定をおこなうには、Linux環境下でインターフェースにはRT-Linuxを用いることにより100 μ secまでは可能である。今述べている制御系は通常のPCIボード用タイマーカウンタである。これ以上小さい時間刻みは一台コンピュータの命令を聞く時間はない。マルチチャンネルスケーラ(MCS)のような専用の計測器が必要である。MCSには5-10 nsという短い時間分解能のものもある。

今回の実験は ω -scanによる測定であるが、 2θ scanおよび ω - 2θ scanモードについても本方法は全く同様におこなえる。

5. まとめ

角度スキャン型によるTR-XRD法を開発し、LiF結晶の急加熱・冷却時における回折プロファイルの時間変化を測定した。実験はまだ予備的なものであるが、方法としては確立した。この方法は、広い時間範囲で物質の構造変化の追跡に有効である。

参考文献

レーザー誘起時間分解X線回折に関しては、

- [1] Woosely, N. C., Wark, J. S., J. Appl. Phys. 81 (7) (1997) 3023.
- [2] Chen, P., Tomov, I. V. & Rentzepis: P. M., J. Appl. Cryst. 32 (1999) 82.
- [3] 中村一隆, 弘中陽一郎, 近藤建一, 日本結晶学会誌, 43, (2001) 4.

放射光を用いた時間分解X線回折に関しては、

- [4] 橋爪弘雄, 日本結晶学会誌, 28 (1986) 378.
- [5] Yamanaka, T., Kawasaki, S. & Shibata, T., Advance in X-ray Analysis, 35 (1992) 415.
- [6] Takahashi, Y., Iida, A., Takanishi, Y., Ogasawara, T., Tazoe, H., Nucl. Instr. Meth. A 467 (2001) 1001.

放射光バンチと現象印加レーザーの同期時間分解X線回折については、

- [7] Tanaka, Y., Hara, T., Kimura, H., Ishikawa, T., Nucl. Instr. Meth. A 1451 (2001).

角度スキャン型時間分解X線回折に関しては、

- [8] 古賀三井, 蔵元英一, 佃 昇, 総理工報告 21, (2000) 333.

★★ 平成13年 装置利用状況 ★★
中央分析センター装置利用状況

(平成13年1月～12月)

No	センター機器	件数	時間
1	超高感度示差走査熱量計	32	190
2	真空蒸着装置	3	13
3	オージェ分析装置	31	64
4	エスカ表面分析装置	45	130
5	核磁気共鳴装置	80	400
6	トンネル顕微鏡	104	551
7	4軸型自動X線回析計	2	800
8	ラバープレス	11	4
9	蛍光X線分析装置	2	5
10	光散乱光度計	6	26
11	光交流法比熱測定装置	25	600
12	顕微FT-IR	62	39
13	レーザー粒径解析装置	16	85
14	高周波2極スパッタ装置	14	332
15	レーザーラマン分光光度計	199	286
16	X線吸収スペクトル測定装置	10	260
17	2次イオン質量分析装置	61	300
18	走査電子顕微鏡	97	2,300

No	登録機器名	件数	時間
1	多核FT-NMR	184	99

中央分析センター工学分室利用状況（平成13年1月～12月）

センター機器名	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	350	455
ICP質量分析装置	229	519
X線回折計	1,220	1,625
エネルギー分散型蛍光X線分析装置	719	222
エネルギー分散型X線分析装置	487	404
走査型電子顕微鏡 (ABT-32)	68	99
走査型電子顕微鏡 (SS-550)	203	822
走査型プローブ顕微鏡	288	647
フーリエ変換赤外分光光度計	726	579
熱分析システム	66	545
カールフィッシャー水分計	8	19
材料試験機	139	56
イオンコーティング装置	57	36

登録機器名	管 理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置(AC-250P)	生体機能化学	1,754	—
超伝導核磁気共鳴吸収装置(AVANCE500)		1,103	—
単結晶高速自動X線構造解析装置		40	—
ピコ秒蛍光寿命測定装置	機能組織化学	24	195
円二色分散計	生体機能化学	117(10)	616(23)
超高分解能走査型電子顕微鏡(S-5000)	生体機能化学	196(1)	846(4)
固体高分解能NMR	応用精密化学	46	623
レーザーラマン分光光度計		45(87)	185(135)
超高分解能走査型電子顕微鏡(S-5200)		345	429
高速比表面積・細孔分布測定装置	機能組織化学	45	135
示差走査熱量計	機能組織化学	198(2)	468(6)
透過型電子顕微鏡		48	300
X線構造解析装置		353	837
レーザー顕微鏡		297(95)	580(184)
分光蛍光光度計	分子情報システム	13	28
X線回折計	分子・生物システム工学	817	1,194

() は外部利用

★ お 知 ら せ ★

昨年10月にオージェ電子分光分析装置（日本電子JAMP7800F）（筑紫地区）の修理を行いました。修理前の症状というのは、アルゴンイオン(Ar^+)スパッタを行うと、試料の組成とは無関係に窒素(N)が検出される、というものでした。

図1は表面に膜厚100nmの酸化シリコン(SiO_2)を形成させたSiウエハ（挿入図）のオージェスペクトルで、スパッタ前のものです。 SiO_2 の組成である酸素(O)とSiのシグナルが出ています。さらに試料表面についた汚れ物質を反映して炭素(C)のシグナルも出ています。この試料に5分間の Ar^+ スパッタ（スパッタ速度約40nm/min）を行い、そのあとオージェスペクトルを収集してみます。スパッタによって試料表面が削られ下地のSiがむき出しになるのでSiだけのシグナルが検出されるはずですが、ところが修理以前には図2の様にNピークが検出されています。

この異常はArポンペとイオン銃をつなぐ細い管をArガスで強制的にパージすることで解決できました。修理後のオージェスペクトル（図3）ではNピークは消えSiピークだけが出ています。

ただし、異常の原因であったNがどこから混入したのかという問題は未解決であり、気がかりなところです。

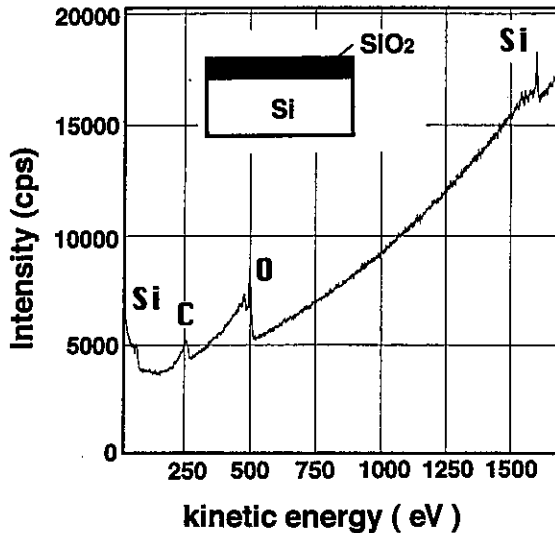


図1. スパッタ前のオージェスペクトルと試料の略図

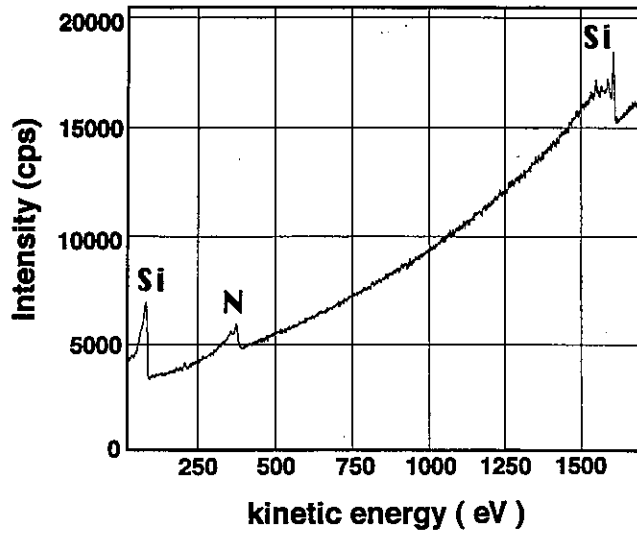


図2. スパッタ（5分間）後のオージェスペクトル（修理以前）

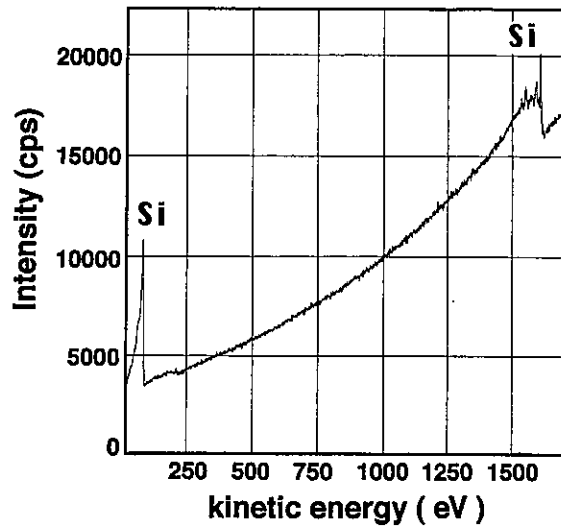


図3. スパッタ（5分間）後のオージェスペクトル（修理以後）