

実験室系X線源を用いた時間分解ロックングカーブ測定法

林, 雄二郎
九州大学大学院総合理工学研究科

佐藤, 真伸
九州大学大学院総合理工学研究科

古賀, 三井
九州大学大学院総合理工学研究科

佃, 昇
九州大学応用力学研究所

他

<https://doi.org/10.15017/26807>

出版情報：九州大学応用力学研究所所報. 129, pp.151-154, 2005-09. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



実験室系 X 線源を用いた時間分解ロッキングカーブ測定法

林 雄二郎*¹ 佐藤 真伸*¹ 古賀 三井*¹
佃 昇*² 蔵元 英一*²
(2005 年 7 月 29 日受理)

Time-resolved Rocking Curve Measurement Method using Laboratory X-ray Source

Yujiro HAYASHI, Masanobu SATO, Mitsui KOGA,
Noboru TSUKUDA and Eiichi KURAMOTO

E-mail of corresponding author: hayashi@riam.kyushu-u.ac.jp

Abstract

Fast x-ray detectors and fast signal processing devices have enabled to measure time dependence of x-ray diffraction intensity. Using a fast x-ray detection system, we have developed a time-resolved measurement method of rocking curves with a laboratory x-ray source. The method has been demonstrated for time-resolved rocking curves from an ultrasound-vibrated silicon crystal in MHz range. The measured rocking curves have been consistent with simulated curves based on the dynamical diffraction theory.

Key words : *rocking curve, laboratory x-ray source, time-resolved measurement, ultrasound-vibrated silicon*

1. はじめに

分子や結晶などの物質の構造を調べるのに回折法が用いられているが、測定にはある程度の時間が必要なため、これまで試料を積極的に静的な状態に保って測定が行われてきた。この場合、安定状態の構造しか得られず、励起状態や別の準安定状態に移るときの中間状態の構造は知ることができない。近年、X 線、電子線及び中性子線源や高速検出システムの発達により、回折法に時間分解測定を組み合わせることが可能となってきた。時間分解回折法は、物質構造のダイナミクスを調べる新たな方法として期待され研究・開発が行われている¹⁾。

高強度 X 線である放射光は、構造解析などの回折実験に対して測定時間の短縮化や高精度測定に貢献しており、分解時間内でのフォトン数が必要となる時間分解測定に対しても非常に有用である。特に、放射光がもつ約 100ps の短パルス性は、サブナノ秒領域における分子構造や格子歪変化の観測を可能としている^{2, 3)}。近年、様々な分野で放射光の需要が高まり、放射光施設が増設されているが、それを利用できる時間は十分ではない。

一方、X 線発生装置は広く普及しており、回転陽極型 X

線管を中心として大強度化も進んでいる。放射光を利用した実験が非常に限られてしまうことを考えると、時間分解 X 線回折 (TRXRD) 法の普及には、実験室系 X 線源を用いた回折実験に時間分解測定技術を組み合わせることが必要不可欠である。

実験室系 X 線源は普通パルス性を有しないため、ストロボスコープ的な回折写真を得るには、X 線シャッターもしくはゲート付の 2 次元検出器 (ゲート付 X 線 CCD) を必要とする。前者については開口時間が数 ms のものが、後者についてはゲート時間が 100 ns のものが現在市販されている。一方、ロッキングカーブ測定に用いられるパルス計数型検出器の場合、ns の高時間分解能をもつものがある。

本研究では、実験室系 X 線源による TRXRD 法として、パルス計数型検出器を用いてナノ秒で時間分解したロッキングカーブ (RC) の測定方法の開発を行う。RC は結晶の歪に対応して変化し、その RC は歪んだ結晶における動力学的回折理論に基づいて計算される。そこで、歪の分布及びその時間変化がよく分かっている試料に対して時間分解ロッキングカーブ (TRRC) 測定を行い、シミュレーションと比較し検証する。

*1 九州大学大学院総合理工学研究科

*2 九州大学応用力学研究所

2. 実験室系 X 線源を用いた時間分解ロッキングカーブの測定法

TRRC 測定に用いる回折計や光学系は、一般的な RC 測定と同様で、検出器からの信号を時間分解処理する点においてだけ異なる。Fig.1 に示すように、発生装置からの X 線を分光器を通して試料に入射し、回折 X 線をシンチレーション検出器のようなパルス計数型検出器によって検出する。検出器からのパルス信号を時間振幅変換器 (TAC) 及びマルチチャンネルアナライザー (MCA) やマルチチャンネルスケーラー (MCS) などのマルチチャンネルスケーリング装置に入力し、試料に印加する外的刺激をマルチチャンネルスケーリングのトリガとする。これにより、トリガに対する回折 X 線検出時刻のヒストグラムが得られる。これはある結晶の回転角 θ における回折強度の時間変化に相当し、これをブラッグ角 θ_B の回りの各 θ で測定することによって TRRC を得る。TRRC 測定法について Table 1 にまとめる。

この方法の場合、時間分解能は検出器のそれで定まり、よく用いられる NaI シンチレーション検出器の場合 100 ~ 200 ns である。これに対してプラスチックシンチレーターは、エネルギー分解能が悪く、ノイズも多いが、数 ns の時間分解能をもつ。また、アバランシェ型フォトダイオード (APD) は ~ 1 ns の時間分解能をもつが、受光面積は ~ 10 mm² と小さい。

時間分解モードにおける RC の測定精度等は時間平均

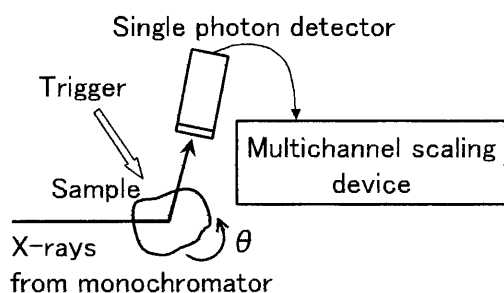


Fig. 1 Configuration of TRRC measurement using a laboratory x-ray source.

Table 1 TRRC 測定法の概要

線源	X 線管などの実験室系 X 線源
光学系・回折計	通常の TR 測定に用いるもの
検出器	シンチレーション検出器などのパルス計数型検出器
時間分解方法	マルチチャンネルスケーリング
時間分解能	検出器に依存 (プラスチックシンチレーション検出器の場合 2 ns)

モードと原理的に同じであるが、マルチチャンネルスケーリングの 1 チャンネルの時間幅を Δt 、トリガの繰り返し周期を T とすると、時間分解モードの測定時間は平均モードに対して $T/\Delta t$ 倍となるため、ドリフトを抑えることが重要となる。また、実際の測定に際しては、測定時間が Δt を決める要因となるため、 Δt に適当な時間分解能をもつ検出器を選択する必要がある。

3. 実験

検証実験として、単一モードの超音波で振動させた Si 単結晶の TRRC 測定を行った。Fig.2 に示すように厚さ 400 μm の Si 単結晶の裏面に PZT 超音波振動子を取り付け、縦波音波を導入し厚み共振させる。深さ方向に z 軸をとると試料表面 $z = 0$ は自由端と考えられるので、試料中の縦歪分布及びその時間依存性は

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(2\pi z/\lambda_a) \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad (1)$$

となる。共振周波数は $\nu = 11.64$ MHz で、Si の $\langle 111 \rangle$ 方向における音速を 9.356 km s^{-1} とすると $\lambda_a/2 = 402 \mu\text{m}$ である。

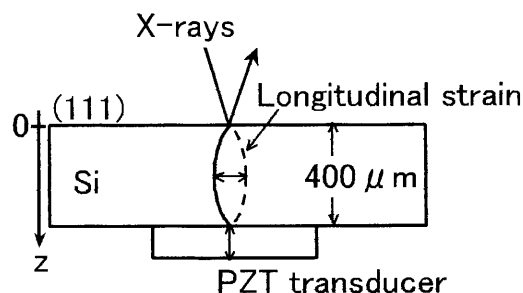


Fig. 2 Schematic diagram for the setup of a sample for ultrasound vibration.

試料中の歪を評価するために、Fig.3 に示すような平行二結晶配置を用いた。封入式 X 線管からの $\text{CuK}\alpha$ 線をスリットを通して分光結晶に入射し、試料結晶からの 444 対称反射を、時間分解能 2 ns をもつプラスチックシンチレーションカウンター (PSC) によって検出する。PSC からのパルス信号を増幅器及びディスクリミネーターを通して MCS に入力する。MCS のトリガには、超音波振動子の駆動オシレーターからの交流を入力する。これにより θ における回折強度の時間変化が得られ、これを $\theta_B = 79.46^\circ$ の回りで測定することによって TRRC を得た。

4. シミュレーション

歪んだ結晶からの RC は、歪んだ結晶における動力学的回折理論 (Takagi-Taupin 方程式)^{4, 5)} によって計算され

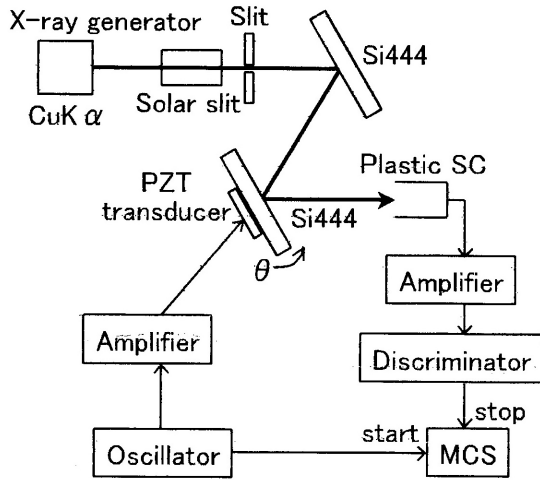


Fig. 3 Schematic diagram for demonstration of the TRRC measurement.

る。Wieらは z 方向に1次元的な歪分布がある場合においてこの方程式を解いた⁶⁾。それによれば、ブラッグケースにおける対称反射の散乱振幅 $X(\theta)$ は次のように求められる。すなわち、 $z_0 < z < \infty$ における結晶からの散乱振幅を X_0 とし、 $z_1 < z < z_0$ の縦歪を ϵ とすると、 $z_1 < z < \infty$ からの散乱振幅は

$$X(z, \theta) = \frac{sX_0 + i(B + CX_0) \tan sA_h}{s - i(C + BX_0) \tan sA_h}, \quad (2)$$

$$A = (\pi|\psi'_H| \sin \theta_B / \lambda)z,$$

$$A_h = (\pi|\psi'_H| \sin \theta_B / \lambda)(z - z_0),$$

$$B = -(1 + ik), \quad C = (y + ig),$$

$$s = \sqrt{C^2 - B^2},$$

$$\psi''_{0,H} + i\psi''_{0,H} = -r_e \lambda^2 F_{0,H} / \pi V,$$

$$g = \psi''_0 / |\psi'_H|, \quad k = \psi''_H / \psi'_H,$$

$$y = [2\psi'_0 - \alpha_H] / 2|\psi'_H|,$$

$$\alpha_H = -2(\theta - \theta_B) \sin 2\theta_B - \epsilon \tan \theta_B$$

で与えられる。ここで、 r_e は古典電子半径、 λ はX線の波長、 $F_{0,H}$ は入射及び反射に対する構造因子、 V は単位胞の体積である。さらに、 $z_2 < z < z_1$ の縦歪及び $z_1 < z < \infty$ からの散乱振幅をそれぞれ ϵ, X_0 に代入して、 $z_2 < z < \infty$ からの散乱振幅を得る。これを $z = 0$ まで繰り返し計算することにより $X(\theta)$ を得る。本稿では、縦歪分布モデルとして式(1)を用いて $X(\theta, t)$ を計算した。

5. 結果及び考察

得られたTRRCをFig.4(a)に示す(共振周期85.9 nsの2周期分を表示している)。RCの中心位置が共振周波数で

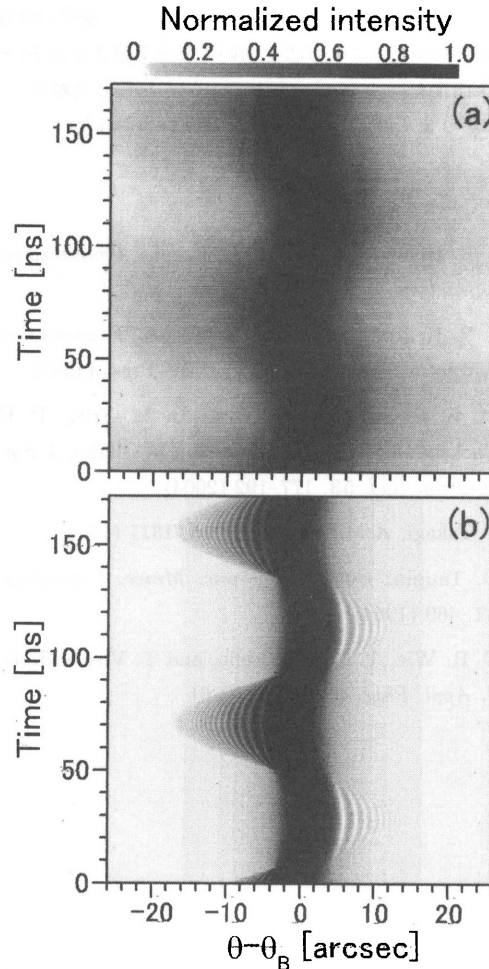


Fig. 4 TRRCs from the ultrasound-vibrated silicon crystal. (a) experiment. (b) simulation.

変調しており、低角側及び高角側へシフトしたときは、それぞれ低角側及び高角側へ広がっていることが分かる。また、高角側への広がり比べて、低角側へより広がっていることが分かる。これらの特徴はFig.4(b)に示すように、 $\epsilon_0 = 9.2 \times 10^{-6}$ としたときのシミュレーションによってよく再現されている。X線の衰消距離は $\lambda_B/2$ よりも十分小さいので、X線回折に寄与している領域の歪の大きさは z 方向に対して単調増加となる。そのため、RCは低角側もしくは高角側へシフトし、シフトした方向へ広がる。高角側への広がりが小さいのは、X線の吸収のためである。

6. おわりに

実験室系X線源及びTR測定のための一般的な光学系・回折計による回折強度測定にマルチチャンネルスケーリ

ングを組み合わせることによって TRRC 測定法を開発した。時間分解能は検出器のそれで定まり、PSC を用いた場合 2 ns であった。この方法を用いて厚み共振させた Si の TRRC 測定を行い、シミュレーションと比較した結果、この方法がうまく機能していることが確かめられた。

参考文献

- 1) J. R. Helliwell and P. M. Rentzepis, *Time-resolved diffraction*, Oxford Univ. Press (1997).
- 2) J. R. Helliwell and P. M. Rentzepis, *Time-resolved diffraction* (ch.6-8), Oxford Univ. Press (1997).
- 3) M. F. DeCamp, D. A. Reis, D. M. Fritz, P. H. Bucksbaum, E. M. Dufresne, and R. Clarke, *J. Synchrotron Rad.* **53**, 177-192 (2004).
- 4) S. Takagi, *Acta Crystallogr.* **15**, 1311 (1962).
- 5) D. Taupin, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crystallogr.* **87**, 469 (1964).
- 6) C. R. Wie, T. A. Tombrello, and T. Vreeland, Jr., *J. Appl. Phys.* **59**, 3743 (1986).