X線トポグラフィその場観察

東京工業大学・理学部 鈴木 茂雄*

高エネルギー物理学研究所 河田 洋

Shigeo SUZUKI and Hiroshi KAWATA: Real Time Observation of X-ray Topograph.

Described briefly are the present status of the experimental apparatus installed at the topography station and some user experimental results. At this station, it is possible to do the real time observation using VTR recording of topographic images of crystals either by direct method (saticon TV) or by indirect method (fluorescent film+TV). Spot indexing of the Laue pattern and quick setting of the specimen orientation by computer has been developed. Many users have done various experiments since 1982 under various environmental conditions using white synchrotron radiation from normal bending magnet (BL-15) and wiggler magnet (BL-14). Some examples of dynamic observations of the crystal imperfection, melting or solidification phenomenon, phase transition, and wall motion of the magnetic domain are shown. [J. Cryst. Soc. Jpn. 27, 128 (1985)].

1. はじめに

結晶の二次構造に関する情報を与えるX線トポグラフィは試料中の欠陥その他の状態の場所による違いを積極的に調べるという点で結晶の研究方法として他に類例を見ないものである。一般の物性測定では平均的な構造に関して議論されるのが通例である。X線トポグラフィの情報をこれに加えて、今使用している試料の結晶状態を十分に把握した上で研究を進めれば現実離れた議論に落ち込む事が回避できるケースも多いと思われる。X線トポグラフィの最大の利点は何といっても結晶の内部状態を画像として目で見られることでありその情報量の多さは驚くべきものであってまさに“百聞は一見にしかず”である。欠点は結果を見る迄に多少時間がかかる点であった。回転対陰極等の強力X線源を用いる事によりテレビカメラによる実時間観察が可能となっているが取扱う対象がかなり限定されており、一般的には写真法に頼るとというのが実情であった。しかし放射光が利用できる様になってほとんど全ての結晶に対して本当の意味のリアルタイムの観察ができる様になったと言える。

1982年3月、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のリングに初めて電流が蓄積されて以来、千川純一教授(前NHK技研次長)を班長とするワーキンググループ「高速X線トポグラフィ」の班員たちにより装置の立上げを主目的とする実験が開始された¹⁾。当初は電子の加速エネルギーが2.2 GeVであったため、反射法による実験しか行われなかったが、その後間もなく2.5 GeVに増大されるに及んでようやく本格的な透過法による実験が開始された。最初は蛍光膜と暗視スコープを組合わせた間接型のテレビ装置の性能テスト、次の

* 現在、三洋電機株式会社技術本部筑波研究所設立準備室

でサチコンを用いた直接型TVシステムのテスト等, 初めて放射光を使った本格的“リアルタイムトポグラフィ”が行われる様になった。同時にコンピューターで遠隔操作するトポゴニオの立上げ, これと並行してコリメーターの設計と製作が行われた。今年ですでに3年目となり実験設備もかなり整備され, 完璧とは言えないまでも営業運転ができるようになっていいる。今では大学関係者のほか民間企業の研究者も利用し, いろいろな種類の試料について実験が行われており, マシントイムの割り振りに苦労する程の盛況である。試料温度も下は液体ヘリウム温度から上は1500°Cを越す高温までの広範囲にわたっている。研究対象も種々の温度域における結晶欠陥の観察, 固相-固相の相転移および融解凝固の観察, 磁場印加による磁性体分域の移動の研究等多岐にわたっている。各実験テーマの詳細な内容は実験担当者の発表論文を参照していただくとして本稿では過去3年間にわたりビームラインBL-15(ノーマルビーム)とBL-14(ウィグラービーム)の白色ステーションで行われた白色トポグラフィ実験の進め方と実験全般を概観しその中から数例の実例を御紹介する。これが, まだSRトポグラフィの経験のない方でこれからやってみよう計画されている方の参考になれば幸いである。

2. 放射光トポグラフィの特徴

放射光のもついろいろな特徴のうち我々が特に注目するのは強度, 白色性ならびに指向性である。

(1) 強 度

TV画像で見た回折像の明るさおよび原子核乾板による写真撮影の露出時間から判断して, 2.5 GeV, 100 mAの電流から出るノーマルビームの強度は17.37 keV(Mo-K α)において60 KW級のモリブデン回転対陰極の特性X線(Mo-K α)と比較して約1桁強く, ウィグラービームになるとこれよりさらに1桁強い。従って結晶構造因子が特別に大きな反射を選ばなくてもその場観察が可能である。さらに写真法を使えば準禁制反射の様に極めて弱い反射も積極的に研究に使えるようになった。ところが試料の損傷も無視できなくなっている。水晶等は着色する程度であるが結晶によっては著しく変色し, テレビで観察している間に結晶性が壊されてしまうものもある。その様な場合は吸収板を入れる等の対策を施す必要がある。

(2) 白 色 性

放射光は発光点からハッチの中まで真空パイプで導びかれており, 途中2枚のBe板(厚さ合計0.4 mm)とカプトン(厚さ30 μ m)を通過する。BL-15の白色ステーションの試料位置でトポグラフィに使用可能な波長範囲は0.3~3.5 Å, BL-14のウィグラー用ハッチでは短波長側が0.1 Å近くまで広がる²⁾。試料結晶の方位を変えるだけで上記範囲でX線の波長が自由に選択できる訳である。これは白色トポグラフィの大きな利点である。波長の選択は透過率の選択でもある。0.1 ÅのX線の(例えばFeあるいはPbに対する)透過能は0.7 Å(Mo-K α)の透過能より2桁程大きく³⁾今まで表面観察しかできなかった様な重元素を含む結晶でも透過法による内部観察ができる様になった。さらに白色光では吸収端が自由に利用できるという事は極めて重要である。ウランのK吸収端が0.107 Åであるからウィグラービームは全ての物質のK吸収端をカバーしている事が分かる。吸収端の利用に関しては試料の吸収端と検出器の吸収端の利用が考えられる。前者は透過能の変化のほか異常散乱現象による極性結晶の研究に使える。後者は検出感度の調節に利用できる。直接型TVの場合はSe(K吸収端11.22 keV), 間接型TVの場合は蛍光体中のGd(50.23 keV)および写真乳剤中

の Ag (25.52 keV) である。吸収端を通過する時 TV モニター上で回折像の明るさが顕著な変化を示す事は実験で確認してある。

(3) 指向性

指向性がよい事は放射光の特徴の一つに数えられているがX線光学で平面波と呼ばれる程平行な訳ではない。しかし発光点から試料まで約 40 m 離れているために、試料と検出器を 10 cm 位離しても像が見るに耐えない程ボケル事はない。従って加熱炉、低温クライオスタットや電磁石等を試料のまわりに設置する空間的余裕があり、試料環境をいろいろと変える事ができる。以上の特長を利用して以下に示す様な方法と装置で実験が行われた。

3. 実験装置および実験方法

実験に使用する装置と方法は課題ごとに異なるが基本的な部分では共通点が多いのでここでまとめて記す。

(1) ビームのコリメーション

各種サイズの角型および丸型のビームを遠隔操作で選択できる。

(2) ゴニオメーター関係

これについては別の論文^{4,5)}に記してあるので詳細は述べる。使えるものを列挙すると Z ステージ (ストローク 25 mm)、並進テーブル、スイベルテーブルと TV 用アームが 2 台あり、直接型 TV カメラ⁶⁾ (サチコン、分解能 6 μm) と間接型 TV カメラ⁷⁾ (蛍光膜 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, 分解能 20 μm) が同時に使用できる。

(3) TV 画像の観察と記録

TV 画像は 3/4 インチ U マチックテープに記録する。実験の進行状況は音声で吹込める。画像処理装置により画質が改善でき、ビデオタイマーにより時間の記録ができる。その他のパラメーター (試料温度、磁場の強さ等) をリアルタイムで画像に記録する事は今はできないが実現できる様検討している。

(4) 試料環境のコントロール

試料を加熱する場合は 200°C 以下、1000°C、1500°C 等温度域によって別の炉を使い分けている。試料の冷却は液体ヘリウム連続フロー型冷凍機 (Heli-Tran)、到達最低温度 (設計値) 2 K (要 pumping) を使用できる。磁場はポール・ピースの間隔 50 mm の時最高 10 K Gauss まで印加することができる。窒素ガス、アルゴンガス等雰囲気の変更が必要な場合は適宜準備する。

(5) 写真撮影

通常の X 線フィルムの他最大 4.5×4.5 インチの原子核乾板が使え、露出時間は最短で 0.1 秒まで制御できる。

(6) 試料方位のセッティング

白色光を用いて単結晶のトポグラフィ実験を行う場合の第一歩は試料のセッティングであり反射の指数の決定である。これは非常に大切な事なので我々が使用している方法について少し詳しく述べる。我々が扱う結晶はあらかじめ結晶構造と方位は知れているので大まかな方位は目測で見当を付ける事ができる。しかし目的の反射をあいまいさ無く見つけ出すためにはやはりしっかりした指数解析が必要である。例えば 4.5×4.5 インチの原子核乾板をマグネタイト試料から 50 mm 程度の距離にセットしてノーマルビームでラウエパターンを撮影すると 100~200 個の斑点がみられる。さらにモリブデン酸ガドリニウムにウィグラービー

第1図 マグネタイト結晶のラウエ斑点の指数付け (計算されたパターン中の斑点の大きさは見易い様に写真と比較した後で画いた)。

ムをあてた場合のスポットの数は400~500個にも及ぶ。スポットの数は条件によって変わるが沢山現われるのが普通である。この様に多数の反射の中から目的の反射を確実に見つけるためにパーソナル・コンピュータを用いてラウエ・パターンを図形表示するプログラムを開発し、試料のセッティングに使用しているのでその概略と実例を示す。

ラウエパターンの観察は5インチ角程度の大きさの蛍光板を試料から適当距離(50~100mm)に置いてその全体像を低照度テレビカメラでみる事によって行う。蛍光板は入射ビームに垂直に置いて透過ラウエあるいは背面反射ラウエの状態で見るのが通例であるが、試料のまわりは実験によって加熱炉、クライオスタットあるいは電磁石等が置かれていてその様な配置がとれない場合も多い。そこでそれぞれの実験で目的の反射を含む広い領域でラウエ・パターンが最も良く観察できる勝手な位置に蛍光板においてモニターテレビで観察し同時に写真撮影する。これを計算で求めたパターンと比較して指数を決めるという方法を採用した。この様な訳で計算は任意の試料方位および任意の乾板方位に対応できなければならない。計算方法の詳細は別論文⁸⁾にゆずってここでは計算で得られる結果の内容とこれを利用した実例を一つ示すにとどめる。実験で使用している試料の方位と蛍光板(乾板)の位置を決められた手順で与え、計算に使用する指数範囲、波長範囲その他の必要なデータを与える。これらは試料の単位胞の大きさ、吸収の大きさ、ビームの種類(ノーマルカウィグラーか)等を考慮してケース・バイ・ケースで調節する。得られる結果は反射の指数H, K, L, 散乱角 θ , 斑点の座標(X, Z), 波長 $\lambda(\text{\AA})$, 構造因子ならびに相対強度を含む一覧表と実寸大のラウエパターンである。第1図は立方晶 Fe_3O_4 の(110)板で磁場を特定方向に印加する必要から c 軸を試料面内で鉛直軸から50度傾け、ビームを試料面に対して12.5度で入射して乾板を図に示した様に配置して撮影したラウエ・パターンとこれに対応する計算結果である。計算の方が多くの反射を示しているが写真にみられる限りの斑点は再現されている。この方法のメリットはパターン全体を比較するため、乾板距離や試料方位の設定に多少の誤差があってもほとんど間違いなく対応が付けられる事である。この様にして我々は白色トポグラフ

ィでどの様な対称性の結晶をどの様な方位にセットしても容易に反射を確定でき、今迄行われた全ての実験に対応できる様になっている。計算の所要時間は簡単な場合で数分、最も複雑な場合で数時間であるが、これを1桁程度短縮する事は容易である。

4. 実験課題

第1表は1982年6月から2年半の間に行われた実験課題をまとめたものである。これには静的観察と動的観察の両方が含まれているが、その中から動的観察の例をひろって報告しよう。

第1表 白色ステーションで行われたトポグラフィ実験。

室 温	Fe-3 % Si の融解過程, GaAs, web Si, レーザーアニール Si, 人工水晶, Nb, CaF ₂ , Sn-In, ベリル [Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)], KDP, Al ₂ O ₃ 等
高 温	Olivine の融解 (1900°C) GaAs の融解 (1245°C) Si 中の酸素の析出過程のセクション像による観察 (~950°C) 人工水晶の中間相 (573°C) 高温応力下の InP 中の転位の移動 (~450°C) GMO の相転移 (160°C) Sn の融解 (232°C)
低 温	氷中の格子欠陥 (-5~-20°C) Fe ₃ O ₄ の低温相 (120 K 以下) TbVO ₄ のヤーンテラー相転移

(1) GaAs の融解過程

GaAs の融解及び結晶成長のその場観察は NHK 放送技研の佐藤が中心になって行われた⁹⁾。試料加熱用カーボンヒーターと砒素圧制御用の巻線ヒーターを有しさらに結晶成長の様子を観察するためにカーボンヒーターと試料の縦方向の相対位置を外部から変えられる密閉型高温炉を試作し実験が行われた。第2図にその観察結果を示す。(a)~(d)は結晶とヒーターの相対位置関係を保ったまま観察された昇温過程で(e)~(h)はヒーターを結晶に対して下方へ速度0.5 mm/minで移動させる過程で撮られたX線テレビ画像の写真である(コントラストは反転され、X線強度が大きい所は黒く示されている)。(a)は融解直前の状態である。(b)で試料表面から融解が始まり(丸い白い部分)(c)(d)と融解した領域が広がってゆく。また(e)(f)の白い大きなくぼみに沿って存在する白いくぼみはその生成速度が非常に速く突然生ずる。その様な融解過程はGaSbでは観察されていない。

(2) 錫単結晶の融解・凝固過程

この実験は東工大工学部の入戸野を中心にして行われた¹⁰⁾。厚さ0.2 mmの低転位密度のSn単結晶(純度99.999%)の融解・凝固過程を031反射を用いてその場観察した。第3図はその様子をX線テレビを用いて観察した結果をコマ撮りしたものである。この一連の観察結果から、1)融解開始箇所には特に異常は見られず、融解は表面から結晶内部に進行する、2)等融点球面が実現するような低温度勾配下ではgrown-in転位は融液界面が通過するまで最初の形状を保つ、3)凝固界面には反射強度の増大は認められず、このことはSi単結晶の場合のような過冷却層はSnの場合には存在していないことを示唆している、4)grown-

第2図 GaAs の融解過程 (NHK 技研, 佐藤史郎氏提供)。

第3図 Sn の融解と凝固 (東工大, 入戸野修氏提供)。

in 転位のうちで凝固界面に接し, 新しく成長した結晶部分に長距離にわたって継承する転位は少ない, 5) 凝固完了時の不均一熱勾配や不純物偏析による応力で転位群が形成される. 以上のことが明らかになった¹¹⁾.

(3) モリブデン酸ガドリニウム (GMO) の相転位

この実験は筆者らが中心になって行われた¹²⁾. 1972 年頃鈴木が Mo-K α による表面観察で GMO が Tc=160°C 近傍の狭い温度域で強誘電相の分域とは 45 度方向が異なる分域模様を示す事を見出し, 新しい相が存在するかも知れないという疑問を持ったが内部構造が分から

第4図 GMOの相転移（白い部分が反射強度の大きい所に対応，筆者提供）.

第5図 水晶の $\alpha \rightleftharpoons \text{IP}$ 相転移（名大，郷原一寿氏提供）.

ないため解明できなかった．これを明らかにする目的でウイグラー放射光を用いて透過法による観察を行った．第4図(A)～(H)は転移点を通過する昇温過程をh00反射で観察したTV像のコマ撮り写真である．温度幅は0.2～0.3度である．結晶のエッジに平行する強誘電分域（右上から左下に走るシャープな平行線）と45度違う方向（水平方向）に走る模様が現われるのは確認された．しかし写真で立体的な構造を明らかにしようとする試みは失敗に終わった．ビームシャッターの開閉でパターンが全く変わってしまうからである．この様に透過法の観察ができた点で一步前進はしたが疑問は未だ解明されていない．実験技術の改良特に試料温度に影響を与えない写真撮影技術を開発する必要がある．

（4）水晶 $\alpha \rightleftharpoons \text{IP} \rightleftharpoons \beta$ 相転移

この実験は名大工学部の郷原と加藤によって進められた¹³⁾．水晶の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相転移は1889年にルシャトリエにより発見され以後数多くの研究が行われ，転移は一次で573°Cで起こると言われていた．郷原らは温度勾配の小さなX線トポグラフィ用の高温炉を開発し1982年に

第6図 Fe_3O_4 の相転移 (白い部分が反射強度の大きい所に対応, PF, 中島哲夫氏提供).

(a)

(b)

第7図 氷中の格子欠陥 (北大, 本堂武夫氏提供).

α 相と β 相の間に約 2 K の範囲に中間相 (IP) が存在することを見出し, 衛星反射の観察によりそれがドメイン構造を持つインコメンシュレート相であることを確かめた. 第5図は放射光を用いてX線テレビ (サチコン) を用いて観察された $\alpha \rightleftharpoons \text{IP}$ 転移の様子である. 写真上部が中間相で下部が α 相である. 相境界付近に観察される水平方向のコントラストはイン

第8図 Fe-3% Siの磁化過程（筆者提供）。

コメンシュレート相に起因するサテライト反射である。中間相に見られる縦縞状のコントラストは転移点直上の0.1 Kの範囲においてのみ見られ、これはコメンシュレート相が縞状に発生するためであると解釈されている。

（5） マグネタイト (Fe_3O_4) の相転移

この実験は高エネルギー放射光の中島らによって進められている¹⁴⁾。マグネタイトは室温では立方晶であるが Verwey 点 (120 K) を通過すると格子振動の A_g モードが凍結して単斜晶に相転移するというモデルが提唱されているが低温相の構造に関しては議論が多くまだ結論が得られていない。そこで低温相でのみ現われる超格子反射（例えば $\bar{4}4\frac{1}{2}$ 等）のX線反射強度の磁場依存性の有無の検討およびトポグラフィ観察で低温相の構造に関する新しい知見を得ようとする実験が試みられている。第6図は120 Kにおける相転移の瞬間を $\bar{4}40$ 反射でとらえたところで短時間（約1秒）のビデオ録画から再生したものである。写真の上方が低温相、下方が高温相である。像が上下に割れているのは転移点の上下で $\bar{4}40$ 面が相対的に傾いているためと考えられる。転移点で反射が $\bar{4}40$ をはさんで対称的に分裂する場合も観察されており、低温相の構造に関連づけた検討が進んでいる。

（6） 氷結晶中の格子欠陥の観察

この実験は北大工学部の本堂が中心になって行われた¹⁵⁾。氷結晶中には熱平衡で自己格子間分子が存在し、氷を融点近傍の高温域から冷却すると過剰になった自己格子間分子が格子間型の転位ループとして析出する¹⁶⁾。第7図は -5°C から -22°C までの冷却実験中に15秒間隔で撮影した一連のSRトポグラフの一部である。(a)は冷却前、(b)は冷却後のトポグラフであり、転位の上昇運動およびフォールテッド・ループの発生が見られる。実際にはこの間に35枚のトポグラフが撮影されており、温度変化に伴うフォールテッド・ループの発

生・成長過程の観察に成功した。また、(b)に見られる様に、冷却によって新たに発生したフォールテッド・ループは複雑なコントラストを示しており、積層欠陥が何層か重なっていることを示唆している。この様な複雑な構造の転位ループの生成機構を解明するには同時に多数の反射面で撮影できる SRT (シンクロトン放射トポグラフィ) が威力を発揮すると期待されるが、今回の撮影では 1 枚の SR トポグラフの中に良好なコントラストの斑点が三つしか写っていなかったために十分な解析はできていない。次回はゴニオの回転とフィルム送りを連動させて結晶の方位を変えながら断続撮影することが予定されている。

(7) 鉄—3%シリコンの磁化過程

この実験は筆者らが中心になって行われた¹⁷⁾。Fe-3% Si の $\langle 110 \rangle$ 磁化過程は一般に磁壁移動磁化過程と回転磁化過程の二つの過程を経て飽和磁化に達すると考えられている。本実験はこれらの過程を実時間で観察しようとするものである。結晶をポール・ピースの間に置き、磁場を印加しながら 012 反射で観察した一連の写真を第 8 図に示す。磁場印加前では (a) 細い fir-tree 状の磁区構造が見られる。弱い磁場を印加すると (b) の矢印で示した様に結晶表面に局在した歪み場の出現とその移動を伴いながら磁壁が移動し、最後に (c) の様に結晶全体に 90° 磁区が形成される。さらに磁場を増大すると (d), (e) に示した様に 90° 磁区が小さくなり最後に飽和に達して磁区構造は消滅する (f)。この 90° 磁区の大きさの印加磁場依存性は消磁過程でも観察され、その依存性はヒステリシスを示すことが明らかとなった。これらの結果はまだ十分な解釈がつけられる段階ではないが実時間観察で初めて明らかになったことである。

5. おわりに

以上に示した様に白色放射光を使った実験は多くのグループによって行われ次第に成果があがって来ている。単色 X 線トポグラフィ実験はまだ本格的にスタートしていないが、ウィグラー・ビーム・ライン 14C に設置されている 2 結晶モノクロメーターの立上げ作業が昨年より始められ、2 結晶の並進レールの改造、スリットの装着とコントロールシステムの立上げが行われ 1985 年春以降に単色 X 線トポグラフィ実験が開始されよう。

文 献

- 1) 第 38 回日本物理学会 (1983 年 3 月, 中央大学) 予稿集 p. 401~403.
- 2) 鈴木茂雄, 安藤正海: KEK 83-26, March p. 50 (1984).
- 3) J. H. Hubbell: *Photon Cross Sections, Attenuation Coefficients and Energy Absorption Coefficients From 10 KeV to 100 GeV*, National Bureau of Standards, Reference Data System.
- 4) S. Suzuki, M. Ando, K. Hayakawa, O. Nittono, H. Hashizume, S. Kishino and K. Kohra: Nucl. Instrum. and Meth. **227**, 584 (1984).
- 5) Working Group of High Speed X-Ray Topography: Photon Factory Activity Report, VI-100 (1982/1983).
- 6) J. Chikawa and F. Sato: Photon Factory Activity Report, VI-165 (1983/1984).
- 7) S. Suzuki, H. Kawata and M. Ando: Photon Factory Activity Report, VI-104 (1982/1983).
- 8) S. Suzuki: 投稿準備中
- 9) F. Sato, H. Kawata and J. Chikawa: Photon Factory Activity Report, VI-136 (1983/1984).
- 10) O. Nittono, T. Ogawa, S. K. Gong and S. Nagakura: Photon Factory Activity Report, VI-160 (1983/1984).

- 11) O. Nittono, T. Ogawa, S. K. Gong and S. Nagakura : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L581 (1984).
- 12) S. Suzuki, H. Kawata and M. Ando : Photon Factory Activity Report, VI-135 (1983/1984).
- 13) K. Gouhara and N. Kato : Photon Factory Activity Report, VI-163 (1983/1984).
- 14) T. Nakajima, S. Suzuki, K. Namikawa, S. Todo, K. Chiba, M. Ando and S. Chikazumi : Photon Factory Activity Report, VI-161 (1983/1984).
- 15) A. Higashi, T. Hondo, K. Goto, S. Amakai, K. Katsuta and Y. Mori : Photon Factory Activity Report, VI-167 (1983/1984).
- 16) 本堂武夫, 後藤久美子 : 月刊フィジクス **5**, 852 (1984).
- 17) T. Ogawa, H. Kawata, S. K. Gong, O. Nittono, S. Suzuki and M. Ando : Photon Factory Activity Report, VI-162 (1983/1984).