Mg 合金中長周期積層型規則構造相の放射光マイクロビームによる構造研究

Structure Investigation of Long-period Stacking Ordered Phases in Mg Alloys using Synchrotron Radiation Microbeam

木村 滋・公益財団法人高輝度光科学研究センター

Shigeru Kimura, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

安田 伸広・公益財団法人高輝度光科学研究センター

Nobuhiro Yasuda, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

Key Words: Synchrotron Radiation, Microdiffraction, Microcrystal, Structure Analysis, Focused Ion Beam

我々は、シンクロトロン放射光の高輝度・低エミッタンスという特色を活かし、放射光マイクロビームを利用する微小単結晶構造解析法により、Mg 合金中で強度強化相として機能する微小な長周期積層型規則構造相の構造解析を実施している。本稿では、極微小単結晶回折計の概要とその性能を紹介するとともに、本装置により実施した MgAlGd 合金中のミクロンオーダーの長周期積層型規則構造相の構造解析結果について報告する。

1. はじめに

コンピュータ性能の飛躍的な向上により、第一原理計算による物性予測は、物質による機能発現メカニズムを解明する上で必要不可欠な手段になってきている。通常の、このような第一原理計算をする場合、原子位置は実験で決められた座標を使うのが一般的である。最も良く使われるのは、X 線や中性子による構造解析の結果である。これは、X 線や中性子による構造解析が非常に精度良く原子位置を決定できるためである。しかしながら、X 線や中性子による構造解析は、良質な単結晶や粉末結晶を必要とするため、母結晶中の析出物等の構造を決定することはほとんど不可能であった。そのため、このような物質の構造研究は透過電子顕微鏡(TEM)観察によって行われることが多いが、詳細な原子配列や個々の原子サイトを占める元素比率を精密に決定するのは困難である。

一方、シンクロトロン放射光の高輝度・低エミッタンスという特色を活かせば、ミクロン程度の析出相単相を用いて単結晶構造解析が可能となり、これらの問題が解消される。我々は、2004 年度から CREST 研究により反応現象を観測するための高度計測技術として、100 nm の空間分解能、40 ps の時間分解能を持つ X 線ピンポイント構造計測装置の開発を SPring-8 の BL40XU ビームラインにおいて行い、DVD の相変化現象における結晶化過程の時間分解観測に成功している[1-4]。さらに、サブミクロンサイズの粉末試料一粒を単結晶試料として用いて、ピンポイント構造計測装置により回折データを計測し、構造解析に成功した[5,6]。

本稿では、ピンポイント構造計測装置を利用した極微小単結晶回折計(図1)の概要とその性能を紹介するとともに、本装置により、MgAlGd 合金中のミクロンオーダーの長周期

積層型規則構造(Synchronized Long-Period Stacking Ordered Structure; LPSO)相の構造解析結果について述べる。

2. 極微小単結晶構造解析システム

2-1 ゾーンプレート集光光学系 回折強度測定における集光 X 線を使用するメリットは、集光によりフラックス密度をさらに向上させるとともに、試料に照射されない余分な X 線量が減少することによる空気散乱の減少にある。これにより相対的に S/N 比を大きくし、測定精度を向上させることができる。

本装置では、取り扱いと光軸調整の簡便さからゾーンプレートを集光装置として採用している。構造解析用に $E = 15$ keV ($\lambda \approx 0.83$ Å)の X 線において 26%の集光効率を持つようなゾーンプレートを設計し導入した。これにより、 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の X 線ビームを縦 $1.4 \mu\text{m}$ 、横 $2.9 \mu\text{m}$ に集光でき、集光 X 線のフラックス密度は、集光前に比べて約 400 倍になっている(表1)。

ゾーンプレートは集光 X 線(1次集光)だけを取り出すためのピンホールや結晶センタリング用の光学顕微鏡(倍率 100~1000 倍)とともに 1 軸ステージ上に載っており、センタリング時には光軸方向から結晶を観察するためにステージが移動し、ゾーンプレートと光学顕微鏡を入れ替える仕組みになっている。この光学顕微鏡により、数 μm の試料であれば十分観察することが可能である。また、ステージ自体はリニアゲージにより 100 nm の精度で位置の再現性を確保している。

表1 ゾーンプレートによる集光性能

	集光前	集光後
ビームサイズ(縦×横)(μm^2)	100×100	1.4×2.9
フラックス (photons/sec)	7.9×10^{10}	1.3×10^{10}
フラックス密度(photons/sec/ μm^2)	7.9×10^6	3.1×10^9

2-2 精密ゴニオメータ 本装置は ω 軸と 2θ 軸を持った回折計であり、測定は ω 軸の振動写真法にて行われる。測定中には $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の集光 X 線をサブミクロンサイズの試料に常に照射しておく必要があるため、 ω 軸に偏芯誤差が ± 100

図1 ピンポイント構造計測装置を利用した極微小単結晶回折計の模式図。

nm/360° のエアベアリングステージを使用している。また、重力の影響による偏芯を小さくするために回転軸が鉛直方向を向いている。一般的に放射光は直線偏光したビームであり、偏光の方向から回転軸は水平の場合が多い。しかし、BL40XU ビームラインはヘリカルアンジュレータから放射される円偏光ビームを利用できるため、鉛直方向の回転軸を使用することができる。

微小試料は太さ数 μm のガラスファイバーの先端に取り付け、その先端を光学顕微鏡で観察しながらセンタリングしている。センタリングの位置精度を上げるため、5 nm ステップで動作可能な XYZ ステージを試料の位置決めステージとして使用している。

2-3 X線 CCD 検出器 本装置は構造解析用に X 線 CCD 検出器(リガク Saturn724)を使用している。検出面は $72 \times 72 \text{ mm}$ で、ピクセルサイズは 2084×2084 ピクセルである。また、カメラ長は 30~300 mm まで任意に変えることができる。集光 X 線は 0.019° の角度発散を持つが、この角度発散による回折 X 線の広がりカメラ長が最長の時でも $100 \mu\text{m}$ 程度である。これは、CCD 検出器の 3 画素相当であり、角度分解能に与える影響は非常に小さい。

3. MgAlGd 合金中 LPSO 相の構造解析

3-1 実験方法 本 MgAl_3Gd_4 LPSO 相は Mg 铸造体中に析出した LPSO 相単相領域から収束イオンビームを利用して $5 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ の単結晶試料として切り出し、ガラスファイバーの先端に取り付けた(図 2)。また、入射 X 線はゾーンプレートによりビームサイズ $1.5 \times 3.0 \mu\text{m}^2$ (縦×横)に集光し($\lambda = 0.83112 \text{ \AA}$, 光子数: 1.24×10^{10} photons/sec), 結晶に照射した(図 3)。回折強度測定条件は $\Delta \omega = 5^\circ$, 露光時間 5 秒で $\omega_{\text{total}} = 270^\circ$ の測定を行い、回折強度を得た。

3-2 結果および考察 TEM によるこれまでの報告[7]から推定されている単斜晶系 $C2/m$ と三方晶系 $P3_112(P3_212)$ の 2 種類の空間群で構造解析を行ったところ、どちらにも LPSO 相に特徴的な Al_6Gd_8 クラスタがみられた。図 4 には $P3_112$ を適用して得られた $\text{Mg}_{29}\text{Al}_3\text{Gd}_4$ の結晶構造を示す。この構造は、TEM 観察により推定された構造をほぼ再現している。一方、 Al_6Gd_8 クラスタ構造に関しては、Mg 平面に対して Gd 原子と Al 原子が c 軸方向に変位している等、TEM では

図 2 測定した $\text{Mg}_{29}\text{Al}_3\text{Gd}_4$ 単結晶の光学顕微鏡写真。

図 3 試料を回折計にマウントした様子。

図 4 $\text{Mg}_{29}\text{Al}_3\text{Gd}_4$ の結晶構造、空間群 $P3_112$ 。(a)単位格子全体、(b) Al_6Gd_8 原子クラスター。

決定できなかったより詳細な原子位置に関する情報が得られている。更に、 Al_6Gd_8 濃縮層の Mg 原子位置にも揺らぎがあることが示唆されている。

まとめ

ピンポイント構造計測装置を利用した極微小単結晶回折計の概要とその性能を紹介した。本手法によれば、これまで X 線による構造解析が困難であった、ミクロン以下の析出相単相の構造を精密に求めることが可能である。このような微小な析出相の構造データは、第一原理計算により析出相による機能発現を解明する上で重要なデータになると期待している。

謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学-次世代軽量構造材料への革新的展開-」(課題番号 23109001) および「量子線を用いた精密構造解析による LPSO 構造の材料特性発現機構の解明」(課題番号 23109003 A01) の援助により行われた。また、FIB による試料の作製に関しては、京都大学大学院、乾晴行教授、岸田恭輔准教授にご協力頂きました。ここに併記して感謝の意を表します。なお、放射光実験は、SPring-8 の BL40XU および BL02B1 で実施しました(課題番号 2012A1010, 2012B1006, 2012B1007, 2013A1003, 2013A1004)。

参考文献

- [1] Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata: Appl. Phys. Express **1**, 045001 (2008).
- [2] Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kohara, H. Osawa, T. Nakagawa, S. Kimura, K. Kato, F. Yoshida, H. Kamioka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka and M. Takata: Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 03A001 (2009).
- [3] N. Yasuda, Y. Fukuyama, S. Kimura, K. Ito, Y. Tanaka, H. Osawa, T. Matsunaga, R. Kojima, K. Hisada, A. Tsuchino, M. Birukawa, N. Yamada, K. Sekiguchi, K. Fujiie, O. Kawakubo, M. Takata, Rev. Sci. Instrum. **84**, 063902 (2013).
- [4] N. Yamada, R. Kojima, K. Hisada, T. Mihara, A. Tsuchino, N. Fujinoki, M. Birukawa, T. Matsunaga, N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Ito, Y. Tanaka, S. Kimura, and M. Takata, Adv. Opt. Mat. **1**, (2013) in press.
- [5] N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama, J.E. Kim, S. Kimura, K. Toriumi, Y. Tanaka, Y. Moritomo, Y. Kuroiwa, K. Kato, H. Tanaka and M. Takata: J. Synchrotron Rad. **16**, 352 (2009).
- [6] N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Toriumi, S. Kimura, M. Takata, AIP Conf. Proc. **1234**, 147 (2010).
- [7] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, Acta Mater. **59**, 7287 (2011).