

SmartLab Studio IIを用いたリアルタイム解析・表示機能について

葛巻 貴大*, 小城 あや*

1. はじめに

X線回折法は、物質の結晶構造を調べる手段として、研究開発や品質管理の場で広く利用されている。その応用範囲は多岐にわたり、粉末試料の定性・定量分析のみならず、金属材料の集合組織の評価や薄膜試料の結晶方位解析などに利用されている。このような多様な測定目的に対して、従来は、評価目的ごとに個別の解析ソフトウェアが作られていたため、測定・解析を完了するまでに複数のソフトウェアを立ち上げる必要があり、操作が煩雑になりやすいという問題があった。

統合X線回折ソフトウェアSmartLab Studio II（以下SmartLab Studio II）では、1つのプログラム内に測定機能と解析機能を集約することで、この問題を解決した。各機能が共通のプラットフォーム上に構築されているため、データの表示、解析開始時のデータの受け渡し、解析結果のレポート作成などがスムーズに、一貫した操作性で実行できるようになった^{(1), (2)}。また、ソフトウェアの起動時間やログインの回数が最小限に抑えられるため、ユーザーの作業性が格段に向上した。

さらに、SmartLab Studio II ver.4には、測定中に定性・定量分析を同時に行う「リアルタイム解析機能」と、極点図や逆格子マップを測定中にリアルタイムで表示する機能が追加された。以下に、リアルタイム解析の詳細と測定例を紹介する。

2. リアルタイム解析機能を用いた定性・定量分析

X線回折法は、X線が、原子や分子が3次的に周期配列した物質（いわゆる結晶）に入射された時に生じる回折X線を利用することにより、物質の結晶構造を明らかにする手法である。この回折X線は、試料中の結晶構造により、観測されるピークの角度位置や強度比（回折パターン）が変わる。回折パターンは結晶相に固有のものであるため、被検試料と既知物質の回折パターンを照合することにより、定性分析を行うことができる。

また、X線回折法では、最強線の積分強度と、データベースに記載されている参照強度比を用いることにより、簡易的な定量分析が可能である。この解析方法はRIR法と呼ばれる⁽³⁾。

SmartLab Studio IIに新たに搭載されたリアルタイム解析は、測定と同時に、定性分析とRIR法による定量分析を自動的に行う機能である。図1に測定中のソフトウェア画面を示す。測定に使用した試料は、corundum (α - Al_2O_3)、rutile (TiO_2)、anatase (TiO_2) の3種の粉末原料を調合した混合粉末である。測定開始後、回

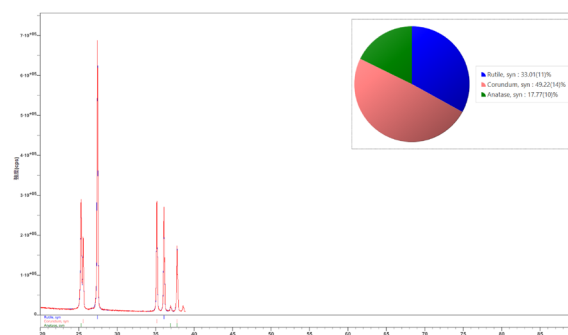


図1. リアルタイム解析結果を用いた測定例。

折ピークが観測（サーチ）されるたびにリアルタイムに定性分析が行われる。さらに、複数の結晶相が検出されると、RIR法による定量分析が行われ、それぞれの結晶相の重量比が算出される。図1では、 2θ = 約 40° 付近まで測定が進み、各結晶相の定量値が自動的に表示されていることが確認できる。得られた定量値は、表1に示すように、試料調製値と良好に一致した。

表1. 混合粉末試料のRIR法による定量分析結果。

結晶相	mass%	
	解析値	調整値
Corundum (α - Al_2O_3)	54.15 (18)	52.91
Rutile (TiO_2)	33.71 (18)	34.22
Anatase (TiO_2)	13.15 (8)	12.88

括弧は標準偏差を示し、54.15 (18) は 54.15 ± 0.18 を表している。

*株式会社リガク 応用技術センター

このように、回折ピークが観測されると同時に定性・定量分析が行われるため、試料に含まれる結晶相の情報をいち早く確認することが可能である。

得られたデータについて、さらに詳細な解析（結晶子サイズの算出や格子定数の精密化など）を行う場合は、Powder XRD プラグインを用いる。このとき、測定データはワンクリックで Powder XRD プラグインに読み込まれる。また、リアルタイム解析の結果は、測定データと共に保存することが可能なので、再度定性分析を行う必要はなく、目的の解析をスムーズに実施することが可能である。

3. リアルタイム表示機能を用いた極点測定

金属や高分子などの多結晶試料では、結晶方位の偏りや配向性（集合組織）が材料の特性を大きく左右する。配向性は、単独の ω スキャンや β スキャン、2次元回折像でも確認が可能だが、これらの手法で評価されるのは、ごく狭い範囲の結晶方位分布にとどまる。一方、極点測定では、試料をあらゆる方向に回転させて回折強度分布を確認することで、広範囲にわたる結晶方位分布を極点図として取得できる。極点図は、試料の結晶方位や配向性など集合組織の様々な情報が詰め込まれている。従って、極点測定は集合組織を評価する上で非常に有効な手段である。

極点測定はある回折面（反射）に着目し、 α （試料のあおり角）と β （試料の面内回転角）の2つのパラメータを変化させ、試料に対し様々な方向からX線を入射して測定を行い、どの α 、 β 位置で回折線が観測されるかを調べる手法である⁽⁴⁾。通常、0次元検出器の極点測定では、 α を固定し、 β をスキャンする（図2左）。測定結果は、極点図として表され、高い回折強度が観測される方向に、着目した格子面の結晶方位が集中していることを示している（図2右）。

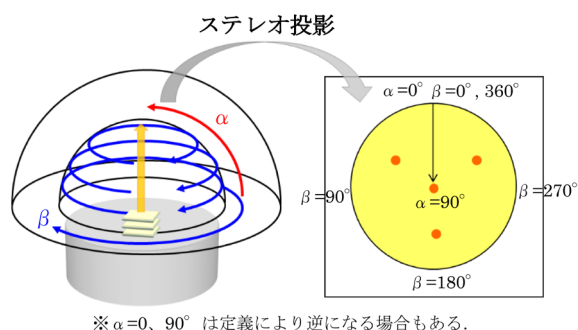


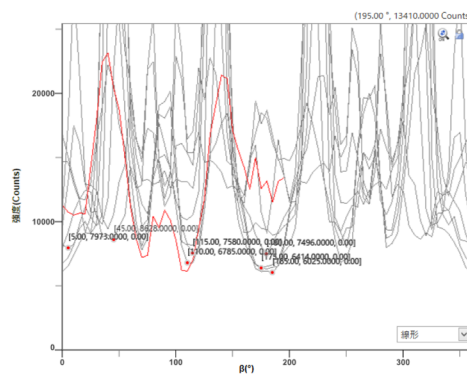
図2. 極点測定の模式図（左）と極点図（右）。

一般に、極点測定の所要時間は長時間になる場合が多く、0次元検出器を用いた場合では数時間以上、2次元回折像を用いた場合でも数十分を要する。また、測定データ（ β プロファイル）から、極点図を推測することは困難である。従来の個別のソフトウェアを使

用する場合は、長時間の測定を終えなければ、極点図の詳細を把握できなかった。

SmartLab Studio IIに搭載されたリアルタイム表示機能は、極点測定中に直接、極点図を表示する機能である。図3に0次元検出器を用いたCu圧延板のCu(111)の極点測定データ（ β プロファイル）と、リアルタイム表示機能を用いて作成されたCu(111) 極点図を示す。

(1)



(2)

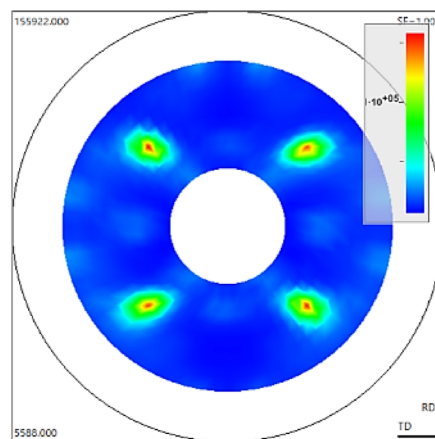


図3. 0次元検出器を用いた β プロファイル (1) とリアルタイム表示機能により得られる極点図 (2)。

リアルタイム表示機能では、ある α 角での β スキャンが終わるたびに、測定データが極点図中に追加されていく。そのため、試料の結晶方位分布を測定中に把握することが可能である。

今回の試料では、 $\alpha=35^\circ, \beta=45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ の位置に強い極が観測された。立方晶の標準ステレオ投影図との比較から、(111) [100]の結晶方位であることが測定中に分かった。

得られたデータは、Texture プラグインを用いることにより、結晶方位分布解析（ODF 解析）から複数の優先方位などの詳細な評価（体積分率など）を行うことができる。

4. リアルタイム表示・解析機能を用いた逆格子マップ測定

薄膜デバイスの特性は、その構成物質の化学組成や結晶相のみならず、結晶方位・結晶性・配向性・歪緩和状態によっても決まる。逆格子マップは、試料から生じるX線回折信号強度を逆空間上にプロットする手法で、格子面間隔と結晶方位分布を互いに独立して評価可能なことから、エピタキシャル薄膜を中心とした薄膜試料の分析に適している。

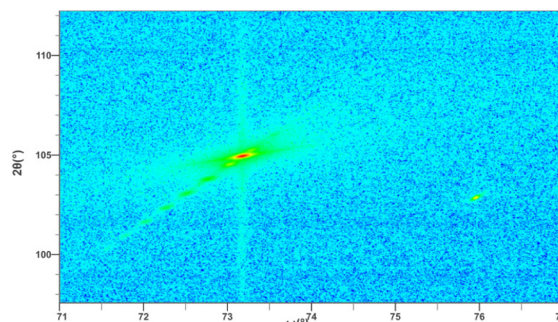
逆格子マップデータは散乱角 (2θ) と試料に対する入射角 (ω) の組み合わせを変えた複数のスキャンデータで構成される。測定範囲や分解能、測定所要時間は、使用する光学素子やスキャン軸の選択によって様々である。SmartLab Studio II ver.4では、 ω 軸の連続スキャンと多次元検出器の1Dモードを組み合わせた測定⁽⁵⁾を従来よりも高速で行う機能が追加され、ごく短時間(数10秒～数分)での逆格子マップ測定が可能になった。

逆格子マップの解析は、膜構造モデルに基づくシミュレーションと測定データとの比較により行う。SmartLab Studio IIでは、測定データを逆空間座標上にリアルタイムに表示する機能と、測定した逆格子マップにシミュレーションを重ねて表示する機能が新たに追加された。この機能により、測定中に膜構造モデルの検討を行うことが可能となった。図4にサファイア基板上的Ga_{0.98}N_{0.02}/Al_{0.08}Ga_{0.92}N (3.5 nm) 多重量子井戸構造(5周期)の試料について、測定所要時間30秒の条件で高速逆格子マップ測定を行った様子を示す。高速逆格子マップ測定では、 2θ 角度対強度データが秒単位で出力され、それらのデータが逆空間座標上にリアルタイムにプロットされる。

結晶相、結晶成長方位、化合物層の組成などの試料情報をRS Viewer (逆格子マップシミュレーション)に入力しておくと、計算された逆格子点の位置が測定中の逆格子マップ上に重ねて表示される。これらの機能により、予想した結晶相や各試料パラメーターの妥当性を測定中に検討することができる。この試料では、観測された逆格子点がサファイア基板およびGa_{0.98}N_{0.02}の0次反射と一致することが確認された。また多重量子井戸構造に起因するサテライトピークが観測された。

逆格子点の座標と反射指数との関連づけによる積層・面内方向の格子定数の算出や、逆格子マップの断面プロファイルによる結晶方位分布の評価などの詳細な解析は、HRXRDプラグインを用いて行う。測定終了した逆格子マップはワンクリックでHRXRDプラグインに読み込まれる。RS Viewerに入力した膜構造はHRXRDプラグインにもインポートできるため、解析初期値を改めて入力することなく、スムーズに解析を開始することが可能である。

(1)



(2)

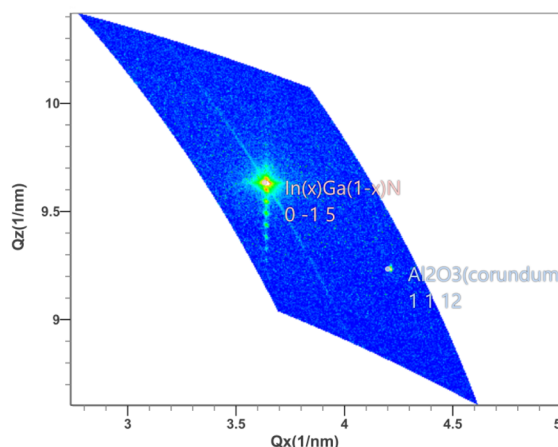


図4. サファイア基板上的Ga_{0.98}N_{0.02}/Al_{0.08}Ga_{0.92}N 超格子膜の高速逆格子マップリアルタイム解析。

(1) 測定データの2次元表示。

(2) リアルタイム逆空間表示と逆格子シミュレーションの重ね書き。

5. おわりに

本稿では、SmartLab Studio IIの新機能であるリアルタイム解析について、実際の測定例を用いて、紹介を行った。この機能により、粉末試料のプロファイル測定で、測定中に試料の簡易定性・定量分析を行うことができる。また、測定に時間を必要とする極点や逆格子マップのデータを測定中に確認することができるとともに、次の解析作業をスムーズに開始することが可能である。このリアルタイム解析機能が、迅速な判断が必要とされる研究開発や品質管理の場で、作業の効率化に貢献することを期待する。

参考文献

- (1) リガクジャーナル：46 (2015), No. 1, 23–24.
- (2) リガクジャーナル：48 (2017), No. 1, 35–37.
- (3) C. R. Hubbard and R. L. Snyder: *Powder Diffraction*, (1988), 3, 74.
- (4) 長尾圭吾, 鏡英理奈: リガクジャーナル, 41 (2010), No. 2, 1–8.
- (5) 小林信太郎, 稲葉克彦: リガクジャーナル, 42 (2011), No. 1, 9–14.