

X線 CTR 散乱法による界面の静的および動的構造解析

白澤徹郎

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門

X線 CTR (Crystal truncation rod) 散乱法は、埋もれた界面の原子配列を非破壊解析できる唯一の方法である。X線 CTR 散乱とは、結晶性物質の電子密度がその表面で裁断されることで生じる X線散乱であり、その散乱分布は表面に垂直なロッド状である。CTR 散乱強度は結晶の Bragg peak に比べて極めて微弱 ($10^{-6} \sim 10^{-10}$) であるが放射光等の高強度 X線の利用により測定可能であり、散乱強度分布の解析により表面・界面の原子位置、熱的または静的構造揺らぎ、原子サイト占有率などの結晶学的情報が得られる。方法論が確立された 1980 年代当初は半導体表面や金属表面など比較的単純な構造の解析に用いられたが、最近では、対象物が酸化物界面や分子結晶表面などに多様化するとともに、2次元検出器によるデータ収集時間の短縮化や構造解析法の高度化が進んでいる。本講演では、我々が開発した(1) ホログラフィ法を用いた表面・界面構造解析法、および、(2) 高速測定による界面構造変化のその場追跡 について紹介し、酸化物界面の新機能探索に向けた有効利用について議論したい。

(1) ホログラフィ法を用いた表面・界面構造解析法

表面・界面の構造解析では、伝統的には、対象構造を仮定して実験データを再現するように構造最適化を行う試行錯誤法が用いられていた。我々は、実験データから直接的に構造を解明するための、光学ホログラフィの原理と最新の位相回復法を組み合わせる方法を提案し、複雑な表面・界面構造の解析に有効であることを示した[1-3]。最近進めている、薄膜型リチウムイオン電池の酸化物正極界面の構造解析についても紹介する。

(2) 高速測定による界面構造変化のその場追跡

従来の CTR 散乱測定では、単色平行な X線を用いて試料の角度を変えながら測定するため、2次元検出器を用いた迅速法でも散乱プロファイルの取得に数分以上かかり、その応用は静的な構造評価に留まっていた。そこで X線光源に波長分散集束 X線を利用するとともに 2次元検出器を組み合わせることで、試料を動かさずに X線回折プロファイルを従来比 100 倍以上となる 1 秒以下で計測できる高速測定法を開発 [4]するとともに、固液界面反応のリアルタイム観察に適用し(Fig. 1)、燃料電池反応の要素であるメタノール電気分解における白金電極表面の構造変化観察に成功した [5]。最近進めている、薄膜成長中の原子レベル界面構造解析についても紹介する。

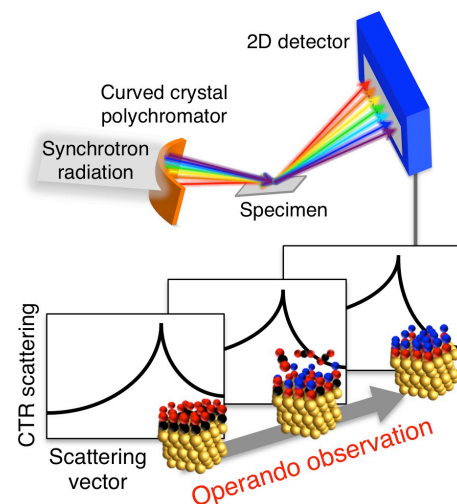


Fig. 1: 波長分散集束 X線を用いた CTR 散乱プロファイル高速測定法による界面現象のオペランド観察。

[1] T. Shirasawa et al., Phys. Rev. B 84, 075411 (2011). [2] T. Shirasawa et al., Phys. Rev. B 89, 195311 (2014). [3] T. Shirasawa et al., Phys. Rev. Lett. 113, 165501 (2014). [5] T. Matsushita et al., J. Appl. Phys. 110, 102209 (2011). [4] T. Shirasawa et al., J. Phys. Chem. C 121, 24726 (2017).