

BL15XU

広エネルギー帯域先端材料解析

1. ビームライン概要

本ビームラインは、独立行政法人、物質・材料研究機構の専用ビームラインとして放射光を使った材料の先端解析また先端材料開発や新規物質開発支援を行うため、放射光を使ったさまざまな構造解析を行っている^[1]。一本のビームラインで軟X線から硬X線までの広い範囲(0.5~60keV)の高輝度アンジュレタ光を利用できるように設計し、結晶構造解析と電子状態解析等、複数の解析手段を組み合わせることで材料解析が可能となっている。なお、広いエネルギー範囲から高輝度の単色X線を自由に選んで利用できることは複数の解析手法を活用できるだけでなく、ある特定の解析手法に限っても対象物質を広く選択することが可能であり、例えば軽元素から重元素までのさまざまな吸収端励起を利用した解析も可能となる。2002Bより文部科学省ナノテクノロジー総合支援事業にも参画している。2005年度は主に結晶構造解析実験設備の改良を行った。

2. ビームラインの現状

2-1 ビームライン

・第一ハッチの実験装置の配置換え

冬の停止期間に第一ハッチ内の実験装置の配置換えを行った。第一ハッチ上流部にあった四象限スリット-真空ポートを整理、空間を空けることで二軸回折計をビームラインに常駐可能とした。また二軸回折計の後方にあったX線照射改質装置を取り外し、その位置に二結晶型蛍光X線分光装置を常設とした。これらの装置は利用のたびに光軸への設置から調整を開始しており最低でも1日の調整時間を必要としていた。今回の改良で調整時間を大幅に削減することが可能となり、ビームタイム利用の効率化とともに実験データの再現性の向上も達成できた。

2-2 二軸回折計

・粉末回折実験用イメージングプレート装置の導入

15XUの二軸回折計は、アンジュレタ光源とGeアナライザーモノクロを装備した1mに及ぶ 2θ アームにより粉末回折において有数の高角度分解能をもち、Si(111)半値幅で通常 0.007° 程度を達成している。反面、この細かい回折線からRietveld法などで解析するに足るデータを取得するため、極めて細かいステップを測定時に刻まねばならず、これが測定時間の増大をもたらし、一粉末回折データセットの取得に48時間からそれ以上の時間を要していた。この非効率を改善するために2005年度に二次元検出器であるイメ

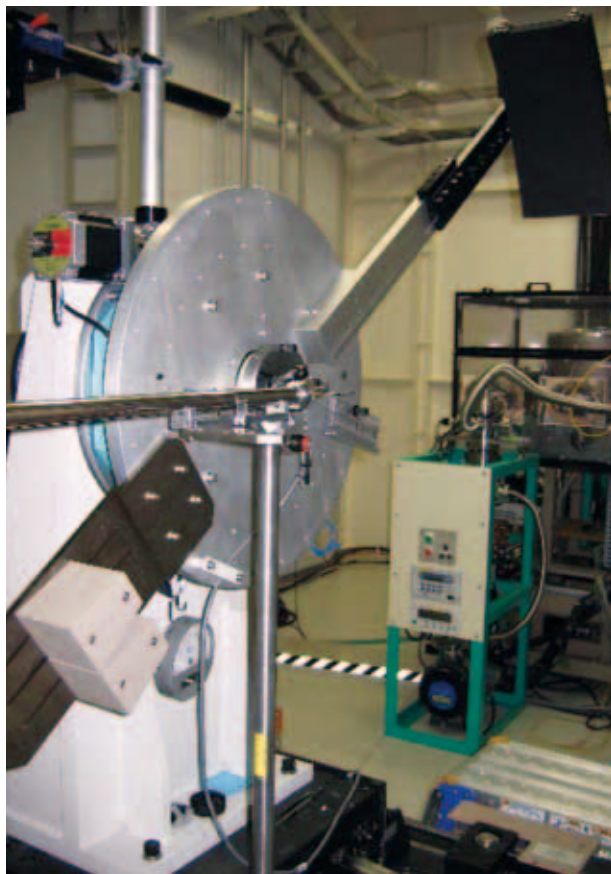


図1 BL15XU回折計用Debye-Scherrerカメラ用の大半径($r=954.9\text{mm}$)イメージングプレートカセット

ージングプレート(以下IP)を利用したDebye-Scherrerカメラシステムの開発を行った^[2]。円筒状のIPを装着できるカセットを作成し、回折計の 2θ アームに搭載した(図1)。回折計の回転中心のキャピラリー試料からの回折線をこのIPで露光し粉末回折データを取得する。IPカセットとして、半径286.5mm(小半径)のものと954.9mm(大半径)のものを作成した。粉末回折データはフジフィルム株式会社のBAS2500-IP読取装置にて $50\mu\text{m}$ ピクセル単位にて読み取り、我々が開発したソフトにて角度-強度データに変換する。 2θ 角度の最小刻みとしては、小半径カセットが 0.01° 、大半径カセットが 0.003° 、一度に観測可能な 2θ 範囲は小半径が 80° 、大半径が 24° である。大半径IP利用の場合に全粉末回折パターンを観測するには3~4回の露光を行い、開発したソフトウェアにより回折パターンを連結して

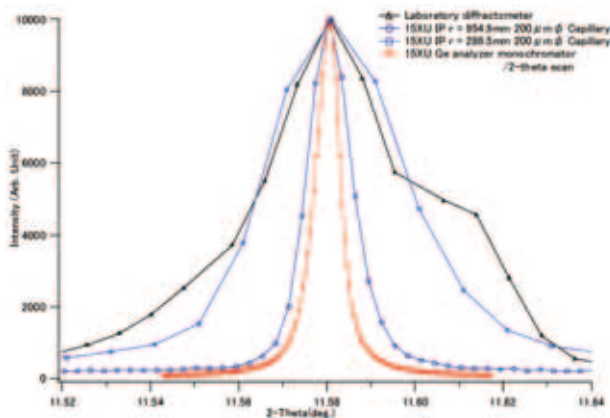


図2 NBS-Si(111)ピークプロファイル比較による、BL15XU回折計用Debye-Scherrerカメラの角度分解能評価。

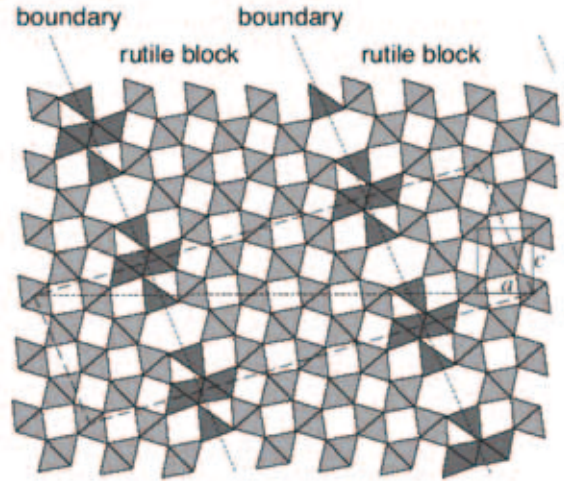


図3 粉末回折データに四次元解析法を適用することによって得られた Crystallographic shear structure を含む $Ga_4Ti_{m-4}O_{2m-2}$ ($m=17$) の結晶構造。実線が四次元解析での基本格子。これに変調が生じたと考える。破線が通常の単位格子。

1つの粉末回折データとする。図2に本IPシステムとアンジュレータビームラインの15XUのアナライザーを利用した回折計での 2θ スキャンモードにて観測したNBS-Si (111)のピークプロファイルを示す。大半径IPを利用した場合、その回折線半値幅は回折計でのスキャンでの1.8倍にしか広がっていない。本IPシステムと同程度の分解能の粉末回折データを取得するには現存する放射光の粉末回折計では8時間程度が必要だがこのIPシステムでは多数回露光の時間も含めて0.5時間程度で1データを取得可能である。放射光利用でしか達成できない高角度分解能データを従来の10倍以上の速度で取得することが可能となった。

3. 実験例

・ TiO_2 - Ga_2O_3 系ホモロガス構造の四次元解析

母結晶構造に対して剪断操作(シアアオペレーション)を施すことにより境界面を導入した構造は Crystallographic shear structure (シアア構造) とよばれ TiO_2 - Ga_2O_3 系の一般式 $Ga_4Ti_{m-4}O_{2m-2}$ で表されるホモロガス相にも出現する。一般にホモロガス相は指数の増加によって格子定数は大きくなりさらにシアア構造を持つ場合には対称性も低下するため、精密化すべきパラメータが多く通常の粉末回折法では構造解析が困難な場合が多い。このような複雑な構造に対して、構造を四次元空間に投影し、より少ないパラメータで結晶構造を記述し解析を行う四次元解析法による結晶構造解析は有効な手段である。本研究では、上記系のうち $m=17$ の場合について本手法を適用し、四次元解析法により結晶構造解析に成功した。15XUにおいて、波長 0.8\AA の X線を用い、二軸回折計のGeアナライ

ザーモノクロメータを利用した θ - 2θ スキャンにより粉末回折データを収集した。これを四次元解析により結晶構造を解析した。図3に得られた結晶構造^[3]を示す。本系はルチル構造を母構造としているがシアア構造の境界面に β - Ga_2O_3 に見られる構造ユニットが出現している。最終的な信頼度因子は $R_p=7.0, wR_p=10.0\%$ が得られている。本手法はさらに次数が高いホモロガス構造など複雑な結晶の構造解析を行う上で有効な方法となるであろう。

参考文献

- [1] 吉川英樹 他: SPring-8利用者情報7 (2002) 175.
- [2] M. Tanaka, Y. Katsuya and D. Nomoto: Submitted to the AsCA '06/CrSJ Tsukuba, 11/20-23, 2006 (Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and the Crystallographic Society of Japan).
- [3] Y. Michiue, A. Yamamoto and M. Tanaka: Accepted to the Acta Crystallographica.

独立行政法人 物質・材料研究機構
田中 雅彦、吉川 英樹、中沢 弘基

スプリングエイトサービス
木村 昌弘、勝矢 良雄、野本 大介