

## 産業利用研究分野

## BL19B 2

## 産業利用

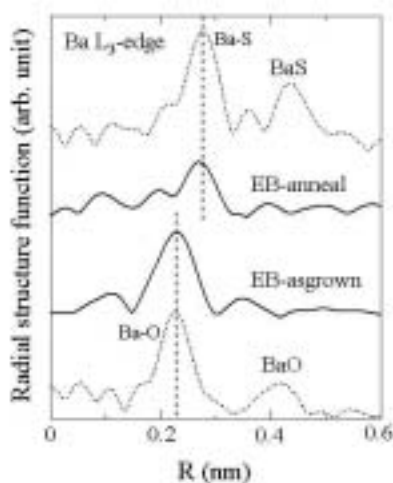
## 1. 概要

2006年度は2005年度下期に引き続き、一般課題に加えて文部科学省の先端大型研究施設戦略活用プログラムの課題が多く実施された。さらに、XAFS測定装置、多軸回折装置、粉末X線回折装置を用いた成果占有課題も前年度より多く行われた。

2006年度はビームライン、及び測定機器ともに大型設備の新規導入は行われなかった。一方、供用が開始されて5年以上経過したために、一部の機器は顕在化した経時劣化に対応した改修を行った。2006年度にBL19B2で行った最も大規模な機器改修は、第二ハッチに設置された多軸回折装置のEulerian Cradleのオーバーホールである。このオーバーホールにより、劣化していた多軸回折装置の各軸の交差精度を回復することができた。新規の大型設備導入はなかったが、BL19B2のビームラインの特徴を活かした新しい測定技術である極小角散乱の課題が実施されるようになった。

## 2. 第一ハッチの状況

第一ハッチに設置されているXAFS測定装置は、実験能率向上のため2002年の供用開始以来使用していた制御用PCを更新と、実験作業手順書の改訂を行った。また、透過XAFS測定用試料調製ガイドプログラムや多素子半導体検出器で測定されたデータを標準的なXAFSスペクトルに自動変換するプログラムを開発して、WEBを通じたユーザーへの公開により、測定準備やデータ整理の利便性向上を図った。



利用報告書(2006B1752)より転載

図1 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, BaO, BaSの動径構造関数

実施された課題は触媒、廃棄物など広い分野にわたっていたが、蛍光体を対象とした課題が多く実施された。蛍光体を扱った課題の例に無機ELディスプレイ用に開発されているBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜がある。電子ビーム蒸着法によって作製されたBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜は、成膜後に熱処理を行っていない非晶質の薄膜は発光しないが、熱処理を行うことにより発光することが知られている。そこで、熱処理の前後でのBaの状態をXAFSにより検討した。図1はXAFS測定より得られた熱処理前(EB-asgrown)及び熱処理後(EB-anneal)のBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜の動径構造関数、参照試料として測定したBaO, BaSの動径構造関数である。この図より、熱処理前の薄膜ではBaの局所構造はBaOに類似する一方、熱処理後はBaSに近い局所構造になることがわかった。以上のように、熱処理によって、最近接にあった酸素が硫黄と置き換わってBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜が形成されることを強く示唆する結果となった。なお、この成果は07年9月に応用物理学会(本間他)、及び07年12月にThe 14<sup>th</sup> International Display Workshops(S. Okamoto他)で発表された。

## 3. 第二ハッチの状況

第二ハッチに設置されている多軸回折装置はEulerian Cradleのオーバーホールを行った。BL19B2の多軸回折装置は、試料方位を制御する $\phi$ 、 $\chi$ の二軸からなるEulerian Cradleが $\omega$ 軸回転、及び $\omega$ z軸回転の自由度を有するステージに取り付けられている。供用を開始した02年1検出する回折X線の方角を制御する2 $\theta$ 軸と2 $\theta$ z軸を含んだ6軸の交差精度は全回転自由度において20 $\mu$ m程度であった。しかし、05年末には螺子締めなどの微調整を行っても交差精度は50 $\mu$ m程度にしかならず、中でも $\omega$ 軸と $\phi$ 、 $\chi$ 軸間の精度劣化が著しいことが明らかになったため、06年末から07年初にかけて本格的なオーバーホールを行った。このオーバーホールによって6軸の交差精度が回復し、広い角度範囲にわたって精度よい実験が行えるようになった。

装置の改修に加えて、エネルギー変更に伴うミラー角変更、集光及び回折装置高さの調整を自動で行う制御コマンドや試料位置調整の際に用いる半割り位置表示機能付き軸走査測定コマンド、ピーク位置表示機能付き軸走査測定コマンド等を開発した。

多軸回折装置を用いた実験も有機薄膜から金属素材まで対象の幅が広いが、薄膜試料は反射率測定や微小角入射X線回折、金属素材は歪み測定が中心であった。なお、新しい試みとして、パッケージされたLSIのSi基板に生じた歪みの非破

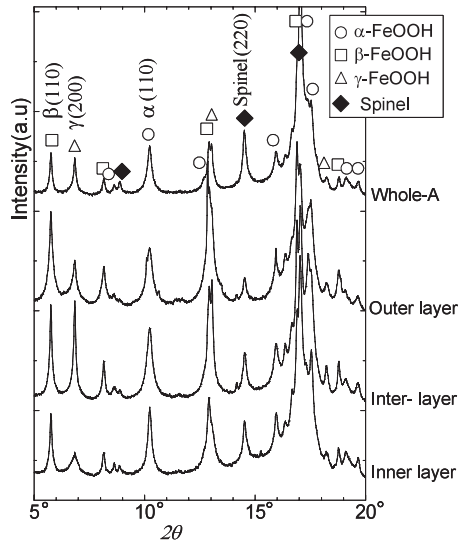


図2 層状剥離さびの回折パターン

壊測定が実施された。

第二ハッチ下流の粉末回折装置は、その測定制御のすべてを多軸回折装置と同じコマンドライン型プログラムSPECで行うようになった。このため、第二ハッチの機器はすべて同じ環境で制御されることとなり、光学機器の共有化も進展して機器調整の能率を向上させることができた。

粉末X線回折装置で実施された課題は、精密結晶構造解析を目的としたものよりも、高感度な定性分析を目的として短時間で多数の試料を測定する課題が増える傾向にある。その典型が橋梁（耐候性低合金鋼）から採集した腐蝕物（さび）の分析である。図2は、塩化物の多い環境で層状に発生する「層状剥離さび」を表層から内部に向かって採取して得られた試料からの回折パターンである。この図が示すように「層状剥離さび」はさび層断面方向に相質量比や結晶性が異なり、Spinel型酸化鉄の濃淡構造を単位とするSpinel Poor Rich and Poor-cell (SPRaP-cell) の積層構造を有することが明らかになった。なお、この成果は日本金属学会誌71巻3号（原他）に掲載された。

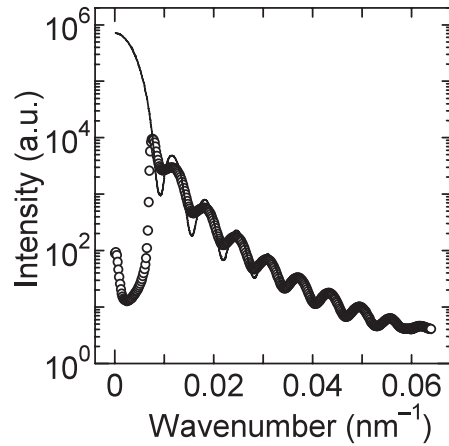


図4 極小角散乱測定例

#### 4. 第三ハッチの状況

第三ハッチでは広い面積の光が得られることを利用して、イメージングの実験が行われてきたが、極小角散乱の課題も行われるようになった。極小角散乱の測定は図3に示すように、BL19B2の第二ハッチに設置されている多軸回折装置の試料ステージに試料を、第三ハッチにイメージングプレートとビームストップを置き、第二ハッチと第三ハッチをつなぐ輸送管をカメラとして行った。入射光はモノクロメータ結晶を仮想光源とし、モノクロメータ下流のTCスリット、第一ハッチに設置した四象限スリット及び試料直前に置かれた多軸回折装置の四象限スリットにより寄生散乱の低減を図った。

図4は、波長0.05nmで測定した直径1000nmのシリカ標準粒子の極小角散乱profileである。この図が示すように波数 $0.01\text{nm}^{-1}$ までの測定が可能となった。また、IPの中央部に円形の遮蔽板を置いて低波数域の強い散乱を防ぎつつ長時間露光を行う（写真でいう覆い焼き）ことで、5桁程度のダイナミックレンジが確保できるようになった。

産業利用推進室 廣沢 一郎

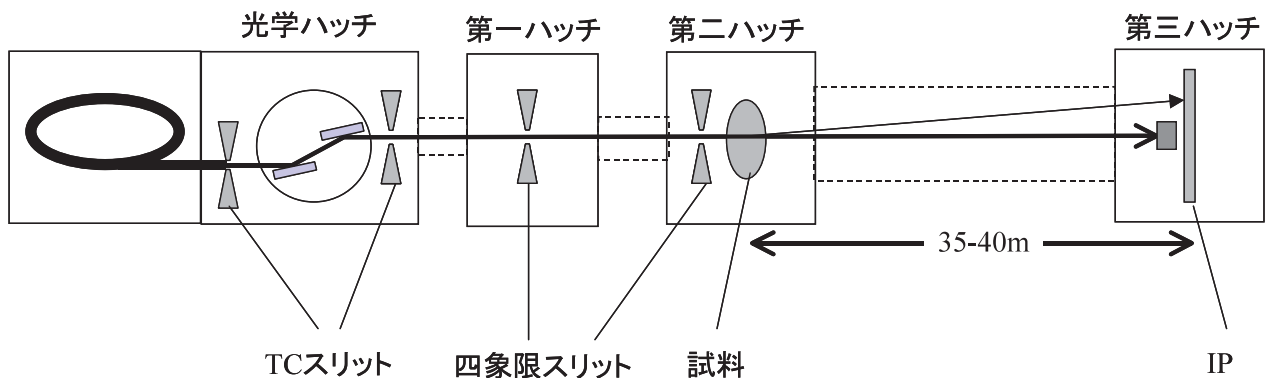


図3 極小角散乱でのスリット等の配置