

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同機構における新規物質材料開発を物性解析面で推進するため、高輝度放射光を用いたさまざまな結晶構造並びに電子構造の解析を行っている。リボルバー切替方式の4.5 m長アンジュレーター光源を用いることにより、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（0.5～60 keV）で高輝度放射光の発生を実現している。また二結晶分光器も広いエネルギー範囲をカバーするため計算結合方式でゴニオメーターを制御し、Si二結晶分光器の一次光として2.2～36 keVのエネルギー領域をカバーしている。2008年度夏期停止期間内にSi二結晶分光器の冷却方式を“ピンポスト結晶を水冷する直接冷却方式”から“液体窒素を用いた間接冷却方式”への改造を行った。この改造に際して、分光結晶の配置として既に日本原子力研究開発機構ビームラインBL11XUで採用されているSi(111)とSi(311)の2種類の結晶を並列に配置する方式を採用した。これにより分光器がカバーする一次光のエネルギーの上限値36 keVを実現することが出来た。

広いエネルギー範囲で高輝度の単色X線を自由に選んで利用できることは複数の分析手法を活用できるだけでなく、ある特定の分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る。この特徴は、2007年度からスタートした文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク事業においても、より高度化し多彩になった外部利用者のニーズに沿ったビームライン利用を推進することを可能にしている。

2. ビームラインの現状

・精密粉末X線回折計の整備

ビームラインの改造によって分光器のエネルギー上限値が36 keVに拡大したことにより、キャピラリー法X線粉末回折における試料の自己吸収効果を低減することができ、より精密な結晶構造解析が可能となった。また、“高次光カットミラーのベントによる試料上へのビームの垂直集光”、“平板法”、“二次元検出器”の組み合わせによる粉末X線回折実験を試みた。現在、100 μmのキャピラリーを使ったキャピラリー法とほぼ同程度の高い角度分解能が二次元検出器を使った平板法で得られることを確認している。

現在の粉末X線回折計では、二次元検出器であるイメージング・プレート（IP）を使い、回折データ取得において高いスループットを実現している。しかしながら、X線露光時間よりも試料の交換および位置合わせやIPの現像およ

び交換に要する作業時間が相対的に大きくなってしまい、アンジュレータービームラインのX線フラックスが高いという利点を活かしてきれていない。特に試料の精密位置合わせ作業は人手による作業でしかも慣れを要するため、夜間にもビームラインスタッフがビームラインについている場合があり、過重な負荷を与えることになっている。この非効率性を解消するためには試料の交換一位置決め、およびデータの検出-読み出しの自動化が必要となる。この検出器の改良は、時分割測定に代表されるような計測システム全体として更なる高速データ取得を必要とする実験にも必要となる。そこで、以下の2点の高度化を検討、実施した。なお試料の交換一位置決め機構を検討するにあたり、SPring-8で最初に導入されたBL02B2の試料交換ロボットを参考にした。さらに、BL15XUの実験ハッチの空間的制限と実験ステーションの配置などから、ロボットをよりコンパクトに設計する必要があったため、BL02B2をベースに設計したBL19B2の試料自動交換ロボットの機構も参考にした。

以下に試料自動交換ロボットと一次元検出器アレイの導入について具体的に述べる。

a) 試料交換および位置合わせ作業の自動化

新たに導入された試料自動交換装置は、同時に100個のキャピラリーに封入された試料を保持できる試料パレットを装備し、そのパレット上から指定した試料をロボットアームによって回折計回転中心の試料ホルダーに設置することができる。試料交換の際の位置合わせについては、直交する2方向に設置されたCCDカメラによる試料画像から試料中心位置のズレを自動計測し、試料ステージを自動制御して調整するシステムを検討した。これらの試料交換・調整の自動化は既にJASRIの粉末X線回折のビームラインBL02B2やBL19B2で実現されており、その先行技術を参考にして2009年度システムの詳細設計と導入を行った。現状は、試料位置合わせを手作業で行っているが、この作業がユーザーにとって時間的ロスの多い作業であるため、上記の自動化が実現すればユーザーにとって非常に効率的な装置となる。

b) 半導体検出器等オンライン読み出しができる検出器への交換

「二次元検出器の半導体検出器等自動読み出しができる検出器への交換」のためには、半導体検出器の選定が重要である。従来のオンライン読み出しが出来るX線検出器は、

「ダイナミックレンジが狭い」あるいは「ピクセルサイズが大きい」等の問題があり、BL15XU の高分解能の粉末回折実験での要求性能を満たす物の選定が困難であった。最近、この両方の性能（ダイナミックレンジ 20 ビット以上、ピクセルサイズ約 100 μm 以下）を満足する半導体検出器が実用段階に入った。BL15XUではこの内でDectris社（スイス）の一次元半導体検出器Mythenを採用し、BL15XU粉末X線回折計の特長である高角度分解能性を活かすことを念頭に置いて回折計の改良を検討した。その外観写真と諸元表を以下に示す。

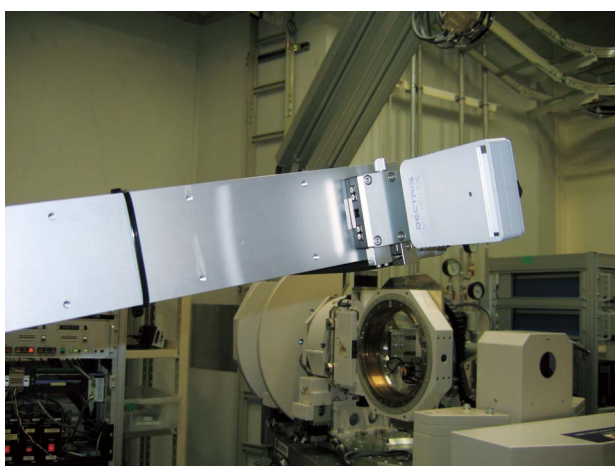


図1 回折計の2 θ アーム上に設置されたMythen検出器

表1 Mythen検出器の緒元

Size of Measurement Area [mm]	64 × 6
Size of a pixel [mm]	0.05 × 6
Channel Number	1280
Sensor thickness [mm]	0.32
Quantum efficiency	5 keV ~90%, 8 keV ~96% 15 keV ~49%, 30 keV ~8%
Readout time [ms]	0.3
Dynamic range [bit]	24
Counting rate par pixel	2×10 ⁸ per strip (8 keV, Standard Gain)

Mythen検出器はカメラ半径 955 mm となるように、回折計 2 θ アーム上に設置した。1 ピクセルの分解能は約 0.003 度となる。検出面の全体の長さは 64 mm であり、上記のカメラ半径では 2 θ にして 3.8 度の範囲をカバーする。全粉末回折パターンを測定するには 2 θ をステップスキャンさせて収集したデータを連結する方法をとる。2 θ = 90 度まで収集する場合、ステップ幅 3 度として約30回のステップが必要であるが、全体での測定時間は15分程度であった。また、従来の 40×20 cm イメージングプレート (IP) による観測も可能である。IP カセットも改造を実施し、水

平方方向の移動幅を大きくした結果、1 枚のIP上に記録できる粉末回折パターン数は12個と、これまでの2倍となった。これらの回折計各部分は TCP/IP 接続されたコンピュータ上の制御ソフトによりリモート/自動制御可能である。

3. 硬X線光電子分光の現状と実施例

2008年夏期に行った二結晶分光器の改造後の試料位置におけるX線ビームサイズは、縦40 μm 、横70 μm でフォトンフラックスは $\sim 10^{11}$ photons/secであることを確認している。2010年3月には、試料上でのX線ビームサイズの更なる縮小を目的にして、新たに集光ミラーシステムを導入した。

従来から進めてきた電圧印加-硬X線光電子分光法の開発は順調に進んでおり、Si-MOS構造への応用^[1]のほかに種々の抵抗変化型メモリー材料への応用^[2]についても、良い結果が得られるようになってきた。カリフォルニア大学Davis校のC. S. FadleyグループとNIMSビームラインスタッフが共同で進めている角度分解-硬X線光電子分光の応用開発についても、世界で初めて高エネルギーの光電子を使ったWおよびGaAsのバンド分散の測定に成功した。また、定在波法との組み合わせによる、多層膜界面層の検出に関しても新しい進展があった。これらについては SPring-8 Research Frontier誌^[3]に報告した。

4. 謝辞

BL15XU/SPring-8での光電子分光装置の導入にご尽力いただいた広島大学HiSORの有田将司氏、島田賢也氏、生天目博文氏、および谷口雅樹氏、(独)日本原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニットの竹田幸治氏および斉藤裕児氏、(財)高輝度光科学研究センター (JASRI) の池永英司氏に感謝いたします。

試料交換および位置あわせ作業の自動化装置の導入にあたりJASRIの高田昌樹氏、加藤健一氏、大坂恵一氏にご指導を頂きました。感謝致します。また一次元半導体検出器の導入にあたりご指導を頂いたJASRIの豊川秀訓氏、広野等子氏、古川行人氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Yamashita *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **8** (2010) 81-83.
- [2] T. Nagata *et al.*, Appl. Phys. Lett. (2010) in press.
- [3] C. S. Fadley *et al.*, SPring-8 Research Frontier 2009, (2010) in press.

(独) 物質・材料研究機構

小林 啓介、吉川 英樹、上田 茂典
山下 良之、田中 雅彦、松下 能孝
(株) スプリングエイトサービス

勝矢 良雄、石丸 哲