

BL15XU 広エネルギー帯域先端材料解析

1. 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であり、同機構における新規機能物質・材料を開発するため、高輝度放射光を用い原子配列構造並びに電子構造を解析している。2010年度も滞りなくSPring-8を利用した研究を進めたり、関連する研究を支援したりした。本年報は、ビームタイムの利用状況や装置の整備などを報告する。

2. ビームタイムの利用状況

2010年度には49件の利用研究課題が実施された。光電子分光法（XPS）を用いた電子構造に関する研究と回折法（XRD）を用いた原子配列構造に関する研究をその実施シフト数を基に大別すると（図1）、約7割がXPSを用いた課題であった。図中の分子は採択数、分母は応募数を示す。課題の採択率は約94%であった。2010年度は、希望者にはほとんど使っていただくという方針だったため、このような高い採択率であった。実施シフト数を研究の目的や材料別に分類したものが図2である。方法・装置開発としてNIMSのSPring-8に常駐するスタッフが基盤研究を行ったり、NIMS外の機関との共同・協力研究を実施したりした。調整は、XRDとXPSの切り替え時などに要した時間である。残りは、有機以外の広い応用分野に関わる種々の材料開発を目指した研究にビームタイムは利用された。文科省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジーネットワークプログラム（通称：ナノネット事業）に関して支援した課題は51シフトであった。

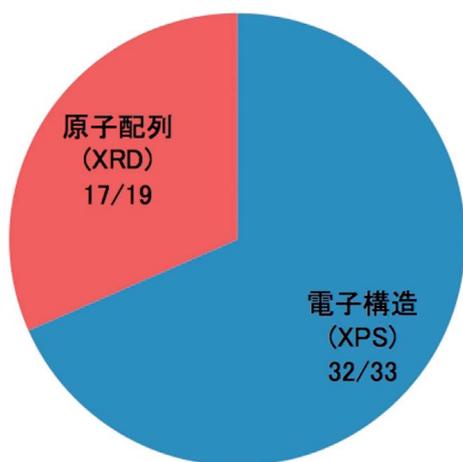


図1 手法別の実施シフト数。

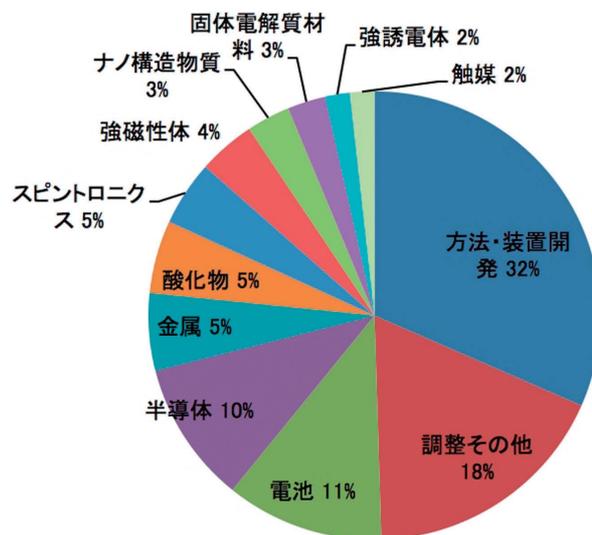


図2 実施内容によるシフト数の内訳。

2010年度に発行された研究成果は、原著論文30本、査読付きプロシーディングス6本、プレス発表2件であった。

3. ビームラインの整備など

1 次元検出器による粉末回折データ測定法の開発と性能評価

15XUの高分解能粉末X線回折装置ではDectris社（スイス）の1次元半導体検出器Mythenを導入し、自動粉末X線回折データ測定法の開発を実施した。また、測定法や回折計の幾何学因子が回折強度データに及ぼす誤差を評価した。さらにその影響を考慮して標準試料からの回折強度データが十分に良好であることを確認した。

3.1 1次元検出器Mythenでの測定が粉末回折データに影響を及ぼす要因について

今回の検証ではMythenを搭載した場合の回折計の幾何学的配置や検出器特性などが、回折強度データに及ぼす影響を検証した。その結果、次に挙げる項目が角度値や強度に強い影響を及ぼしていることが判明した。

1. Mythen取り付け誤差1 2θ方向の検出器の中心位置からのずれ
 2. Mythen取り付け誤差2 試料-検出器距離
 3. Mythenが平板であることの幾何学的要因
 4. Mythenの検出器形状に起因するBackgroundの変形
- これらについて評価を行い、補正法を検討した。

2θ方向のMythenの取り付け誤差については次の方法

で補正した。標準試料の回折線の計算位置にMythenを設置してX線を入射し、Mythen上で実際に回折線が観測される位置(実測中心Pixel: Pv)とMythenの幾何学的中心とのずれを測定した。測定の結果、このずれの大きさは1 mm (Mythenの20pixel) 程度の大きさを持つとともに 2θ 依存性があり、回折計の回転中心のずれ(交差精度)も反映したもとなっていると考えられる。

試料-検出器距離は標準試料のピーク位置の計算値と観測値のずれを測定する方法で距離を算出しMythenの取り付け位置を調整した。

Mythenの検出面は平面である。円筒面状の検出器を用いている場合と異なり、Mythen上の回折線の観測位置は平面であることの補正を実施しないと正しい 2θ 角を求めることはできない。この効果は幾何学的に導出でき

$$2\theta_{\text{true}} = 2\theta_{\text{set}} + \text{atan}[(P_x - P_v) \times P_s / r]$$

と記述できる。ここで、 $2\theta_{\text{true}}$: 真の 2θ 、 $2\theta_{\text{set}}$: 2θ 設定角、 P_x : 着目Pixel、 P_s : Pixel size、 r : カメラ半径、である。この式によりMythenで観測した回折強度データを 2θ -強度形式に変換し、連結した後に結晶構造解析に利用する。

Mythenの検出器形状がBackground強度に影響を与えていることが判明した。MythenのX線検出面はそのパッケージより約6 mm内部に入った位置にある。このため、空気散乱に対してパッケージの影になる部分が検出面の 2θ 低角側に発生しており、低角側のBackground強度が低下する。通常の測定では実測された強度の低下は0.2%程度であるが、Mythenでの測定は角度を変えた多数回の露光を互いに連結し1データとするので、重ね合わせ領域の強度を用いてScalingを実施すると、誤差が蓄積し高角側のデータの強度に異常が生じてしまう。そこで今回開発した測定システムでは、多数回の露光データ間のScalingを行わずに連結を実施している。SPring-8の光源はTop-up運転のため I_0 強度の揺らぎは少なく、この方法でも大きな問題は生じていないが、今後は I_0 モニター強度を利用したScalingを実施する予定である。

以上のようなMythenの特性に合わせて、回折計制御ソフトも改良を実施し、試料自動交換装置との組み合わせで連続的に粉末回折データを収集できるようにした。

3. 2 CeO₂標準粉末によるRietveld解析結果

これらの補正を施すことにより結晶構造精密化の精度がどの程度改善されるかをNIST-CeO₂標準試料の粉末回折パターンを収集しRietveld解析を実施することで検証した。Table 1.に結果を示す。今回の改良で信頼度因子Rwpの値は実施前より6.69→4.35 [%]と改善し、Imaging Plate

法での信頼度因子に近い値となった。原子位置決定、結晶構造精密化には十分な質の回折データが取得できるようになったと考えている。今回の結果もふまえ、本システムは一部ユーザーの結晶構造解析実験に開放を始めている。

Table 1. 各種条件での取得した粉末回折データによるNIST-CeO₂ Rietveld解析結果の比較。

測定条件 (検出器)	カメラ半径 [mm]	Rwp [%]
Mythen測定法改善前	955	6.69
Mythen測定法改善後 (this study)	955	4.35
Imaging Plate	955	3.08

4. 謝辞

Mythenの立ち上げ・調整に際して、JASRI制御・情報部門の豊川秀訓氏、広野等子氏の多大なる助力・助言をいただきました事に感謝いたします。

(独) 物質・材料研究機構

田中 雅彦、吉川 英樹、坂田 修身