

BL02B2 粉末結晶構造解析

1. 概要

粉末結晶構造解析ビームラインであるBL02B2は数ミリwt%の極微量成分の定量分析から原子位置レベルの構造相転移研究、未知構造研究、電子密度レベルの精密構造研究など、基礎科学研究分野から最先端のデバイス研究分野まで多様な粉末材料の構造研究分野に貢献してきた。特に、材料内の機能の起源となる構造を電子密度レベルで明らかにし、構造と物性を関連付けた、或いは、構造から物性を理解する構造物性研究のためのフォアフロントビームラインとして位置づけられてきた。ビームラインではより信頼性の高い粉末材料の構造物性研究を目指し、そして、粉末材料の構造研究成果を達成目標以上のレベルへ引き上げるため、実験測定環境を常に整備し利用研究に提供してきた。2009年度からは、供用開始から10年以上の使用により深刻な老朽化が進んできた光学ステーションの装置を再整備した。その内容は、垂直集光ミラー（M1）の表面をポリッシング後に再加工したこととミラーやモノクロメータの架台の駆動モータを再整備したことであった。2011年度は、温度勾配の影響を排除した精度の高いデータ測定、微量の粉末試料からでも統計精度の高いデータ測定、薄膜試料のアイランド領域の構造測定を可能にするため、サジタル水平集光ミラー（M2）を導入し、数mmのビームサイズを数百 μm のビームサイズまで集光することに成功した。ここでは、その詳細内容について報告する。

2. 外場制御下で回折データの信頼性向上のためのサジタル水平集光ミラーの導入

温度や光など外場による構造相転移や電荷移動などの原子位置や電子密度レベルの構造研究は、基礎研究分野

から産業利用分野まで極めて重要な役割を果たしてきた。粉末構造解析ビームラインであるBL02B2の成果の殆どは温度や光など外場により物性を制御し、その場で構造を観察する構造研究、または、構造物性研究であった。これまで、ビームラインでは、限られたビームタイムを有効活用し、高い角度分解能をもった統計精度の高いデータ測定のため、垂直方向のみビームを集光させユーザー実験に提供してきた。しかし、水平方向のビームサイズが4.5 mmもあるため、温度や光など外場制御下で測定した回折データに①温度勾配の影響が完全に排除されていない領域や励起されていない領域の回折データが含まれる、②極微量の試料測定の場合にはバックグラウンドが高くなるなどの解決すべき問題が残っていた。2010年度下半期からは上記の問題を解決するため、光源・光学系部門と協力し、光学ステーションの最下流側に1 m長のサジタル水平集光ミラー（M2）を導入した（図1）。サジタル水平集光ミラーの本体の材質はSiであり、曲率半径 $19.86 \pm 0.2\%$ のシリンダー形状に加工した。表面は35 keVの高エネルギーX線を利用するため白金でコーティングした。サジタル水平集光ミラーの調整架台にはベント調整機構、退避機構などを加え、ユーザーの実験目的に応じて既存のビームサイズ0.3 (H) $\times$ 4.5 (W) mmのビームと水平方向のビームサイズを集光したビームの選択利用ができるようにした。サジタル水平集光ミラー（M2）を用いてビームを集光させると、ビーム高さは実験ステーションの試料測定位置で約2 cm下側へ移動する。実験ステーションの回折系はM2ミラーの導入と連動して2 cm下側へ移動するよう調整プログラムを作成した。ユーザーはM2ミラーを導入させた後、コリメータとゴニオメータステージの微調整を行うことで集光

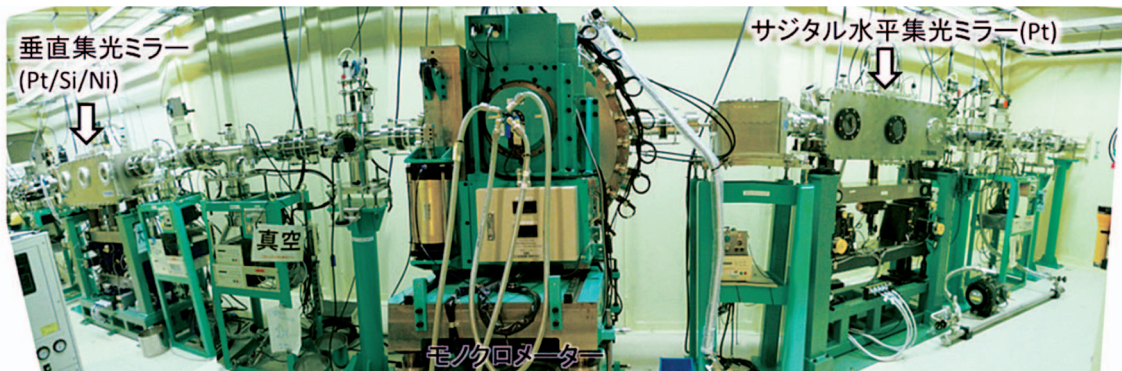


図1 光学装置の写真、垂直集光ミラー（M1）により縦集光されたビームは最下流に設置されたサジタル水平集光ミラー（M2）により水平方向に集光される。

ビームが利用できる。試料測定位置で集光したビーム形状とサイズは、M2ミラーの角度 (R_y) で調整できる (図2)。 R_y を減少させると楕円状のビームの水平方向のビーム幅が減少し、その後、形状が逆Y字型に変形する。ビームが楕円状で、ビームサイズが最小となった時の集光ビームサイズは $0.4(V) \times 0.3(H)$ mmであった。M2ミラーの導入による回折データのプロファイルの評価は直径0.1 mmのキャピラリーに封入した CeO_2 粉末試料を用いて行った。図3は波長 $0.5 \text{ \AA}$ を用いて5分間測定した CeO_2 粉末試料の (111) 回折ピークの拡大図である。M2ミラーの導入前後の回折データの半値幅を比較するため、強度は規格化した。M1+M2ミラーで集光したビームを利用した場合、2次元データを

幅51 pixelで積算したプロファイルの半値幅は、垂直方向 (M1) のみを集光したビームを用いて測定した回折データの半値幅より約1.1~1.3倍まで増加していた。これは、M2ミラーによる集光に垂直方向の集光成分が含まれているからである。一方、M1+M2ミラーで集光したビームを利用すると低角側のアンブレラ効果が少ないため、2次元データの積算幅を51 pixelから101 pixelまで広げることが可能となり、解析段階でも2倍の回折強度利得が期待できる。今回の測定では、直径0.1 mmキャピラリーに、水平集光しないビームサイズ (4.5 mm) 以上の試料を封入したため、M2ミラーの導入前後で回折強度はほぼ一定であったが、極微量の試料の場合はM2ミラーによる回折強度の増加と測定

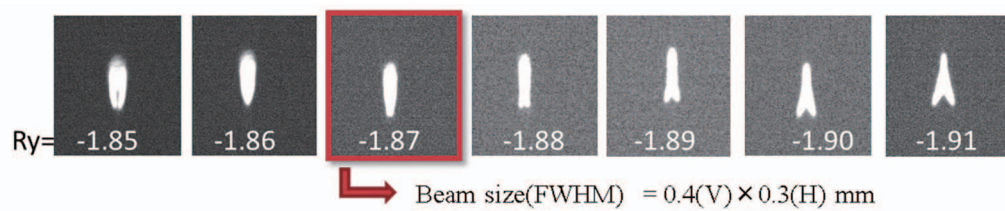


図2 サジタル水平集光ミラーの角度 (R_y) 変化による試料測定位置でのビーム形状の変化と集光ビームサイズ。

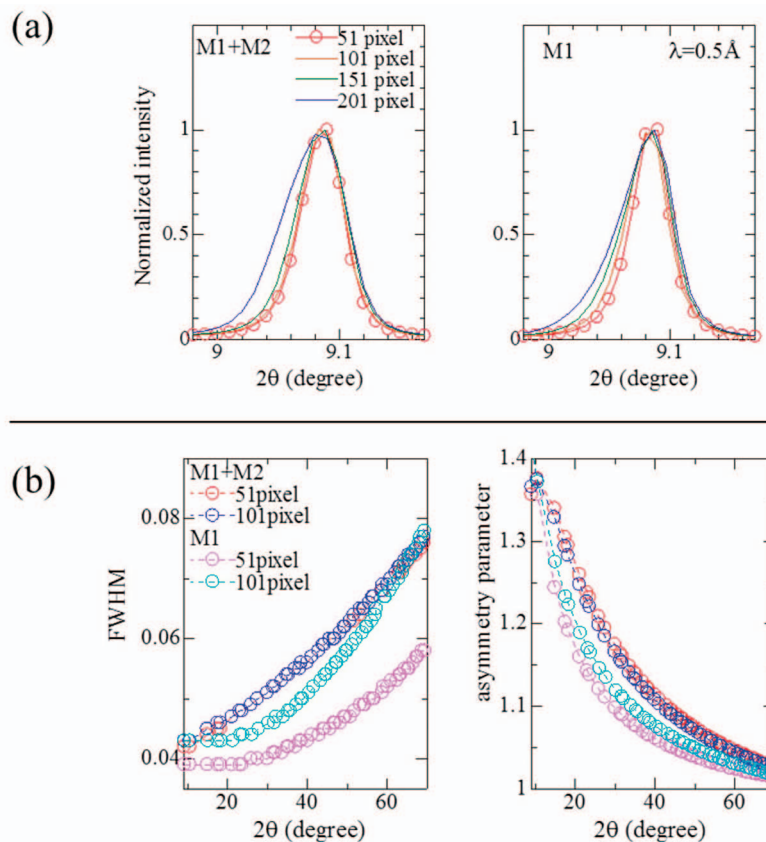


図3 サジタル水平集光ミラーの導入前 (M1集光) と後 (M1+M2集光) の標準試料 CeO_2 の (111) 回折ピークの拡大図 (a) と FWHM 及びピーク非対称パラメータの 2θ 角度依存性 (b)。各ピクセルは2次元イメージングデータの積算幅 (1 pixel=50 μm)。

時間の短縮効果が期待できる。なお、集光ビームの水平方向の照射領域は低温測定・高温測定時の温度勾配が生じる1 mmよりも十分小さいため、温度制御下でより信頼性の高い構造変化データの取得が期待される。

3. まとめ

2011年度は、サジタル水平集光ミラーを導入し、試料測定位置で水平方向のビームサイズを数mmから数百 μm サイズまで集光することに成功した。サジタル水平集光ミラーを用い集光したビームは、2010年度に開発したレーザー加熱システムを用いた測定にも利用する予定である。これは、超高温下で精度の高い構造変化のその場観測を可能にする。集光ビームの利用は、外場制御による粉末材料の回折データの信頼性や再現性を向上させる、かつ、極微量試料でも統計精度の高いデータ測定を可能にするため、より信頼度の高い構造物性研究の成果拡大が期待される。

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 動的構造チーム

金 廷恩、辻 成希