

BL02B2 粉末結晶構造解析

1. 概要

BL02B2は偏光電磁石を光源としたビームラインで、主として粉末試料による結晶構造解析を目的とした研究のために建設された。現在、粉末回折実験により、相転移、構造変化、リートベルト解析、精密構造解析など物質構造と物性との相関を明らかにする研究が展開されている。光学ハッチには、2結晶分光器の上流に前置ミラーが設置されており、X線ビームの平行化及び高調波の除去を行っている。本前置ミラーの入射角2 mradは固定であり、高調波除去のためには、X線エネルギーに応じて、Siの基板にNiまたはPtがコーティングされた領域に水平移動させて使用する。2結晶分光器は、SPRING-8標準型で、分光結晶にはSi (111)結晶を用いている。分光可能なX線エネルギーは、12 keVから35 keVである。図1に、光学系・実験ステーションレイアウトを示す。ビームラインの基本性能と実験装置の詳細は、http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B2/instrument/lang/INS-0000000409/instrument_summary_vieを参照していただきたい。実験ステーションには、2θ軸上に6台の一次元半導体検出器とイメージングプレート検出器を搭載した2軸粉末回折計が常設されている。

2. 利用状況

2015A期2015B期合わせて70課題が実施された。採択率は、2015A期、2015B期それぞれ、71.2%、75.0%であった。1課題あたりの2015A期、2015B期の平均シフト数はそれぞれ、3.8、4.4シフトであった。図2に、

2015年度のBL02B2の応募・採択課題数の研究分野割合を示す。各機関の応募・採択状況は、大学等教育機関が最も多く、応募89課題・採択64課題、国立研究機関等が応募4課題・採択3課題、海外機関は応募3課題・採択3課題であった。本ビームラインの研究分野割合では、無機系結晶が最も多く、応募66課題・採択48課題、有機・分子系結晶が、応募19課題・採択14課題、低次元系、表面界面構造、ナノ構造、機能性界面・薄膜材料等が応募9課題・採択7課題、合成高分子が、応募1課題・採択1課題、産業利用が、応募1課題・採択0課題であった。

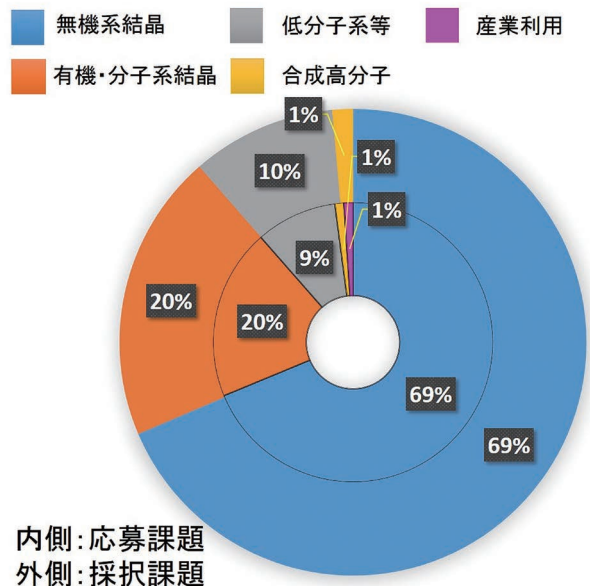


図2 2015年度のBL02B2の応募・採択課題数の研究分野割合

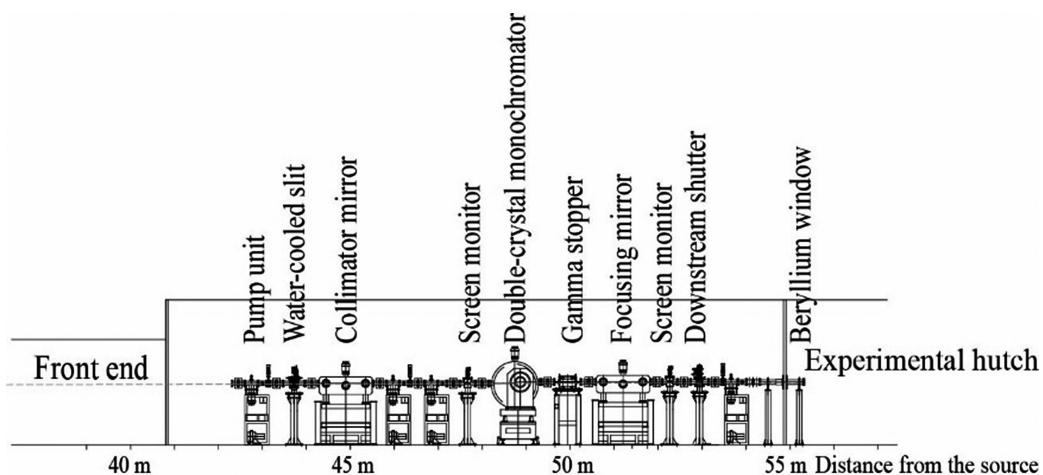


図1 BL02B2 光学全体レイアウト

本ビームラインでは、2015年度からパートナーユーザー課題「粉末・多粒子X線回折による高速構造計測基盤の構築」(代表者：森吉 千佳子准教授/広島大学)の実験が行われており、今後、これらの課題による外場下でのその場構造計測、精密構造解析研究及びビームラインの高度化が期待される。また、成果公開優先利用課題は、4課題、萌芽的研究課題は10課題、スマート放射光活用イノベーション戦略推進課題は、2課題実施された。

3. BL02B2の整備状況

2015年度は、1200°Cまでの高温下における精密構造物性研究のための構造計測システムの開発を行った。これまでBL02B2における高温構造物性研究については、高温窒素吹付装置を利用して、試料を室温から最大800°Cまで加熱して行ってきた。窒素吹付装置を利用した場合、装置本体の取扱が簡便であり、迅速な温度制御可能(約80 K/min.)ではあるが、800°C以上の高温出力が困難であることや、高温領域においては窒素ガス吹付範囲に対して入射ビームが水平方向に広いため、試料の熱不均一性がたびたび問題となっていた。これらは、合成過程で生成される多様な相の同定やその相変化過程を明らかにすることが重要である、誘電体、セラミックス、磁石材料などの材料開発研究分野に対しては不利な状況であった。このような材料における相境界の決定や固相化学反応過程のその場構造計測、精密構造解析による高温相転移に関する研究など、多様な高温構造物性研究に対応す

るためには、800°C以上の均一加熱雰囲気下かつ緻密な温度制御、試料の揺動が可能な測定環境が必要であった。

本高度化では、1000°C以上の高温領域における構造物性研究の利用拡大を目標として、アントンパール社製の高温オープンチャンバー HTK1200Nを導入した。この高温チャンバーでは、室温から1200°Cまでの昇温が可能であり、サンプル位置での信頼性の高い温度測定とサンプル内温度を均一に保持することが可能である。さらに、オプションのキャピラリーエクステンションを利用すれば、BL02B2で常用しているガラスキャピラリーに封入した試料をマウントし、約30～70 rpmの回転速度でキャピラリー試料を揺動することが可能である。これにより、約1200°Cまでの高温下で、デバイセラー法(透過法)による高精度な粉末X線回折測定が可能となる。X線の入射・回折窓はグラファイトとアルミ蒸着カプトンで構成されており、サイズは幅約10 mmで、開口部は約160°程度確保されている。この高温チャンバーを既存の2軸粉末回折計の ω ステージに搭載するために、手動YZステージとチャンバー取付治具を開発した。なお、今回開発を行った高温チャンバーを用いた高温粉末X線回折実験では、一次元半導体検出器及びイメージングプレート検出器、いずれも利用可能である。

試料のマウントでは、まず、試料を石英キャピラリーに充填した後、専用の試料ホルダーにマウントする。キャピラリー保持のための試料ホルダーは2種類あり、高温下で試料の大気露出が可能である場合は、キャピラリ

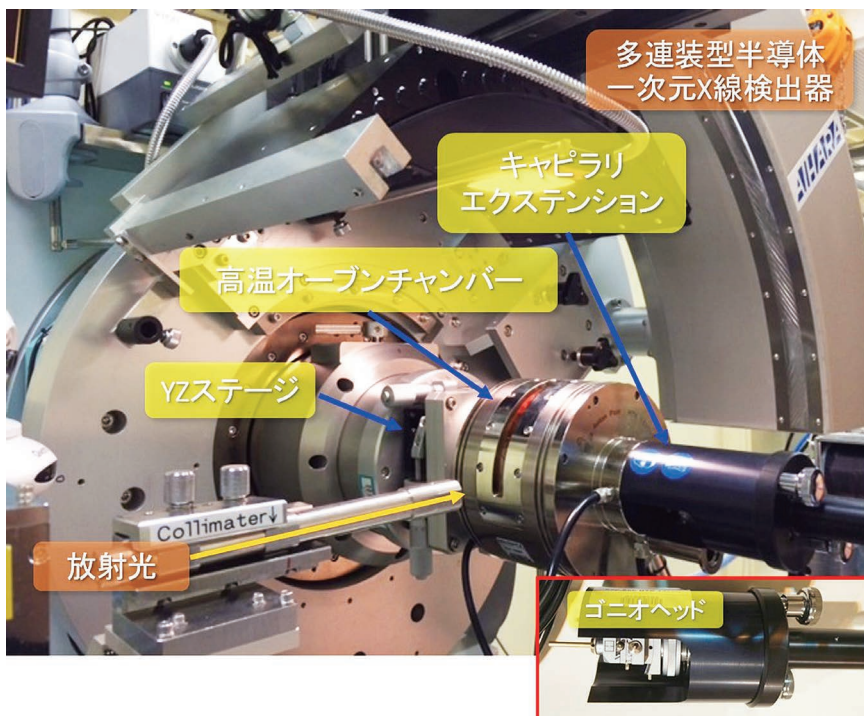


図3 BL02B2の2軸粉末回折計に搭載された高温オープンチャンバー

ーのファネルごと保持するホルダーの利用が可能である。大気露出が困難である場合は、ビームラインで開発したキャピラリー真空排気装置を利用して、キャピラリーを先端から約60 mm程度で切断した後、真鍮製のホルダーに接着剤を用いてマウントする。試料のセンタリングは、高温チャンバー専用のゴニオヘッドとCCDカメラを用いてオフラインで行う。標準試料を用いた予備測定では、 $2\theta \sim 70^\circ$ までの粉末X線回折データが取得可能であったが、窓材であるグラファイト箔からの鋭い回折線が観測された。そこで、入射グラファイト窓を約10 mm程度開放し、その上にアルミ蒸着カプトン箔で保護するように入射窓の改造を施した。再度、標準試料で測定を行った結果、グラファイトからの散乱は消失し、良質なX線回折データが取得可能であることが分かった。また、 1000°C までの昇温実験も問題なく行うことができた。温度調整コントローラの通信制御には、これまで本ビームラインの測定プログラムと同じプラットフォームのLabViewTMで開発を行い、測定プログラムと連動した自動昇温・降温過程の高温粉末X線回折実験が可能となった。現在、BL02B2のパートナーユーザーと連携して、様々な試料を用いた高温炉の予備測定や制御プログラムのデバッグ、高温炉の温度校正等を進めている。今後、高温領域において様々なガス・真空雰囲気下や、電場下などの高温・外場下での構造物性研究を可能とするために、現在開発中であるガス吸着・真空制御装置や電場印加装置と連携した高温粉末構造計測システムを整備する予定である。

4. まとめと展望

2015年度の高度化では、高温領域で構造物性研究の利用分野の拡大を目的として、高温オープンチャンバーHTK1200Kを導入し、高温粉末X線回折測定の実験環境を整備した。高温オープンチャンバーは、試料全体を均一に加熱し、既存の実験レイアウトを崩すことなく利用可能であるため、高温下で信頼性の高い粉末X線回折実験が可能である。今後、本高度化で開発した装置と、一次元半導体検出器及びガス圧力・真空制御装置や電場印加装置とを連携することにより、材料開発研究分野への貢献だけでなく、使用条件下での非平衡状態の構造ダイナミクスの解明、外場応答型デバイスなどのメカニズム解析など構造ダイナミクスと物性・機能の相関解明が飛躍的に進歩すると期待される。

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 動的構造チーム

杉本 邦久、河口 彰吾

技術支援グループ、技術支援チーム

竹本 道教