

## 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37 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\\_view](http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B2/instrument/lang/INS-0000000409/instrument_summary_view) および *Rav. Sci. Instrum.* **88**, (2017) 085111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

2016A期2016B期合わせて63課題が実施された。採択率は、2016A期、2016B期それぞれ、86.8%、66.7%であった。1課題あたりの2016A期、2016B期の平均シ

フト数はそれぞれ、4.6、4.3シフトであった。2016年度のBL02B2の応募・採択課題数の研究機関・分野割合状況は、大学等教育機関が最も多く、応募77課題・採択58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1課題・採択1課題、産業界は応募1課題・採択1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61課題・採択43課題、有機・分子系結晶が、応募14課題・採択12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7課題・採択7課題、産業利用が、応募1課題・採択1課題であった。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、成果占有一般課題は2課題、成果公開優先利用課題は3課題、大学院生提案型課題は13課題実施された。

### 3. BL02B2の整備状況

2016年度は、既設の多連装一次元半導体検出器と連携した全自動粉末回折計測システムの開発を行った。これまで、BL02B2では、試料交換・試料のセンタリングを行うために、数分毎にハッチ内での作業を行う必要があり、特に、初心者や実験操作に不慣れなユーザーにおいては、それらの作業時間がビームタイムを圧迫しているといった現状もあった。これらタイムロスを解消し、さ

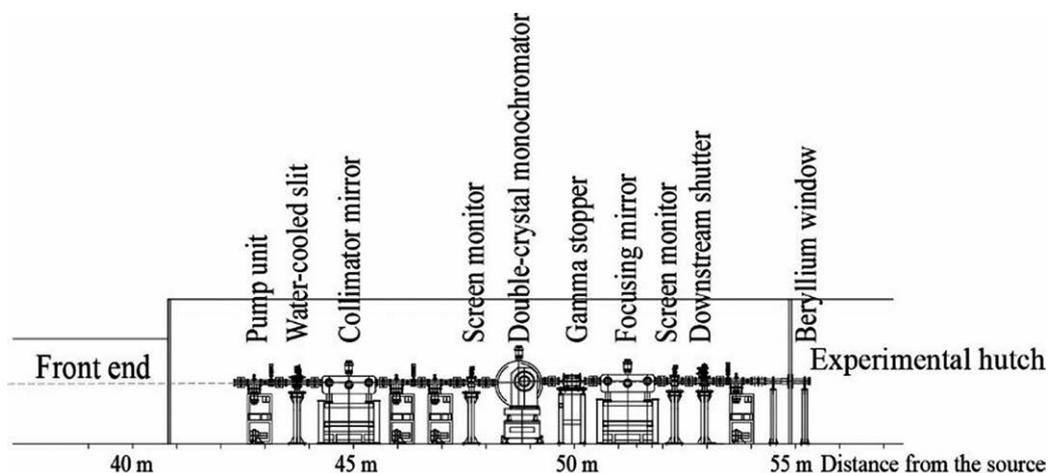


図1 BL02B2 光学全体レイアウト

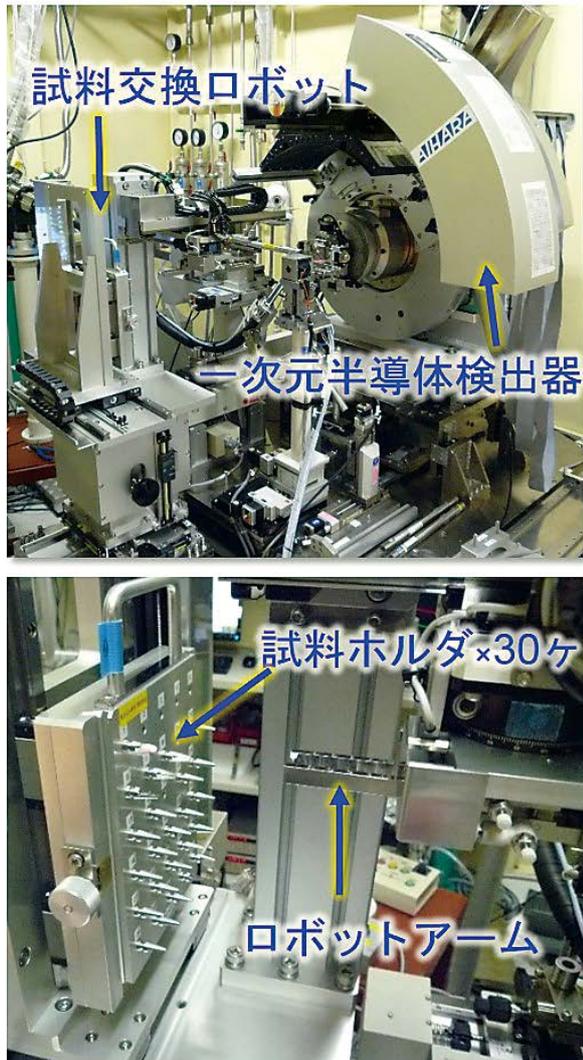


図2 自動試料交換ロボットを搭載したBL02B2の粉末回折計

らなる高精度粉末回折データ取得のハイスループット化を目指して、今回、新たに試料交換ロボットを開発し、既設の二軸粉末回折計に導入した(図2)。これにより、試料交換や煩雑なPCでの作業時間のロスおよびユーザーの負担を大幅に軽減できることができ、測定データに対して議論の場を多く設けることが出来ると期待される。新型試料交換ロボットでは、1パレット30個のキャピラリー試料をマウントすることができ、キャピラリー試料は、専用取付治具を用いてホルダーに固定し、ホルダーごとパレットにマウントする。キャピラリー試料は、パレットからロボットアームにより、回折計の5軸試料台へと輸送される。これら試料保持、輸送の際でも、キャピラリー試料内に充填された粉末(またはバルク)試料が、なるべく水平に保持されるように設計されている。これにより、キャピラリー充填時の状態をそのまま保持することが可能である。回折計に輸送されたキャピラリー試料は、CCDカメラにより画像認識され、5軸試料台のφ、水平Y、Z軸、アーク軸のRY、RZ軸により、キャピラリー試料

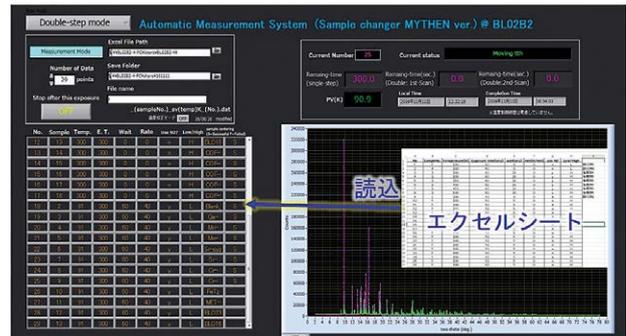


図3 全自動粉末回折測定用の制御ソフトウェア

のセンタリングが自動で実行される。センタリングが終了後、均一なデバイリングを得るために、φ軸が自動で回転し(0.5~0.25 Hz)、一次元半導体検出器による粉末回折測定が実施される。なお、試料交換に要する時間は、キャピラリーのアライメント調整を含んでも約1-2分程度であった。さらに、粉末回折データの温度依存性測定にも対応するために、既設の二種類の低温・高温窒素吹付装置のステージ類を改造し、同時に利用できるように開発を行った。これにより、一連の試料交換・試料センタリング・測定が自動で実施できる。これら全自動粉末回折測定の制御ソフトウェアには、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LabView™で開発を行い、単一のソフトウェアで実行できるように、インハウスで開発を行った(図3)。ユーザーはエクセルシートに試料番号や、露光時間、測定温度などの情報を書いたシートを開発したソフトウェアに読み込ませるだけで測定が実行される。これらの開発により試料温度を90~1100 Kまでの幅広い温度領域で制御し、多試料に対して全自動で粉末回折実験を行うことが可能となった。なお、これら試料交換ロボットは、従来のイメージングプレートを用いた測定においても利用可能であるとともに、回折計から簡便に着脱可能である。これにより、試料周りの空間を広く利用することも可能であり、ガスハンドリングシステムを利用したガス雰囲気制御下でのその場粉末構造計測、電気炉を利用した高温実験や、ユーザー持込の機器に対して柔軟かつ迅速に対応でき、非常に汎用性が高くユーザーフレンドリーな粉末回折実験が実施可能な環境が整備された。

#### 4. まとめと展望

2016年度の高性能化では、高精度粉末回折データ取得のハイスループット化を目指して、試料交換ロボットを開発し、既設の二軸粉末回折計に導入した。本装置と既設の多連装一次元半導体検出器を用いることにより、迅速かつ高い角度分解能とS/N比を有する高精度な粉末X線回折実験が可能である。今後、ヘリウムガス吹付装置

および高温吹付装置の改良による試料温度制御領域の拡張、さらにミリ秒データ読み取りの高速オンライン二次元検出器を用いた粉末試料のデバイリングの可視化により、加えて汎用性に優れ、ユーザーフレンドリーな粉末回折実験環境を整備することにより、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

河口 彰吾、杉本 邦久

技術支援グループ 技術支援チーム

竹本 道教