

BL15XU 広エネルギー帯域先端材料解析

1. 概要

本ビームラインは国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）の専用ビームラインであり、機構における新規機能性物質・材料の開発を支援するミッションのもと運営されている。1) 硬X線光電子分光法による20 nmにも及ぶ深層の電子構造解析、2) 半導体1次元X線検出器を使った高分解能X線粉末構造解析、3) 8軸X線回折装置を利用した機能性薄膜の構造解析により、高輝度放射光を用いた原子構造並びに電子構造の解析を通じた研究開発を推進している。2017年度も滞りなく上記支援を遂行でき、また整備、高度化を進めた。ビームタイムの利用状況をまず報告し、薄膜・ナノ構造用精密回折計の試料加熱装置、および時分割X線回折実験に向けた2次元検出器の整備についても紹介する。

2. ビームタイムの利用状況と論文数

採択課題数は69件（課題採択率98.5%）であった。実施課題数は、NIMS内部が42件、NIMS外部が共同研究を含めて27件となり、2016年度に比べるとNIMS内部からの課題が37件から42件と増加した。また、利用シフト数の集計では、NIMS内部課題が61.5%、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームが34.4%、共同研究が4.1%であった。

主たる実験手法はX線回折法（XRD）とX線光電子分光法（XPS）であった。XPSの割合は45.5%、薄膜X線回折が31.0%、残りが高分解能粉末X線回折法（一部は全散乱法）23.5%であった。X線回折法の割合は、2016年度と比較すると増加した。

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1である。

なおビームタイムには課題を実施したシフト以外に、XPSとXRDの切り替えや実験装置の調整に全ビームタイムの22.8%を費やした。

また、2017年度に発行された研究成果は、査読有り論文が54報であった。

3. 測定装置の整備

薄膜・ナノ構造用精密回折計（神津精機NZD-2）の試料加熱装置および時分割X線回折実験に向けた2次元検出器の整備を行った。どちらも、東工大元素戦略における測定のためであった。

3-1 試料高温ステージの整備

これまで、薄膜試料に対しては通常の試料ゴニオステージ上に断熱用のセラミック製サンプルステージを設置して、更にもっと上に小型セラミックヒーターを固定することで大気環境下での高温実験を行ってきた。断熱が不十分であったので約350℃までしか昇温できなかった。より高い試料温度での測定のため、新たにAnton Paar社製のドーム型試料高温ステージDHS 1100を導入した。この高温ステージはグラファイトドームによって試料が覆われているので、ドーム内は空気、真空および窒素や各種不活性ガスで置換した雰囲気下で25～1100℃の範囲で試料を加熱可能である。また、広い逆格子空間にアクセスすることが可能である。この新しい高温ステージを使用して元素戦略に関連した酸化ハフニウム強誘電体のキュリー温度の膜厚依存性の研究などが実施された。

3-2 時分割X線回折実験に向けた2次元検出器の整備

圧電体結晶の電圧印加によって生じるドメインの配向変化や格子歪といったサブマイクロ秒の高速の現象を解析するためには、ナノ秒オーダーの高速時分割回折実験が必要である。これまでポイントディテクターとスリット系との組み合わせで利用されてきたが、検出器の高度化として2017年度にDectris社製半導体2次元X線検出

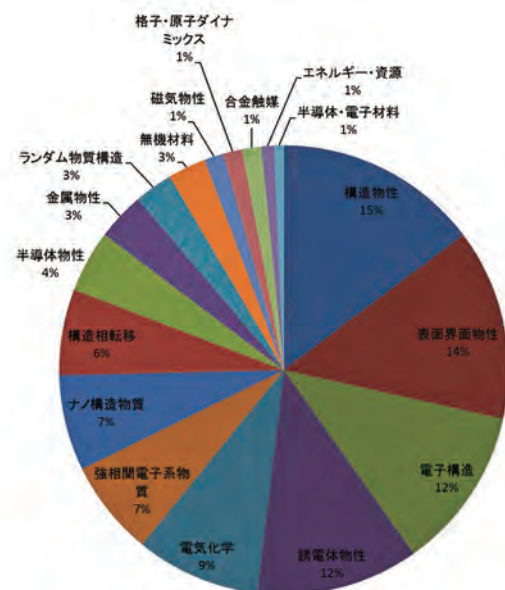


図1 実施内容によるシフト数の割合

器PILATUS3X 200 K-A（以下PILATUS）を導入した。そのピクセルサイズは $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ で、ピクセルを 487×195 個並べたモジュールが2つ並んで、横83.8 mm × 縦69.9 mmの受光面となっている。2つのモジュールは、83.8 mmの長辺を平行にして2.9 mm（17ピクセル相当）のギャップで隔てられており、この17ピクセルのギャップ部分が2.9 mm × 83.8 mm分のX線を検出できない領域となっている。

これまで薄膜回折計の 2θ 軸アームには、ポイントディテクター用の受光用四象限スリットおよびアナライザ用ゴニオメータユニットが設置されていたが、それらを取り外し、PILATUSを回折計の 2θ 軸アームに取り付けられるように新たに取り付け治具を設計、製作した（図2）。この取り付け治具では、試料-検出器中心距離を293 mmから493 mmの範囲で調節できる。またPILATUSギャップが水平方向になる横置きでも、ギャップが鉛直方向になる縦長になる縦置きでも設置可能である。受光ピクセルの空間分解能は試料-検出器間距離が493 mmの場合 0.02° になる。この場合、横置きにすると低角側のモジュールの中心にX線が垂直に入射し、検出器面の見込角は水平方向に 8.08° 、垂直方向に 9.65° となる。

ナノ秒オーダーの高速時分割回折実験の場合、電圧印加からの特定のタイミングでの回折イメージ取得を繰り返して積算することで2次元回折像を得る。ディレイジェネレータの内部クロックを参照として、パルスジェネレータにより試料に一定の周波数で電圧パルスを印加するとともに、ディレイジェネレータからの遅延トリガによってPILATUSの読み出しシャッターを開くことを繰り返して回折イメージを積算する高速ストロボ撮影を実施した。屈折レンズによるマイクロビームとの組み合わせで、薄膜上に形成された圧電体にパルス電場を印加して回折像の時分割測定を行った。

今後はディレイジェネレータの内部クロックを参照と

する方法よりも更に高い時間分解能が実現できるシンクロトロン放射光の電子バンチと電圧印加のタイミングを同期させた高速時分割X線回折実験の利用に向けた整備を進める予定である。

国立研究開発法人物質・材料研究機構

技術開発・共用部門 高輝度放射光ステーション

勝矢 良雄、Jaemyung Kim、坂田 修身



図2 PILATUSを搭載した薄膜回折計