

BL15 における回折実験システムの高度化

馬込栄輔、岡島敏浩

九州シンクロトロン光研究センター

X 線回折は、物質の原子配列の情報が得られる実験手法の一つとして古くから利用されてきた。このため実験の対象となる物質は単結晶、粉末結晶、薄膜、非晶質など、その試料形態は多岐にわたり、その形態に合わせて様々な測定方法が提案されている。また、近年の科学技術の発展に伴って様々な X 線検出器が開発され、例えば二次電池の充放電過程における in-situ 測定のようなこれまで困難であった測定も行えるようになってきた。

このような背景から九州シンクロトロン光研究センターBL15 においても幅広いユーザーの要望に対応し、特色のある回折実験が行えるように様々な装置を組合せ、実験システムの高度化を行っている。現在 BL15 には多軸回折計 SmartLab(リガク製)が設置されている。この回折計に、迅速かつ 2 次元強度分布測定が可能な X 線検出器 PILATUS(Dectris 製)や、高いエネルギー分解能を持つシリコンドリフト検出器を設置可能である。また温度制御装置として、室温から 900°C まで制御可能な DHS900(Anton Paar 製)、-180°C から 300°C まで制御可能な N₂ ガス吹付型低温装置(リガク製)を備えている。

発表では、これらの装置を組み合わせ構築した回折実験システムの概要と性能、このシステムを用いて行った in-situ 測定等の利用例を紹介する。

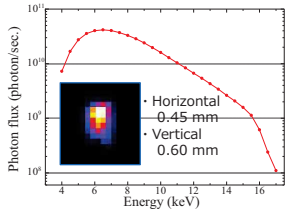
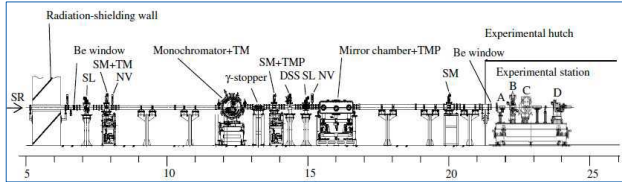
BL15における回折実験システムの高度化



馬込栄輔、岡島敏浩
九州シンクロトン光研究センター

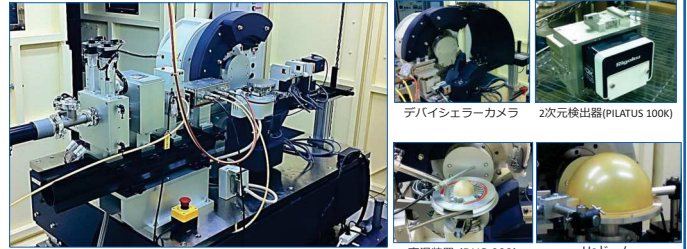
ビームラインの概要

● BL15



BL15は電子蓄積リングの偏向電磁石部を光源とするビームラインである。X線は2結晶分光器[分光結晶Si(111)]で分光され、視射角3.5 mradの湾曲円筒型ミラーにより実験ハッチに集光される。

● X線回折装置



X線回折装置 (Rigaku製 SOR-SmartLab)

デバイセラーカメラ

2次元検出器(PILATUS 100K)

高温装置 (DHS 900)

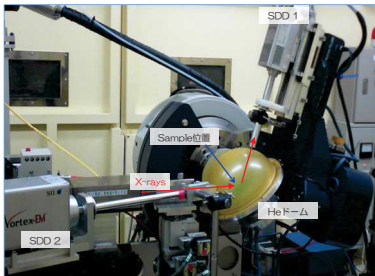
Heドーム

X線回折実験の対象となる物質は単結晶、粉末結晶、薄膜、非晶質など、その試料形態は多岐にわたり、その形態に合わせて様々な測定方法が提案されている。九州シンクロトン光研究センターBL15では幅広いユーザーの要望に対応し、特色のある回折実験が行えるように様々な装置を組合せた実験システムの構築している。

X線異常散乱実験

X線異常散乱法は、非晶質試料の構成元素の周りの局所構造を求めることができる。この手法は入射X線エネルギーを構成元素の吸収端付近に設定すると、その元素の散乱断面積が数%減少する効果を用いる。シリコンドリフト検出器 (SDD)とHeドームを用いることで、半導体ガラスのX線異常散乱実験に成功した。

● 測定装置の概要



測定は、一般的な θ - 2θ 走査で行う。X線検出器として2台のSDDを用いる。1台(SDD1)は、 2θ アームに設置されており、主に弾性散乱を測定する。もう1台(SDD2)は、入射X線の方向に設置されており、主に蛍光・コンプトン散乱成分を測定する。2台のSDDで得られたスペクトルの差を求め、蛍光・コンプトン散乱成分を除去し、弾性散乱成分のみを抽出する。また空気散乱によるバックグラウンドを抑制するためHeドームを用いている。

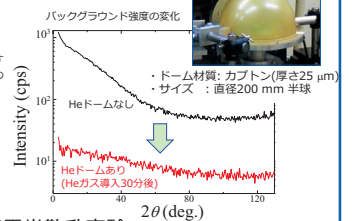
・シリコンドリフト検出器 (SDD)



エネルギー分散型半導体検出器。高純度Si製の検出素子において、X線エネルギーに比例して発生する電荷を計測することで、X線のエネルギーと強度を計測する。

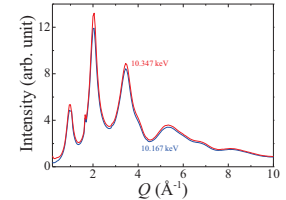
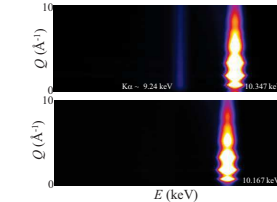
Vortex-EX (Hitachi High-Technologies製)
 ・ Quantum efficiency @ 12keV : ~12%
 ・ Energy Resolution @ 12keV : <200eV (peaking time : 0.5 μ sec)
 ・ Output count rate : ~120 kcps (peaking time : 0.5 μ sec)

・Heドーム



● (Ga₂Se₃)_{0.2}(GeSe₂)_{0.8}ガラスのX線異常散乱実験

Ga K吸収端 (10.367 keV) 付近で測定

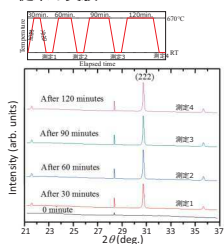


わずかな散乱強度の違いを検出できた。

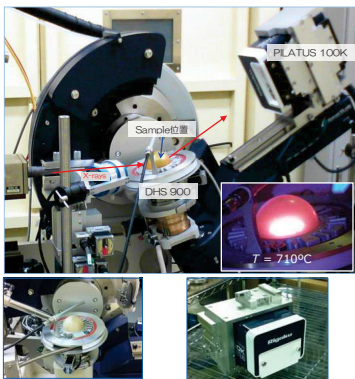
In-situ X線回折実験

In-Ga-O(IGO)系アモルファス薄膜の加熱による結晶化過程の測定において、従来のX線回折実験では加熱前後の測定のみであった。2次元検出器PILATUS 100Kと高温装置DHS 900を用いることで、結晶化過程のIn-situ測定に成功した。

・従来の実験



● 測定装置の概要

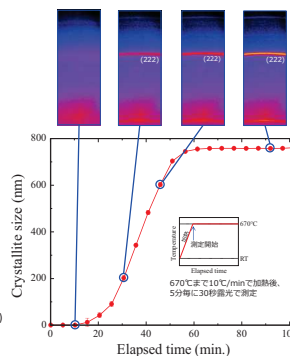


高温装置 (Anton Paar製 DHS 900)
 温度範囲 : 室温 ~ 900°C
 ドーム材質 : カブトン(厚さ25 mm)
 試料サイズ : 5 ~ 25 mm角
 2次元検出器 (Dectris製 PILATUS 100K)
 Sensitive area [mm²] : 83.8 x 33.5
 Pixel size [μ m²] : 172 x 172

● In-Ga-O薄膜のIn-situ測定

・In-Ga-O(In:Ga=2:1)薄膜

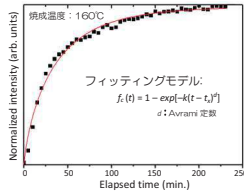
IGOの回折像の時間変化と(222)反射から求めた結晶子サイズの変化



・In-Ga-O(In:Ga=9:1)薄膜

焼成温度 160°C, 165°C, 170°C, 175°Cの各温度で回折強度の時間依存性を測定

加熱によるIGO(222)反射の強度変化



各温度での回折強度の時間依存性から結晶化の核形成成長は、焼成温度が高いほど薄膜内部から、低いほど基板界面から起こることを明らかにした。