サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report with Research Results

Vol.3 2013



Table of Contents

巻 頭 言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 川平 博一

Part 1 サンビーム活動報告

1.1	サンビーム活動トピックス
1.2	BL16XU(サンビームID)
1.3	BL16B2(サンビームBM)10
1.4	X線回折用CdTe検出器の導入14
1.5	サンビーム大型設備導入-多次元X線検出器

Part 2 サンビーム成果集

2.1 酸化亜鉛結晶薄膜のZn-K吸収端分光における偏光依存性評価
 2.2 エポキシ共重合体の高次構造形成過程解析
 2.3 ワイドバンドギャップ半導体の結晶構造解析
2.4 微小角入射X線回折による太陽電池用PCDTBT: PCBM薄膜の構造評価33 土井 修一 他 株式会社富士通研究所
2.5 臨界角一定制御XAFS測定技術
 2.6 二次元反応分布計測と電池シミュレーションによる 正極内のリチウム反応分布の評価
 2.7 平行ビーム光学系を用いたX線マイクロCTの開発43 米山 明男 他 株式会社日立製作所中央研究所

2.8	GaN結晶の局所構造評価47
	平岩 美央里 他 パナソニック株式会社
2.9	In-situ XAFSを用いたリチウムイオン電池の充放電過程における 遷移全属の雪子状態変化解析
	と存並属の電子状態変化が析 大園 洋史 パナソニック株式会社
2.10	リチウムイオン電池正極材料のマイクロXAFS解析
	神前 隆 他 パナソニック株式会社
2. 11	リチウムイオン電池用LiMn ₂ O ₄ 正極の保存特性とXAFS解析
2.12	放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料の劣化構造解析57
2.13	LED高品質化に向けたAINバッファ層の影響評価 60 吉成 篤史 他 日亜化学工業株式会社
2.14	燃料電池用固体電解質の結晶構造解析
	野呵 什 他 你我去社豆田中大听九川
2.15	リサイクルマグネシウム合金中における微量塩素の蛍光X線分析66 小坂 悟 他 株式会社豊田中央研究所
2.16	半導体材料のX線回折測定
	高石 理一郎 他 株式会社東芝
2.17	ガラス中添加剤の価数評価
2.18	蛍光XAFSによる石炭灰中の微量金属元素の化学形態の解明
	山本融他(一財)電力中央研究所
2.19	高温環元雰囲気下におけるセリア系酸化物の局所構造の評価75

橋上 聖 他 関西電力株式会社

 Ptナノ粒子の電気化学的in-situ XAFS測定 77 細井 慎 他 ソニー株式会社
 1 有機半導体peri-Xanthenoxanthene誘導体薄膜のX線回折評価 80 越谷 直樹 他 ソニー株式会社
 2 固体電解質に拡散した燃料電池用触媒の化学状態解析 83 飯原 順次 他 住友電気工業株式会社
 2 X線回折による鋼の初期高温酸化挙動の観察 87 中久保 昌平 他 株式会社神戸製鋼所
 2 ガス雰囲気変動下における三元触媒中の貴金属の挙動解明 90 谷口 達也 他 川崎重工業株式会社
 2 ガスタービン用単結晶Ni超合金部材の残留応力評価 93

井頭 賢一郎 他 川崎重工業株式会社

Part 3	第13回サンビーム研究発表会
3.1	微小角入射X線回折を用いたZnO薄膜の深さ方向結晶構造解析100 本谷 宗 三菱電機株式会社
3.2	エポキシ共重合体の高次構造形成過程解析
3.3	臨界角一定制御XAFS測定技術
3.4	リチウムイオン電池正極材料における高電圧劣化モードでの構造変化解析106 青木 潤珠 他 日立マクセル株式会社
3.5	リチウム過剰固溶体正極材料の充放電過程における反応機構解析108 大園 洋史 パナソニック株式会社
3.6	In situ XASと第一原理計算によるリチウムイオン電池正極材料の反応解析110 久保渕 啓 他 株式会社日産アーク
3.7	リチウムイオン二次電池正極材料のXAFS解析
3.8	Pt/Auコアシェル型触媒の <i>in situ</i> XAFS解析
3.9	放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料のサイクル劣化構造解析116 吉田 泰弘 日亜化学工業株式会社
3. 10	LED高品質化に向けたAlNバッファ層の影響評価
3. 11	Cs→Pr系元素変換の検証実験
3. 12	リサイクルMg合金中における微量Clの蛍光X線分析
3.13	放射光トポグラフィによるSiCエピタキシャル膜中の転位の観察124

山口 聡 株式会社豊田中央研究所

3.14	ガラス中添加剤の価数評価
3.15	酸化反応を利用した水溶性セレンの分別定量法の開発
3. 16	高温還元雰囲気下におけるセリア系酸化物の局所構造の評価130 橋上 聖 関西電力株式会社
3. 17	In系透明酸化物半導体のXAFS解析
3. 18	有機半導体薄膜のX線回折法による構造解析
3. 19	斜出射XAFSによる半導体/絶縁被膜界面の状態評価手法の検討136 米村 卓巳 住友電気工業株式会社
3.20	サンビームにおけるその場XAFS測定の取り組み
3. 21	先進アルミ合金の加工・熱処理における結晶構造変化の評価 140 日比野 真也 他 川崎重工業株式会社
3. 22	CdTe 検出器を用いた高エネルギーX線回折
3. 23	サンビーム大型設備導入 ~ 硬X線光電子分光装置・多次元X線検出器~

Part 4 外部発表リスト 147

編集後記



卷 頭 言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 川平 博一 (ソニー株式会社 先端マテリアル研究所 所長)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム共同体)を代表して、サンビーム年報・成果集 Vol.3の刊行にあたり、その趣旨と内容について一言ご説明申し上げます。

サンビーム共同体は、電機、自動車、通信、情報、電力、素材などを基幹ビジネスとする12社・1グ ループ(13社)により1996年12月に結成され、SPring-8の専用施設として2本のビームライン(サンビー ム)の建設を1997年より開始し、1999年6月に竣工、同年9月より共同体各社による供用を開始しました。 その後、2007年度と2008年度の2か年度にわたる大幅な設備更新・改造を経て今日に至っています。こ れまでにサンビームを利用して数多くの成果を生み出してこれましたのも、ひとえに文部科学省、理化 学研究所、高輝度光科学研究センターなどの関係諸機関の皆様によるご指導、ご支援の賜物であると存 じ、心より御礼申し上げます。

サンビーム共同体では、サンビームの成果を産業界をはじめとした関係者に知って頂くために、2001 年度より年1回サンビーム研究発表会を開催しております。2004年度からは、SPring-8全体の産業利用の 成果発表の場であるSPring-8産業利用報告会に発展させ、より広くサンビームの成果をアピールするこ とに努めております。2013年度には13回目を神戸にて開催いたしました。

当初よりサンビーム研究発表会の報告書をその都度発行して参りましたが、SPring-8での成果非専有 課題の成果公開の規定が改定されたことを受けて、サンビームの成果を論文形式で公開する媒体と兼ね 備えるように同報告書を大幅に拡充し、サンビーム年報・成果集として2011年度より新たに発行するこ とに致しました。2012年度にはSPring-8の成果非専有課題の成果公開の媒体として認定されました。本 年報・成果集Vol.3は、サンビーム共同体全体のトピックスと活動概要(part1)、各社の成果報告論文 (part2)、前述の第13回サンビーム研究発表会の報告書(part3)および外部発表リスト(part4)から成 っております。これだけで一年間(2012年度下期から2013年度上期)のサンビームの成果と活動をまと めて閲覧できる冊子となっており、皆様に最新の成果と活動を知って頂く一助となれば幸いです。

2013年度のトピックスとして、サンビーム共同体がひょうごSPring-8賞を団体として受賞したことは 誠に喜ばしいことと存じます。SPring-8での産業利用の先駆けとなり、これまで15年ほどの長きにわたり、 産業利用の発展に多少なりとも貢献できたことが認められたものと受けとめております。しかしながら、 各社の抱える技術課題は近年益々多様で高度化しつつあり、このままではサンビームの競争力の低下が 危惧されていました。その対応の検討を2011年度より続けて参りましたが、2013年度に大型の設備投資 を行い、硬X線光電子分光装置と多次元検出器類を導入するに至りました。今後このような新たな設備 も活用しながら、より広く一般社会へ還元できるような産業利用の成果をさらに挙げていく所存ですの で、引き続き、関係諸機関の皆様にはご指導、ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

Part 1 サンビーム活動報告

2012年度下期~2013年度上期



サンビーム活動トピックス

1. はじめに

本稿では 2012 年 10 月~2013 年 9 月の1 年 間におけるサンビームに関わる主な活動をト ピックスとして報告する。なお、サンビーム BL16XUと BL16B2 の現況、利用状況、研究事 例、及びサンビーム共同体 (13 社・グループ^[脚注]) の共同作業としてのサブグループ活動などにつ いては、本稿以降に詳述されている。

2. 大型設備の導入

2013 年 8 月現在で、サンビームは 2008 年 8 月より始まった第二期の専用施設設置契約の 丸5年を迎えた。サンビーム共同体では、設置 契約の後半期間においても、一層高度化かつ 多様化する各社利用ニーズを十分に取り入れ ながら、サンビームの成果を継続的に創出し 続けることを目的として、硬 X 線光電子分光 (HAXPES)装置と多次元検出器類装置一式を 2013 年度に導入することを 2012 年度に決定し た。

HAXPES 装置は BL16XU に導入する計画と したが、ビームラインの仕様の大幅な変更に該 当することから、BL16XU に関する「専用施設 改造計画書」を 2012 年 10 月に専用施設審査委 員会に提出し、その審議の結果、2013 年 2 月 にその導入計画が認められた。仕様として、Si チャンネルカット結晶分光器を光学ハッチ内に 新設し、入射 X 線のエネルギー分解能を高め ると同時に、既設の鉛直方向集光ミラーと合わ せて、水平方向集光ミラーを実験ハッチ上流に 新設して、試料位置で最適なビームサイズに絞 れるようにした。本体部のうち、光電子分光ア ナライザーは VG シエンタ社製 R-4000 をベー スとしたものとし、試料操作部については、各 社ニーズに合わせて、試料導入や試料周りにサ ンビーム独自の工夫をいくつか施した。2013 年9月までに、チャンネルカット結晶分光器と 水平方向集光ミラーの設置、同年12月末まで に本体部の実験ハッチへの設置がそれぞれ完了 した。

一方、多次元検出器類装置は、二次元検出器
 PILATUS100K、MYTHEN1K および試料高温装置などで構成される。2013年9月までにすべて納入された。BL16XUとBL16B2のどちらでも使用できるものだが、まずBL16XUでの立上げを優先した。2013B期にそれらの一部の使用を開始した。

これら大型設備導入の計画策定と仕様検討を 担う目的で、2012 年度に「HAXPES 装置検討 SG(サブグループ)」「PILATUS 装置検討 SG」 を設置した。2013 年度には装置導入立上げの 実務を行う「大型設備立上げ Pj(プロジェクト)」 を新設し、その下に前記 SG を「HAXPES 装置 SG」「多次元検出器装置 SG」として移行させた。 それらの具体的な活動状況は後述されている。

3. サンビーム中間評価

前述の通り、2013 年 8 月で第二期の設置契約の丸5年を迎えたことから、サンビームの第 二期の中間評価が行われた。その中間評価報告 書の作成準備を2012 年度後半より開始した。 2013 年 3 月までに各項の要点をまとめた素案 を作成し、同4 月に原案、5 月から作業を本格 化させ、6 月初めに第一稿、以降数度の改訂を 行い、7 月末に最終版を確定し、施設側に提出 した。報告書の内容は、サンビームの装置の概 要、サンビーム共同体によるサンビームの運用、 ここ5 年間のサンビームの成果、及び今後の計 画(前述の大型設備の導入など)で構成され、 利用時間、成果物などの統計データを添付した

[注]川崎重工業(株)、(株)神戸製鋼所、住友電気工業(株)、ソニー(株)、電力グループ(関西電力(株)、 (一財)電力中央研究所)、(株)東芝、(株)豊田中央研究所、日亜化学工業(株)、日産自動車(株)、 パナソニック(株)、(株)日立製作所、(株)富士通研究所、三菱電機(株)(2013年3月現在、50音順)

ものとした。

8月30日に、SPring-8サイトにて開催された 第15回専用施設審査委員会にて、サンビーム 中間評価のプレゼンテーションが実施された。 中間評価の結果は、2013年2月頃に通知され ることになっている。

4. ひょうご SPring-8 賞の受賞

ひょうご SPring-8 賞は、SPring-8 における多 岐にわたる成果の中から、産業への応用を含 め、社会経済全般の発展に寄与することが期待 される研究成果をあげた個人、団体を顕彰し、 SPring-8 について、専門家だけでなく、産業界 をはじめとする社会全体における認識と知名度 を高めることを目的として、2003年度より兵 庫県が設置した賞である。2013年度に、「コン ソーシアムによる放射光産業利用の活性化」と いう趣旨で、サンビーム共同体が団体として第 11回の同賞を受賞した。サンビーム共同体は、 1999年9月にビームラインの供用を開始して 以来、SPring-8における産業利用の先駆けとな り、共同体を構成する13社が14年の長きにわ たり、各社の様々な事業分野で成果を創出し続 け、かつサンビーム研究発表会の立上げから SPring-8 産業利用報告会への発展、サンビーム 年報・成果集の発行など、SPring-8の産業利用 の活性化に貢献してきたという活動が評価され たものと考えられる。

表彰式は2013年9月5日に兵庫県民会館に て、第10回 SPring-8 産業利用報告会に先立っ て行われ、サンビーム共同体を代表して合同部 会長の工藤(ソニー)が井戸敏三兵庫県知事よ り賞状を頂き、引き続き受賞記念講演を行った。 200名を越える兵庫県をはじめとした SPring-8 の産業利用関係者の会する場で、産業利用にお いて果たしてきたサンビームの役割などを多少 なりとも知って頂ける機会となったと考えてい る。なお、同時に住友電工の飯原順次氏も受賞 されたが、同氏は共同体メンバーでもあり、そ の成果の一部にサンビームが寄与したというこ とをここに特筆させて頂く。表彰式後に撮影し た関係者の集合写真を図1として掲載した。

5. 対外発表

サンビーム共同体として以下のような対外発 表を行った。

- 「第26回放射光学会年会」(2013年1月12 ~14日、名古屋大)に、「SPring-8 BL16B2 XAFS装置の現状」と「サンビームにおける 2次元XAFS法の検討」と題して、2件のポス ター発表を行った[1][2]。
- 「第60回応用物理学会春季学術講演会」

 (2013年3月27~30日、神奈川工科大)に、
 「SPring-8サンビームIDにおけるX線マイクロビーム装置の活用」と「CdTe検出器を用いた高エネルギーX線回折」と題して、2件のポスター発表を行った[3][4]。
- 「第21回SPring-8施設公開」(2013年4月27日)にて、サンビームのパネル展示を行った。全ビームラインの展示が要請され、サンビームも初めて出展し、一般の方へサンビームを直接紹介する初めての機会となった。全体では4500名余りの来場者を見たとのことである。
- ・「第13回サンビーム研究発表会」(2013 年9月5、6日、兵庫県民会館)を「第10回 SPring-8産業利用報告会」において開催し、 サンビーム共同体から、口頭5件、ポスター 23件を発表した。230名に及ぶ多数の参加者 を得た。これらの発表概要は本年報・成果 集のpart 3に掲載されている。
- ・「SPring-8シンポジウム2013」(2013年9月 7、8日、京都大学宇治おうばくプラザ)に て、「サンビームBL16XUとBL16B2の現 状」と題してポスター発表を行った[5]。

6. 安全衛生活動

この一年間もサンビームにおいて無事故・無 災害を継続している。2013年3月に、2012年 度の2回目の安全環境維持活動を行い、同年度 の安全総点検での指摘事項への対応を終えた。 2013年度も8月23日に、各社の実験・技術担 当者に加えて、安全管理担当者20名以上を加 えた計50名で、ビームラインとその周辺、及 び準備室の安全総点検を実施した。参加者の集 合写真を図2として掲載した。全体的には良好 な安全対策と環境が維持されていたが、4S中 心に指摘を頂いた。安全環境維持活動として、 9月17日に指摘事項への対策を施した。一部、 時間を要する残件を含め、大型設備導入完了後 の今年度終わり頃に、再度安全環境維持活動を 行い、全ての対策を終える予定である。このよ うな安全衛生活動は今後も継続し、安全環境の 維持、向上を図っていく。

参考文献

- [1]南部ほか、第26回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム、14P109
 (2013.1.12~14、名古屋大学)
- [2] 高尾ほか、第26回日本放射光学会年会・

放射光科学合同シンポジウム、14P108 (2013.1.12~14、名古屋大学)

- [3] 榊ほか、第60回応用物理学会春季学術講演 会、28a-PA2-1 (2013.3.27~30、神奈川工科 大)
- [4] 飯原ほか、第60回応用物理学会春季学術講 演会、29a-PA1-19 (2013.3.27~30、神奈川工 科大)
- [5]工藤、SPring-8シンポジウム2013、P-51 (2013.9.7、8、京大宇治おうばくプラザ)

サンビーム共同体 合同部会長 ソニー株式会社 工藤 喜弘



第11回 ひょうご SPring-8 賞表彰式 兵庫県民会館 平成25年9月5日 図1. 第11回ひょうご SPring-8 賞表彰式後の集合写真。前列右から4人目が工藤(ソニー)、5人目 が井戸兵庫県知事、6人目が飯原氏(住友電工)。中後列は共同体関係者。



図 2. 安全総点検(8月23日実施)参加者集合写真。

BL16XU(サンビーム ID)

1. はじめに

BL16XU (サンビーム ID) は、BL16B2 (サ ンビームBM)とともに、13社・グループで 構成される産業用専用ビームライン建設利用 共同体 (サンビーム共同体) が管理、運営す る専用ビームラインである。1998年8月に専 用ビームライン据付工事着工申請書が承認さ れ、BL16XU/B2ともに設置・利用が開始され、 1999年9月よりサンビーム共同体各社への供用 が開始された^[1]。2006年度に、供用開始からの サンビームの成果をまとめるとともに、2008年 度からの10年間の次期計画を申請した。2007 年度に次期計画が承認されたことを受け、2007 年度と2008年度の2ヵ年度にわたって、大幅 な設備更新・改造を実施した^[2]。その後も、サ ンビーム共同体各社のニーズに合わせて、機能 向上を継続的に行っている。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16XUの基本仕様を表1に、実験装置などの機器配置の概略図を図1にそれぞれ示す。光源は磁石周期長を標準型の32mmより長い40mmとした真空封止型水平直線偏光X線アンジュレータであり、より長波長側の放射光X線の発生を可能としている。光学ハッチには、

上流側から液体窒素循環間接冷却方式 Si (111) 二結晶単色器、ダイアモンド移相子、及びベン トシリンドリカルミラーが設置されている。液 体窒素冷却により、実験ハッチに導入される ビームは、1 mm 角以下のサイズで、高いフラッ クスと位置安定性を有する。移相子を用いて円 偏光を生成し、X線磁気円二色性(XMCD)実 験を行える。実験ハッチ内には、上流側から蛍 光 X線分析装置、8 軸 X線回折装置及びマイ クロビーム形成装置が設置されている。また、 反応性ガス供給・排気装置を備え、ガス雰囲気 下でのその場測定を行える。

2012 年度には、後述の通り、CdTe 半導体検 出器を導入し、20 keV 以上などの高エネルギー X線による高感度・高エネルギー分解能 X線 回折測定などを、良好なデータ品質をもって実 行できるようにした。

3. 利用状況

BL16XUにおける 2012AB 期(2012 年度) の各社の実験装置別利用割合を図2の右端に示 す。それまでの年度と比較して、装置別利用割 合の大小関係は変わらないが、2011 年度に比 べて、X線回折装置の利用がやや減って65% 程度、マイクロビーム形成装置の利用がやや増



図 1. BL16XU 及び BL16B2 における機器配置概略図(2013年3月時点)。

光源	真空封止型直線偏光アンジュレータ 周期長 40 mm、周期数 112
光子エネルギー	4.5 keV \sim 40 keV
単色器	液体窒素循環間接冷却二結晶(Si (111))
光子数	~ 10 ¹² photons/s(マイクロ ビーム~10 ¹⁰)
ビームサイズ	1.0 mm (H) ×1.0 mm (V) 以下 (マイクロビーム 0.2µm(H)× 0.2 µm (V) 以下)
実験装置・ 設備	 蛍光 X 線分析装置(波長分散型/ エネルギー分散型) 8 軸 X 線回折 装置 マイクロビーム形成装置(マッピング機構、X 線回折/蛍光 X 線分析/ XAFS / XMCD) その場計測用ガス設備

表 1. BL16XUの基本仕様



図 2. BL16XU における実験装置別利用割合の 年度別推移。

えて 25%程度、残りを蛍光 X 線分析装置の利 用が占めた。

一方、2012AB 期の各社の利用研究課題の適 用分野別の比率を、2011AB 期と比較して図3 に示した。2011AB 期に比べて、2012AB 期で は半導体分野での利用が増加した。これはSi 半導体だけでなく、GaN など窒化物系化合物 半導体や、ペンタセンなどに代表される有機半 導体など、多様な半導体の評価への利用が一層 進んだことを表している。



図 3. BL16XUにおける利用研究課題の 2011AB 期(上)と 2012AB 期(下)の適用分野別比率。

4. サンビームの成果公開

各社の利用研究課題を通じてサンビームで得 られた成果は、各社から学会発表、論文投稿な どで対外的に適時報告されている。そのような 報告を基本としながら、サンビーム共同体とし ては、サンビームの対外的な発表の場として、 「サンビーム研究発表会」と「サンビーム年報・ 成果集」という2つを用意している。「サンビー ム研究発表会」は、2001年度よりサンビーム共 同体が毎年主催して直近の1年間に共同体各社 のサンビームで得られた成果を発表する会であ る。2004 年度からは、「SPring-8 産業利用報告会」 を JASRI、兵庫県と共催して、その中で併催す るようにした。「SPring-8 産業利用報告会」は、 2010年度からは(株)豊田中央研究所も加わっ て、SPring-8の産業利用に関する最も規模の大 きな報告会となっている。2012年度は、第12 回サンビーム研究発表会(第9回 SPring-8 産業 利用報告会、2012年9月6日~7日、名古屋市 愛知芸術文化センター)を開催し、ポスター発 表 21 件、口頭発表 6 件を行った^[3]。

一方、「サンビーム年報・成果集」は、サンビー ムでの各社利用実験課題の成果を論文形式で公 開する媒体を提供する目的で 2011 年度より刊 行を開始した冊子である。同年報・成果集は、 JASRIの「重点産業利用報告書」の形式に倣っ た各社の成果報告論文、前述のサンビーム研究 発表会の報告書、及びそれ以外のサンビーム共 同体の年間活動記録などで構成されており、一 年間のサンビームの成果と活動をまとめて閲覧 できる内容となっている。

2012 年度に同年報・成果集は、SPring-8 の成 果非専有実験課題の成果公開の媒体の一つであ る「公開技術報告書」として SPring-8 成果審査 委員会にて認定された。2013 年 3 月には、同 年報・成果集の vol. 2 が刊行された^[3]。同年報・ 成果集の内容は、vol. 1 やそれ以外の成果も含 めて、サンビーム共同体ホームページでも公開 されている^[4]。

5. 研究·技術検討事例

以下に研究事例と技術検討事例を紹介する。 (1)酸化亜鉛結晶薄膜のZnK吸収端分光にお

ける偏光依存性評価^[5]

酸化亜鉛(ZnO)は薄膜透明電極として注目 されているが、結晶のc面内で電子が流れやす いといった異方性を有し、電極形成において結 晶配向性制御が重要となる。X線回折では、膜 厚が数10 nmを下回るとピークの半値幅が広が るなど、正確な解析が困難になる。

一方、Zn K 吸収端 XANES が結晶方位に対 して敏感に変化するという報告がなされている ^[6]。そこで、配向性が異なる ZnO 薄膜を用いて Zn K 吸収端 XANES の入射光偏光依存性を評価 し、XANES にて超薄膜の結晶配向性を評価で きる可能性を探った。

スパッタ法によりガラス基板上に結晶配向性 の異なる ZnO 膜(膜厚約 100 nm)を形成した。 XANES 評価は、BL16XUの蛍光 X線分析装置 を用い、蛍光法により実施した。試料を鉛直軸 に対して回転させることにより、入射 X線を 試料表面に対して垂直入射から 5°入射まで変 化させて XANES スペクトルを測定した。強い <001> 配向を有する試料の Zn K 吸収端 XANES の偏光依存性を図4に示す。入射 X線の視射角 に応じた XANES スペクトルの形状変化が確か に認められた。別途、視射角を固定して配向性 の異なる試料で、同 XANES スペクトルを比較 し、吸収端の複数のピークの強度比が変わるこ とを確認できた。

よって、直線偏光した放射光を用いて得られた XANESの視射角依存性には、薄膜結晶の配向性を反映した情報が含まれることを明らかにできた。



図 4. c 軸配向した ZnO 薄膜の Zn K 端 XANES スペクトルの視射角依存性。

(2) CdTe 半導体検出器の導入^[7]

一般に、数 10 keV ~ 100 keV 程度の高エネ ルギーのX線は、無機半導体や鉄鋼材料など に対する侵入深さが数 100 µm ~数 mm にも達 し、デバイス全体や部材の深い領域までを評価 領域とし得る。回折・散乱 X線の検出器とし て一般的な NaI (Tl) シンチレーションカウン ターでは、エネルギー分解能が高くない(10 数 keV 程度)のに加えて、含有元素のヨウ素 K 吸収端(33 keV)よりも高いエネルギーでバッ クグラウンドが顕著に増加するなどの欠点があ る。それに対して、CdTe 半導体検出器は、同 シンチレーションカウンターの問題点がないこ とはもとより、他の半導体素子 Si や Ge に比べ て、高エネルギー領域での検出効率が高いとい う利点を有する。サンビームでもその有用性を 認識し、2011年度に予備検討を実施し、2012 年度に新規に導入した。主として BL16XUの X線回折装置で使用するが、BL16B2での使用 も可能である。

実際に、75 keV の高エネルギー X 線で、 CeO₂ の粉末 X 線回折プロファイルを NaI (Tl) シンチレーションカウンターと CdTe 半導体検



図 5. CeO₂ 粉末の X 線回折プロファイル。入 射 X 線のエネルギー 75 keV。
(上) NaI (Tl) シンチレーションカウンター使 用、(下) CdTe 半導体検出器使用。

出器を用いて測定し比較した。検出エネルギー 範囲はそれぞれの検出器で適切に設定した。図 5 に得られた回折プロファイルを示すが、CdTe 検出器では全体的にバックグラウンドが低いの が分かる。また、Nal (Tl) シンチレーション カウンターのほうが CdTe 検出器よりもピーク の数は多いが、エネルギースペクトルを別途見 ることで、高次光成分によって生じたピークで あることが判明した。さらに検出器特性を詳細 に調べ、共同体各社での利用において、良好な データ取得につながる検討も実施した。今後、 残留応力測定など、サンビーム共同体各社の利 用実験で活用していく。

参考文献

- [1] 平井 康晴: SPring-8 利用者情報 Vol.4, No.4 (1999) 16; 久保 佳実: ibid. Vol.6, No.2 (2001) 103.
- [2] 飯原 順次、他:第22回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジウム、11P012 (2009.1.9~12、東京大学);他 同合同シン ポジウム 11P021, 12P027, 12P028, 12P029, 12P030, 12P031, 12P032.
- [3] 『サンビーム年報・成果集 Vol.2 2012』(2013 年3月、産業用専用ビームライン建設利用 共同体発行)。第12回サンビーム研究発表 会の報告部分は pp. 107-149 に記載。
- [4] サンビーム研究成果公開 WEB サイト http:// sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html
- [5]上原康:第12回サンビーム研究発表会(第9回 SPring-8産業利用報告会)、講演番号
 S-19(2012.9.6、7、愛知芸術文化センター).
- [6] T. Mizoguchi et al., Phys. Rev. B 70 (2004) 045103.
- [7] 飯原 順次、他:第60回応用物理学会春季学術講 演会、29a-PA1-19(2013.3.27~30、神奈川工科大)

サンビーム共同体 合同部会長 ソニー株式会社 工藤 喜弘

BL16B2 (サンビーム BM)

1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は、BL16XU (サ ンビーム ID) とともに 13 社・グループで構成 される産業用専用ビームライン建設利用共同体 (サンビーム共同体) が管理・運営する専用ビー ムラインである。1998年8月に専用ビームラ イン据付工事着工申請書が承認され、BL16XU/ B2 ともに設置・利用が開始され、1999 年 9 月 よりサンビーム共同体各社への供用が開始され た^[1]。2006年度に、供用開始からのサンビー ムの成果をまとめるとともに、2008年度から の10年間の次期計画を申請した。2007年度に 次期計画が承認されたことを受け、2007年度 と2008年度の2ヵ年度にわたって、大幅な設 備更新・改造を実施した^[2]。その後も、サンビー ム共同体各社のニーズに合わせて、機能向上を 継続的に行っている。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16B2の基本仕様を表1に示す(実験装 置などの機器配置の概略はBL16XUの項の図 1参照)。光源は偏向電磁石であり、光学ハッ チ内に配された可変傾斜型 Si 二結晶単色器に よって、広いエネルギー範囲で単色 X 線を利 用できる。光学ハッチ内には集光及び高次光除 去用のベントシリンドリカルミラーも設置され ている。実験ハッチ内には、上流側に大型実験 架台、下流側に6軸X線回折装置が設置され ている。大型実験架台は、表面を平滑仕上げと し、エアパッド浮上式のステージを採用して、 測定装置類の配置を比較的容易に変えられるよ うな仕様となっている。その実験架台上で、イ オンチャンバーや θ-2 θ型ゴニオメータなど を用いて XAFS 測定を行える。XAFS 測定用の 検出器としては、他にライトル検出器、転換電 子収量検出器を備え、さらに 19素子 Ge 半導 体検出器を装備し、高感度な蛍光 XAFS 測定 に対応する。また、同じ大型実験架台で、タ ンジェンシャルバー式ゴニオメータを用いて X 線トポグラフィなどの精密 X 線光学実験を行

うことができる。

一方、6軸X線回折装置では、通常のX線 回折はもとより、X線反射率測定も行える。また、BL16XUと同様に、COやNOなどの毒性 ガスや、H₂やCH₄などの可燃性ガスを実験ハッ チに安全に供給し排気するその場計測用ガス設 備も使用できる。クィックスキャン XAFS 計 測系と組み合わせて、材料の反応過程のその場 XAFS 測定を行える。

2012 年度には、19 素子 Ge 半導体検出器に 液体窒素を自動的に供給する装置を導入するな ど、実験の利便性向上の施策をいくつか実施し た。

表 1. BL16B2の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5 keV ~ 113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si (111), Si (311), Si (511))
光子数	$\sim 10^{10}$ photons/s
ビームサイズ	0.1 mm (H) × 0.1 mm (V) (ミ ラー使用) 60 mm (H) × 5 mm (V) (Si (311)、ミラー不使用)
実験装置 · 設備	大型実験架台 (XAFS、X 線トポ グラフィ、X 線イメージング) 6 軸 X 線回折装置 (X 線反射率測 定対応) その場計測用ガス設備

3. 利用状況

BL16B2 における 2012AB 期(2012 年度)の 各社の実験装置別利用割合を図1の右端に示 す。それまでの年度と同様に、XAFS 装置の利 用が圧倒的に多いことに変わりはないが、2011 年度に比べて、XAFS 装置利用が 90%程度ま で減り、その分、X線トポグラフィ装置の利用 が 10%弱まで増え、残りを X線回折装置の利 用が占めた。

一方、2012AB 期の各社の利用研究課題の適 用分野別の比率を、2011AB 期と比較して図 2 に示した。2011AB 期に比べて、2012AB 期で は、やや比率が変わったものの、「電池」分野 が最も多く、次いで「触媒・燃料電池」分野で の利用が多いという状況に変わりはなかった。 これは、BL16B2 では主に XAFS による評価が なされているが、リチウムイオン二次電池をは じめとした環境・エネルギー分野の技術課題解 決に有効に活用されていることの表れと考えら れる。



図 1. BL16B2 における実験装置別利用割合の 年度別推移。



図 2. BL16B2 における利用研究課題の 2011AB 期(上)と 2012AB 期(下)の適用分野別比率。

4. 成果の紹介、研究・技術検討事例

BL16XUの項で記したように、BL16B2で得られた成果も、毎年主催している「サンビーム研究発表会」で報告するとともに、実験課題の成果公開の媒体である『サンビーム年報・成果集』にて論文形式でも発表している。2012年度には、第12回サンビーム研究発表会(第9回 SPring-8 産業利用報告会、2012年9月6日~7日、名古屋市愛知芸術文化センター)にて、ポスター発表21件、口頭発表6件を行うとともに、『サンビーム年報・成果集 vol.2 2012』を発刊した^[3]。これらの成果は、それより過去の分も含めて、サンビーム共同体ホームページでも公開されている^[4]。

以下に研究事例と技術検討事例を紹介する。

(1) Ni 表 面 に underpotential deposition した Pb 単原子層の in-situ XAFS 解析^[5]

underpotential deposition (UPD) とは、水溶液 中の金属イオンが金属として電析する平衡電位 よりも高い電位領域で異種金属上に単原子層程 度析出する特異現象である。実用金属の腐食(応 力腐食割れ、水素脆化等)や電気めっき膜の性 能に UPD の関与が考えられるが、腐食を伴う 実用金属上の UPD の研究はこれまで皆無に近 い。今回、in-situ XAFS 解析により、Ni 表面上 への Pb の UPD 現象を世界で初めて捉えるこ とに成功した。

Ni めっきした Ni 板を酸でエッチングするこ とにより、表面粗度の大きな Ni 電極を作製し た。アルゴンガスで脱気した 0.1 M NaClO₄ + 10^2 M HClO₄ + 10^4 M Pb²⁺ 水溶液中で Ni 電極の 電位を一定に保持しながら、液面を周期的に変 動させて液から露出した Ni 部位に放射光を照 射し、Pb LIII 吸収端 XAFS スペクトルを蛍光 法により測定した。

図3は、電位をPb 析出の平衡電位よりも60 mV 高い-0.185 V (SHE) に保持した Ni 電極 の Pb LIII 吸収端 XANES スペクトルを、Pb 箔 及び 10⁴ M Pb²⁺ 水溶液のスペクトルと比較した 結果である。スペクトルの比較から、Ni 電極 上に析出した Pb は金属状態であることが明ら かである。また、EXAFS 解析から、析出した Pb 原子の一部は Ni 原子と表面合金を形成する



図 3. - 0.185V (SHE) に保持された Ni 試料 で測定された Pb LIII 吸収端 XANES スペクト ル (実線)。Pb 箔と Pb²⁺ 水溶液の同スペクトル も合わせて示した。

ことが示唆されることも判明した。

(2) 二次元イメージング XAFS 法の検討^[6]

二次元イメージング XAFS 法は、X 線イメー ジング技術と XAFS を組み合わせた測定手法 である。X 線カメラ等の二次元検出器を用いる ことで、観察視野内における XAFS スペクト ルを一度のスキャンで取得でき、特に面内で分 布を持つ試料の状態評価に対して有効である。 BL16B2 においてこれまでも各社利用で個別に 試みられてきた手法だが、2011 年度に X 線カ メラを更新し、感度・ダイナミックレンジが向 上したことを受けて、共同体の基盤技術として 確立する検討を 2012 年度に行った。

光学系として、前置ミラーの無い場合、集光 ミラーを用いた場合、及び平面ミラーを用いた 場合の比較を行った。その結果、平面ミラーを 用いると、視野は狭くなるが、強度が高く、視 野内のエネルギーの不均一性の小さい入射 X



図 4. 観察された鉄酸化物の透過像(X線エネルギー7140 eV)。



線が得られ、二次元イメージング XAFS 法に 適していることが分かった。

この光学系を採用して、複数の鉄酸化物試薬 を粉砕・混合したものを用い、X線カメラを検 出器とした透過配置でFeK吸収端のXAFS測 定を行った。得られた画像の一例を図4に示 す。コントラストの異なる3点において、各点 100 µm角の領域から抽出したXANESスペク トルと EXAFS 振動から得た動径構造関数を図 5 に示す。画像コントラスト、XANES 形状及び 動径構造関数のいずれにおいても差異が認めら れ、各点は図4に付記したような異なる鉄酸化 物であることが確認できた。

本技術検討により、本手法を未経験の場合で も実施できるようになり、今後、各社の利用実 験における一層の活用が見込まれる。

参考文献

泉 弘一: SPring-8 利用者情報 Vol.4, No.4 (1999) 20; 久保 佳実: ibid. Vol.6, No.2 (2001) 103.

- [2] 飯原 順次、他:第22回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジウム、11P012 (2009.1.9~12、東京大学);他 同合同シン ポジウム 11P021, 12P027, 12P028, 12P029, 12P030, 12P031, 12P032.
- [3]『サンビーム年報・成果集 Vol.2 2012』(産業 用専用ビームライン建設利用共同体発行)。 第12回サンビーム研究発表会の報告部分は pp. 107-149に記載。
- [4] サンビーム研究成果公開 WEB サイト http:// sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html
- [5] 瀬尾 眞浩、中山 武典:第12回サンビーム 研究発表会(第9回 SPring-8 産業利用報告 会)、講演番号 S-02 (2012.9.6、7、愛知芸術 文化センター).
- [6] 高尾 直樹、他:第26回日本放射光学会年
 会・放射光科学合同シンポジウム、14P108
 (2013.1.12~14、名古屋大学)

サンビーム共同体 合同部会長 ソニー株式会社 工藤 喜弘

X線回折用 CdTe 検出器の導入

1. はじめに

産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム共同体)ではBL16XU、BL16B2に Huber 社製の回折装置を設置しており、各社 ニーズに対応した X 線回折測定が可能な環境 を整備・活用している。

高エネルギーX線を用いる回折測定は材料 深部の測定が可能であることから、産業材料の 評価に有効な手法である。しかしながら、X線 検出器として広く用いられている NaI (TI)の シンチレーション検出器では、ヨウ素のK吸 収端(33keV)よりも高いエネルギーではバッ クグラウンドが上昇すること、エネルギー分解 能が数+keVと悪いという課題がある。今回、 サンビーム共同体では高エネルギー領域におい ても高いエネルギー分解能での測定が期待でき る CdTe 検出器を導入し、その能力の検証を実 施した。

2. 実験装置の概要

導入した CdTe 検出器は Amptek 製 XR-100T-CdTe [1] である。素子サイズは検出の立体角を 大きくするため、5 mm x 5 mm x 1mm^tの 素子 を採用した。信号処理は同社製の PX5 を利用 している。

本検出器はサンビーム共同体では所有する2 台の回折装置間で本検出器を共用することか ら、装置間での移設・調整が容易となるように、 取り付けマウントの共通化、光軸中心と検出器 中心を一致させる機構を組み込んだ。図1に BL16B2 に取り付けた Nal(Tl)検出器と CdTe



 \boxtimes 1. CdTe detector and NaI(Tl) detector at BL16B2.

検出器の写真を示す。両検出器のマウントをシ グマ光機製の光学ベンチとキャリアで構成して 付替えを簡単にするとともに、CdTe 検出器に は 2 軸の手動並進ステージを追加し、各 BL ご との光軸位置への調整を可能とした。これによ り、5 mm 角の検出素子中心と光軸をワンタッ チで調整可能とし、時間短縮をはかっている。

CdTe 検出器の基本性能の確認として、エネ ルギー分解能、入射 X 線強度への応答性を調 査した。

エネルギー分解能は放射光励起した蛍光 X 線を測定し、その半値幅の shaping time による 変化を評価した。対象とした蛍光 X線(エネ ルギー)は、Cu K-L₂3 (8.042 keV)、Mo K-L₂3 (17.446 keV)、W K-M₃ (67.237 keV) であ る。図 2 に評価結果を示す。すべての shaping time において Cu < Mo < W の順に半値幅が小 さく高エネルギー分解能であることを確認し た。Shaping time 依存性に関しては、Cu では shaping time が大きくなるほど高エネルギー分 解能であるのに対し、W では逆に shaping time が大きくなるほどエネルギー分解能が低下する 傾向を示した。間のエネルギーに位置する Mo



 \boxtimes 2. Energy resolution of CdTe detector depending on x-ray energy and shaping time.

は両者の特徴を合わせた傾向で、 4μ sec で最も 高分解能で、これよりも shaping time が短くて も長くてもエネルギー分解能が低下する傾向を 示した。

検出器の応答性は、入射強度を変化させて、 Cu、Mo、Wの蛍光 X 線強度を測定した。図 3 に shaping time を 16μ sec とした際の結果を示 す。横軸はイオンチェンバーにてモニタした入 射 X 線強度を示す。W であれば、10 kcps まで は入力信号に対して線形性が得られている。



 \boxtimes 3. The linearity of CdTe counting rate against the incident x-ray intensity.

3. 高エネルギー X線回折の適用例

高エネルギーX線回折への応用例として、 鋼材料の残留応力測定への適用事例を示す。対 象とした試料は、鋼の板材を深絞り加工したも のである(図4)。

本試料に対して、歪スキャニング法 [2,3] を 用いて厚さ方向に格子定数変化を測定した。入 射 X 線のエネルギーは Si 333 反射で分光した 102 keV を使用した。この際の Si 111 による成 分は、Mo 箔を用いて減衰させた。入射、受光 スリットは 0.5 mm^W x 0.05 mm^H とした。測定 はα-Fe 211 を用いて実施した。

図 5 に得られた回折パターンの例を示す。 ピーク強度で数 cps から数十 cps と非常に弱い ものの、バックグラウンドがほぼ 0 cps と非常 に低く、明瞭にピークを検出することが可能で



 \boxtimes 4. The steel sample for high energy x-ray diffraction.



 \boxtimes 5. X-ray diffraction patterns obtained with high energy incident x-ray.

あった。この点も CdTe 検出器を利用する大き なメリットである。

得られた X線回折パターンよりピーク位置 を求めて測定深さに対してプロットした結果が 図6である。測定位置が表面から深くなるに 従って格子定数が大きくなる傾向を示してい る。この傾向は面直方向の圧縮応力が減少し、 引張応力が増加する方向に変化していることを 示しており、測定位置から予測される傾向と定 性的に一致している。本材料の無ひずみ時の格 子定数を別途決めることにより、残留応力の方 向、大きさを定量的に評価することが可能であ る。



 \boxtimes 6. The lattice parameter change (residual stress) of the steel sample in the thickness.

4. まとめ

サンビーム共同体において高エネルギーX 線回折を主目的として CdTe 検出器を導入した。 鋼材料に適用したところ高 S/B でのX線回折 パターンの取得により材料深部の残留応力測定 に適用可能であることを確認した。今後は、サ ンビーム共同体各社のニーズに応じて活用をす すめていく。

謝辞

CdTe 検出器の立ち上げに際し、日本原子力 研究開発機構の菖蒲敬久 博士にお世話になり ました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] R.Redus et al., X-ray spectrometry, 41(6), 393-400(2012).
- [2] P.J.Webster et al., Mater. Sci. Forum. 323, 278-281 (1998).
- [3] T.Shobu et al., J. Soc. Mate. Sci. Jpn., 55(1), 101-108 (2006).
 - サンビーム共同体 回折装置 SG 主査 住友電気工業(株) 飯原 順次

サンビーム大型設備導入 – 多次元 X 線検出器

1. はじめに

サンビーム共同体は 2008 年度に大規模な設備の更新を行った後も、実験効率の向上や共同 体構成各社のニーズ変化に対応した設備導入や 改良を毎年実施している。2013 年度はそれら の毎年の予算では導入が困難な設備で、多様に 変化する各社のニーズにも対応するために、例 年にない多額の資金を投資して、特に要求が高 かった硬 X 線光電子分光(HAXPES)装置と 多次元 X 線検出器とその関連機器を導入する ことになった [1]。

2013年4月に発注し、2013年10月の時点で HAXPES装置に関しては、チャンネルカット 結晶や集光用ミラーなど前置光学系の導入・調 整を開始している。光電子分光器は2013年内 に納入され、2014A期に本格的な調整と試用の 後に各社利用に供される。一方、多次元検出器 関連の機器は2013年10月の時点で納品が完了 し、2013B期より性能確認などの立ち上げ作業 が始まっている。この報告では大型設備のうち、 多次元検出器についてまとめた。

2. 多次元 X 線検出器装置概要

今回導入した多次元検出器は、Dectris 社製 の2次元検出器 PILATUS 100K(素子厚さ:1 mm) と1次元検出器 MYTHEN 1K(素子厚 さ:450µm) である。いずれも、SPring-8 内で も多くの利用実績があり、6 桁以上の高いダイ ナミックレンジとミリ秒に迫る高速撮影が可能 である。PILATUS は多結晶体の粗大粒や配向 性など2次元検出器の特徴を活用したX線回 折測定を想定し、一方、MYTHEN は PILATUS に比べて3倍以上角度分解能が高いため高分解 能のX線回折測定を想定した。

従来、サンビームのX線回折測定で用いて きたシンチレーションカウンターなどの0次元 検出器に比べて、2台の検出器を用いると多次 元データが取得できるため大幅に質が向上し、 測定の効率化も期待できる(図1)。例えば、 粉末試料の相変化を in-situ 測定する実験へ新 たに対応することや、逆格子マッピングや残留 応力測定など比較的狭い散乱角内を測定する実 験の測定時間の短縮が図られる。

さらに、サンビームでは各社持込みとなって いた試料加熱装置や雰囲気制御機構も今回共通 設備として導入し、多次元化と高速撮影性能を 活かした実験を可能とした。高温装置には面 内回折を含む広い回折角度が測定可能な Anton Paar 社製の DHS1100 を選定した。DHS1100 は 1100℃までの温度と試料雰囲気を制御しなが ら、相変化過程の in-situ 測定へ対応する。

従来の0次元検出器と今回導入した2台の多 次元検出器は、それぞれの特徴を活かして相補 的に利用できるように配置の仕方を工夫した。 従来検出器用のX線回折装置のスリット系や 検出器ホルダをそのままにして、X線回折計の



図1. X線回折実験における大型設備導入の狙い。

2 θ アーム上に光学ベンチを新設することによ り2台の多次元検出器を20の同軸上に設置で きるようにした。サンビームにはBL16XU(XU) とBL16B2(B2)にそれぞれ1台のX線回折 装置がある。多次元検出器用の部品類を共通化 して、2 台の X 線回折装置間で容易に移設がで きるようにした。多次元検出器の測定で対応す る散乱角はXUとB2ともに、0度から150度 程度である。多次元検出器のカメラ長は、光学 ベンチ上で、XU回折計では200 mmから1000 mm間、B2回折計では200 mmから850 mm間 が自由に選べる。図2にXUとB2のX線回折 装置に新設した多次元検出器用の光学ベンチお よび設置した検出器を示す。MYTHEN には粉 末回折のアンブレラ効果などを軽減するための 長尺スリットや、さらに面内回折(XU 回折計 のみ)時にX線の照射領域が広がることによ る回折位置のぼけを軽減するために長尺のダブ



図2. BL16XUおよびB2回折計用に導入した 多次元検出器関係の機器の写真。(a) XU回 折計上に設置した MYTHEN とスリット。(b) XU回折計上に設置した PILATUS。(c) B2回 折計と多次元検出器用の光学ベンチ。



図 3. PILATUS 用の可搬式架台

ルスリットも利用できるようにした。

PILATUS に関しては、X 線回折計装置を用いない利用も想定して、2 次元検出器の受光面方向を拡張する自動 YZ の2 軸とカメラ長方向の手動 X 軸を装備した可搬式の架台も準備した(図 3)。この架台の YZ の 2 軸の可動域はともに 300 mm で、PILATUS の受光面積(83.8×33.5 mm²)では測定できない広い範囲に対応する。XU および B2 回折計の下流に設置できるほか、今後 XU のマイクロビーム形成装置や B2 の XAFS 装置と組み合わせた応用も期待される。

3. 立ち上げ状況

2013年10月にXU回折計を用いて3日間の オンラインの立ち上げ作業を行った。作業では 多次元検出器とソフトウェアとの通信や、回折 計に設置した場合の各散乱角度での設置精度、 納入した各種機器類の動作などを確認した。こ の立ち上げ作業には共同体を構成する全13社 より参加者があり、各社の期待の高さがうかが われた。

図 4 (a) は X 線エネルギー 10keV を用いて、 PILATUS で測定した CeO₂ 粉末の (111) と (200)

のX線回折結果である。検出器の閾値を5keV (middle gain) にして、Cu 箔を CeO, 粉末前に置 いて Cu の蛍光 X 線が励起される条件で測定し ている。蛍光 X 線が PILATUS に入ると半導体 素子つなぎ目に由来するグリット状のパターン が観測された。図4(b)は粉末試料前にCu箔 がある状態において検出器の閾値を変化させた 結果と、Cu 箔がないときの X 線回折を示して いる。PILATUS で測定したデバイリングは、ソ フトウェア FIT2D[2] を用いて、同じ散乱角度 で積分して散乱角対強度のデータに変換してあ る。蛍光X線に由来するグリット状のパター ンは図4(b)のX線回折プロファイル上でも ノイズとして確認されている。次に、蛍光 X 線の影響を調べるため、MYTHEN についても 10keVのエネルギーを用いて同様な条件で測定 を行った。図5はCuの蛍光X線の有無と、検 出器の閾値を変化させた場合の強度変化を示し たものである。MYTHEN と PILATUS で測定し た CeO, 111 回折のピークトップ強度と、ピー クトップ強度とバックグラウンド強度の S/B 比 をそれぞれ図5(a)と図5(b)に示す。試料前



図 4. PILATUS で測定した CeO₂ 粉末の X 線回 折測定結果。(a) Cu 箔からの蛍光 X 線と粉末 回折線を同時に測定した結果。

(b) デバイリングを同散乱角度で積分し、蛍光 X線の有無と閾値を変化させた結果の比較。



図 5. 蛍光 X 線の有無と閾値を変化させた ときのシグナル強度と S/B 比の変化。(a) MYTHEN の結果。(b) PILATUS の結果。

に Cu 箔を置いた吸収の影響のため、Cu 蛍光 X線なしの結果の方が Cu 蛍光 X線ありに比べ て、ピーク強度が強い。閾値は入射エネルギー に対して 50%程度(今回は 5 keV)が推奨値で ある。例えば、図 5 (a)の Cu 蛍光 X線なしの 結果は閾値を増加させて入射 X線エネルギーに 近づけると S/B は変わらずに、ピーク強度が減 少している。一方、Cu 蛍光 X線ありの結果は、 MYTHEN と PILATUS ともに閾値を増加させる と、ピーク強度は減少するものの、蛍光 X線の 影響を低減させるため S/B は増加している。以 上より、PILATUS と MYTHEN は閾値を調整す ることで蛍光 X線の影響を軽減して、高い S/B にて実験ができることが確認された。

次に大型設備導入の狙いの1つである試料 加熱中の in-situ 相変化の実験例を示す。Anton Paar 製 DHS1100 と PILATUS を用いて、鋼板 (Fe - 0.5 mass% C - 1 mass% Si)の加熱中のX線 回折を観察した。高温 in-situ X線回折測定して いる外観を図6に示す。Arをフローした試料



図 6. 高温装置と PILATUS を用いた、高温 insitu X 線回折実験の外観写真。

雰囲気にて、1000 ℃まで 200 ℃/min の速度で 昇温したときの2次元回折パターンのスナップ ショットを図7に示す。DHS1100は高速で昇温 しても温度のオーバーシュートが数℃程度で、 200 ℃/min の昇温速度に対しても安定して追 従した。X線回折測定結果は鉄の回折線のほか に、高温装置のグラファイトドーム由来の回折 線も観測されている。Ar ガスをフローしてい るのみのため、残留酸素起因の鋼材表面に形成 される鉄シリケイトや酸化鉄の生成が観測され た。高温では鉄の再結晶化が進み結晶粒が粗大 化する様子や、900℃付近では BCC の α 鉄から FCC の y 鉄への相変態も観測された。PILATUS とDHS1100を用いて、高速撮影能力や粗大粒 対応などの性能が期待通り発揮できていること が in-situ X 線回折実験により確認された。

4. まとめと今後の予定

多次元検出器およびその周辺機器は、2013 年10月のオンラインの立ち上げ作業後、 BL16XUに限定して各社による試用実験を開始



図7. PILATUS で連続測定した鉄鋼材料の 1000℃までの昇温中の in-situ X 線回折結果のう ち500℃、900℃、1000℃のスナップショット。

している。今後、寄せられた意見をもとにした ソフトウェアの開発や、BL16B2 での立ち上げ を行い、2014A 期から各社利用を開始する予定 である。それと並行して、共同作業を通じて、 より具体的な導入効果を確かめる試用実験にも 取り組みたい。

謝辞

多次元検出器の導入には JASRI 豊川様、佐 藤様、小金澤様や NIMS 勝矢様をはじめとする 多くの方のご協力やご助言をいただきました。 ここに感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] サンビーム年報・成果集, Vol.3, part3, (2013).
- [2] A. P. Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, (1997).

サンビーム共同体 多次元検出器装置 SG 主査 (㈱神戸製鋼所(㈱コベルコ科研) 北原 周