

BL8S1

ビームラインの紹介と測定事例

山本健一郎

発表内容

- **BL8S1の紹介**

- 光学系:ビームの特徴
- 実験装置

- **事例紹介**

- 定性分析(相の同定)
- 定量分析(各相の割合)
- 反射率測定



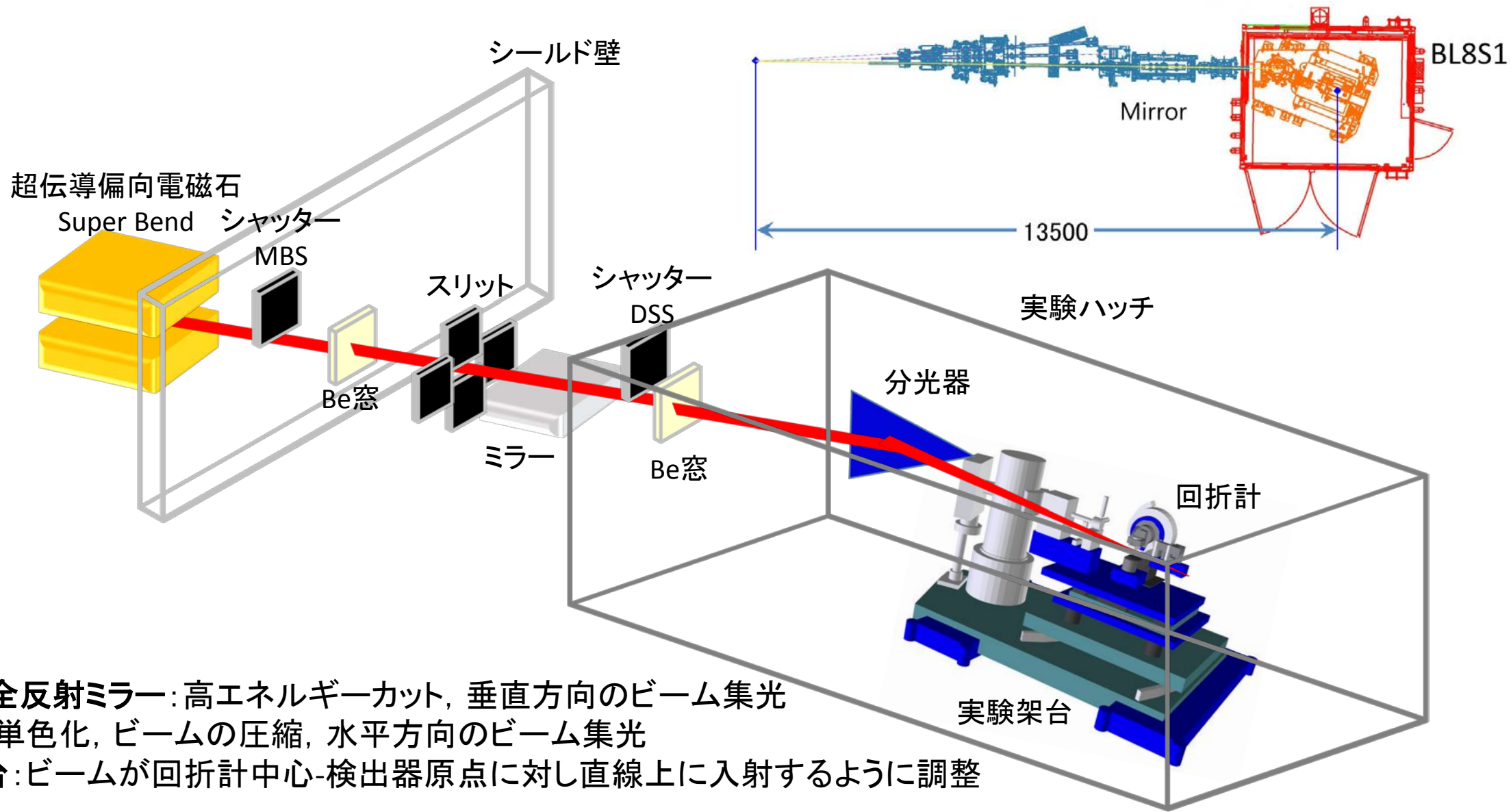
ICDD PDF-4+

統合粉末X線解析ソフトウェア PDXL2(リガク)



薄膜総合解析ソフトウェア GlobalFit(リガク)

あいちSR BL8S1概要 光源～実験ハッチ

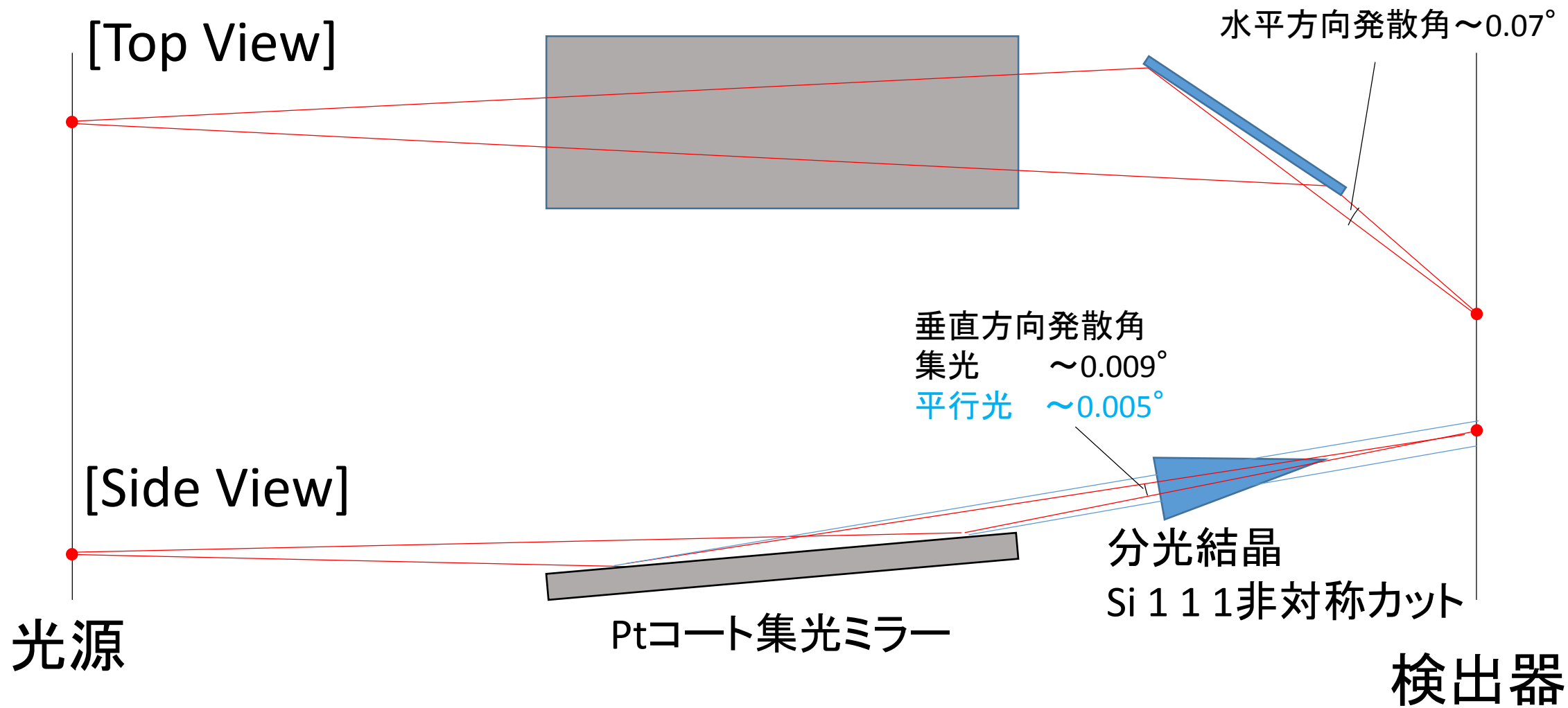


Ptコート全反射ミラー: 高エネルギーカット, 垂直方向のビーム集光

分光器: 単色化, ビームの圧縮, 水平方向のビーム集光

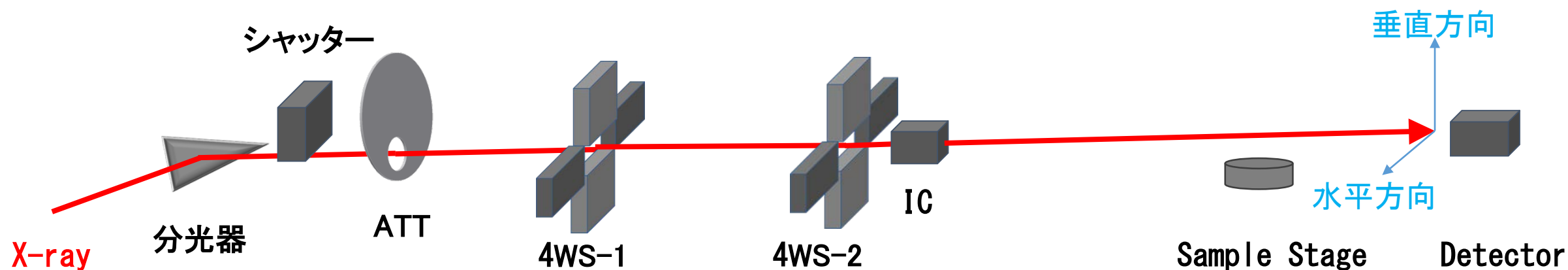
実験架台: ビームが回折計中心-検出器原点に対し直線上に入射するように調整

BL8S1光学配置図 ～集光素子～



- ミラー集光位置は可変。
 - 粉末XRDでは集光(赤線), 単結晶・反射率測定では平行光(青線)と使い分けている。

BL8S1概要 ～実験ハッチ内機器～



実験ハッチ内写真

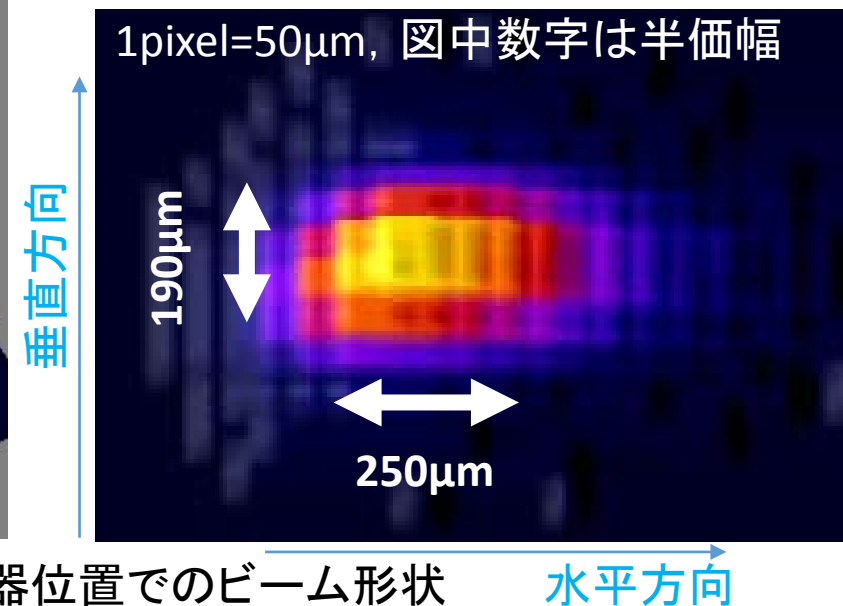
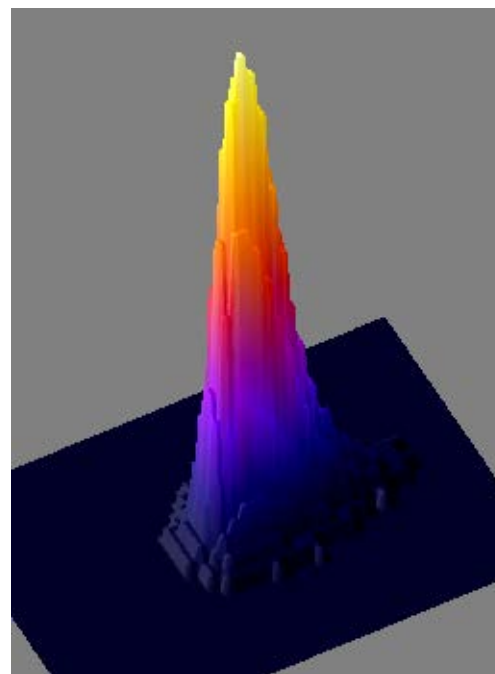


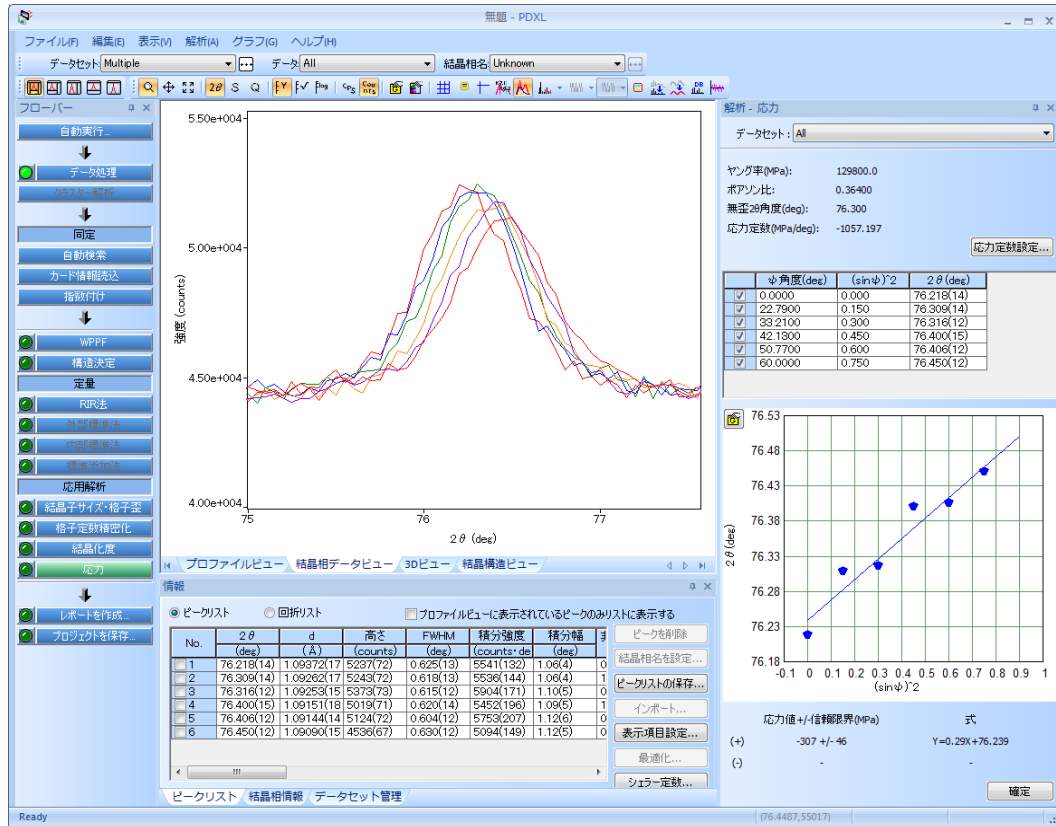
図: 検出器位置でのビーム形状

BL8S1概要 ～ビーム条件～

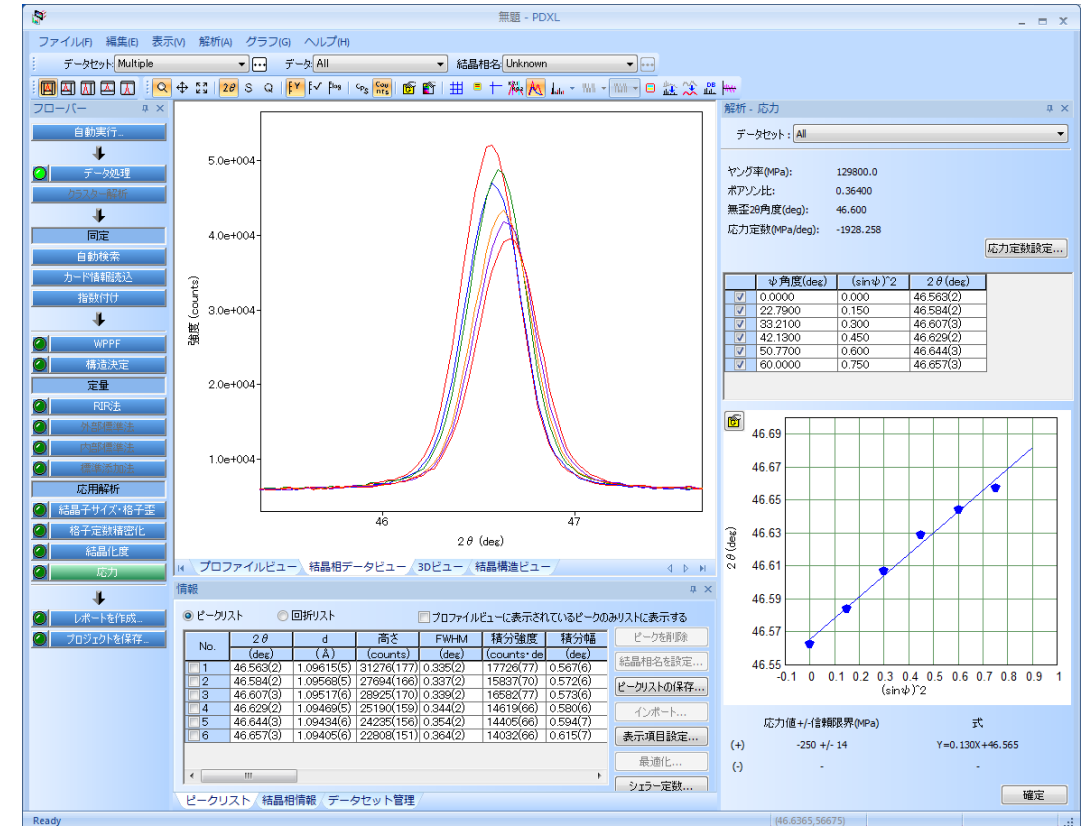
表:ビームラインの光学条件(あいちSR BL8S1)

エネルギー(keV)	9.15	14.2	22.7
分解能($E/\Delta E$) 時 ※縦平行光の	2500	1700	2000
光子数(Photons/sec)	3×10^{10}	1.5×10^{10}	3×10^9
ビームサイズ(焦点位置) 縦横集光	H 0.3mm × V 0.2mm		
縦平行光	H 0.3mm × V 2.0mm		
ビームサイズ(試料位置) 縦横集光	H 0.6mm × V 0.25mm		
縦平行光	H 0.6mm × V 2.0mm		

エネルギーの選択 ～蛍光X線の影響～



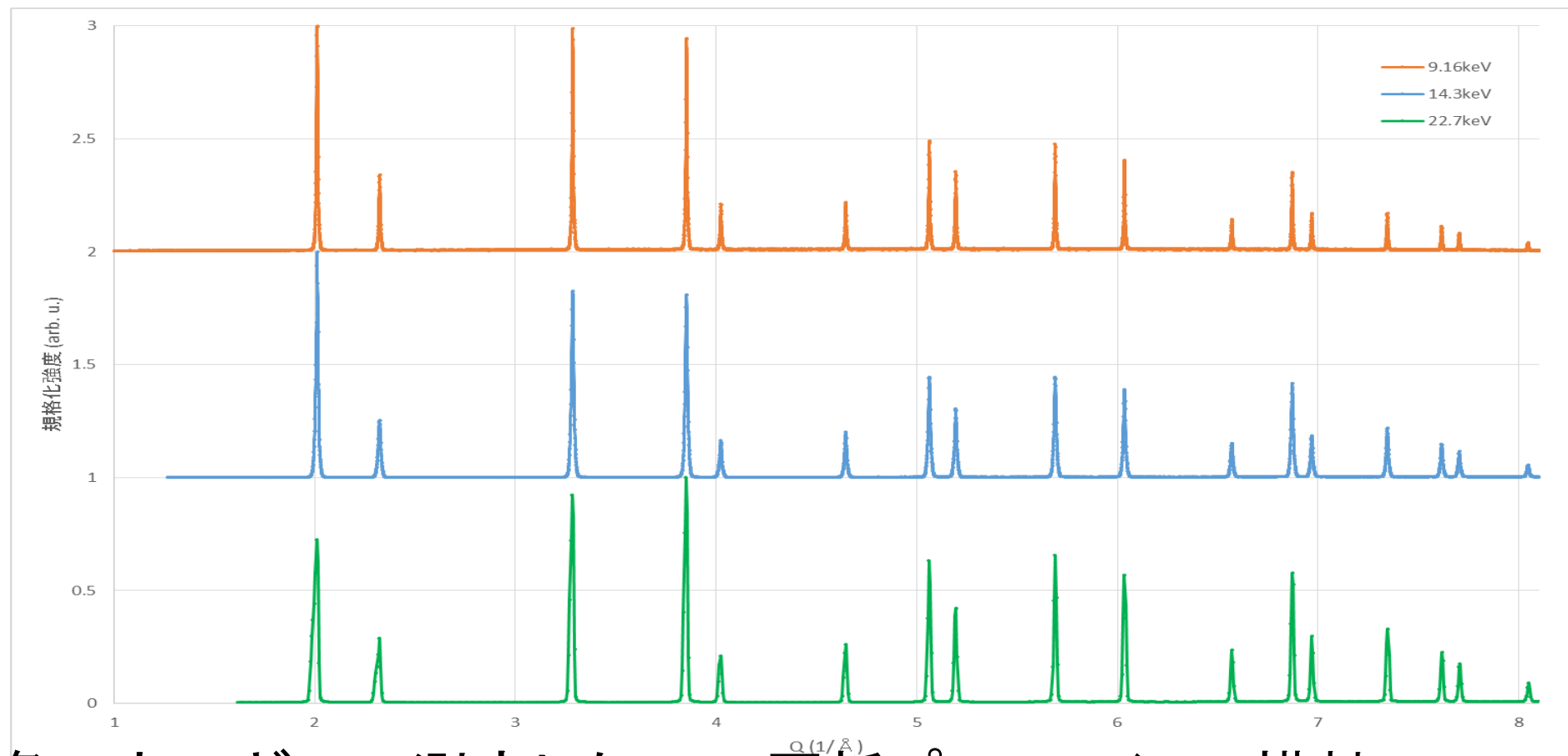
9.16keV



14.3keV

測定例: 銅(K吸収端～9keV) の3 1 1反射残留応力測定

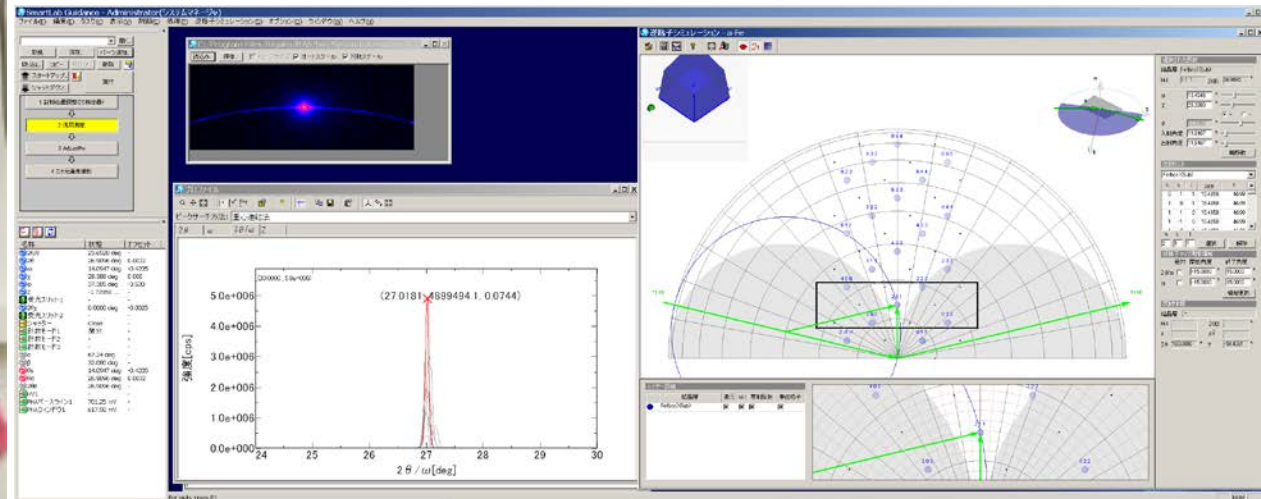
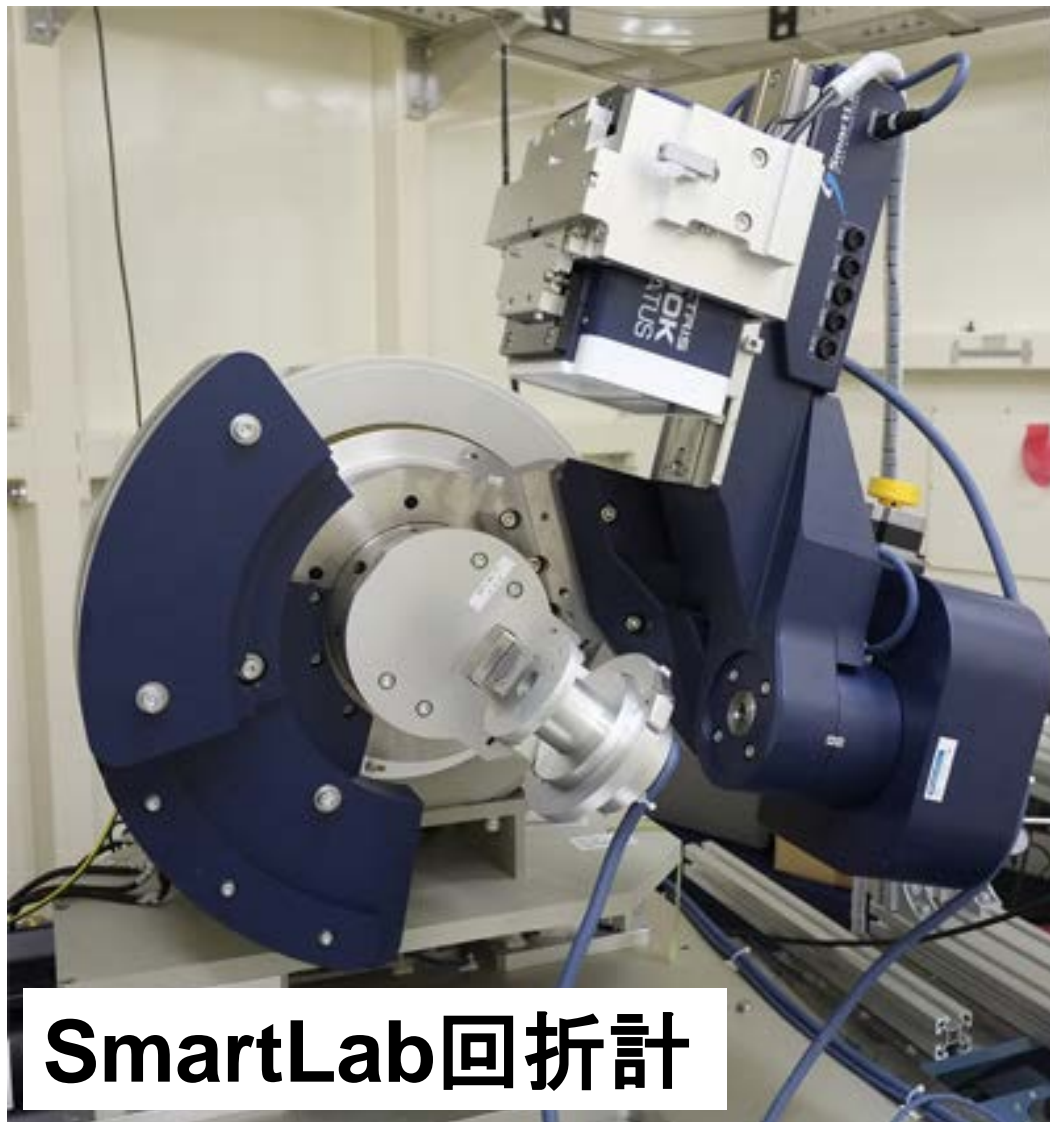
エネルギーの選択 ～分解能と測定範囲～



各エネルギーで測定した CeO_2 回折プロファイル 横軸 $Q=2\pi/d$

9.16keV, $2\theta_{\text{max}}=120^\circ$ 14.2keV, $2\theta_{\text{max}}=68^\circ$ 22.7keV, $2\theta_{\text{max}}=42^\circ$

BL8S1概要 ～回折計～



制御ソフト
SmartLabGuidance

BL8S1概要 ～検出器～

検出器

シンチレーションカウンタ(NaI)

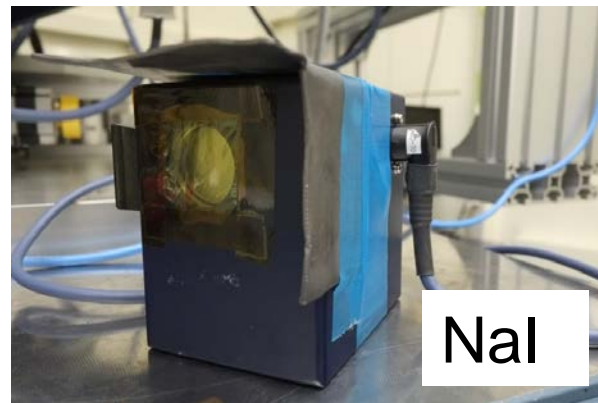
計数限界：～70万CPS

2次元検出器(PILATUS 100K)

検出面積：83.8×33.5mm

ピクセルサイズ：172μm

計数限界：～20万CPS/PIXEL



NaI



ソーラースリット、ダブルスリットと合わせて使用

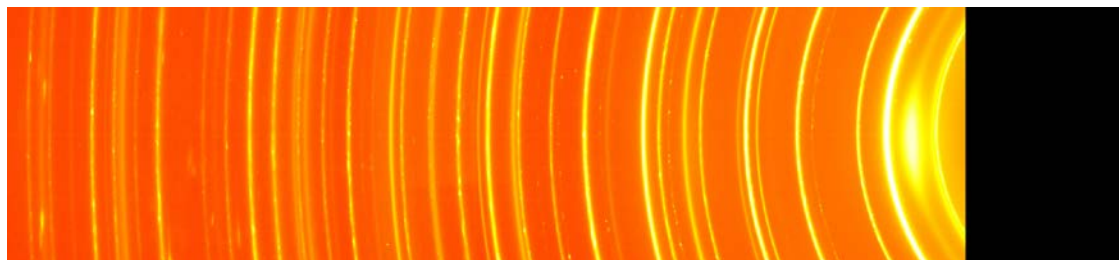
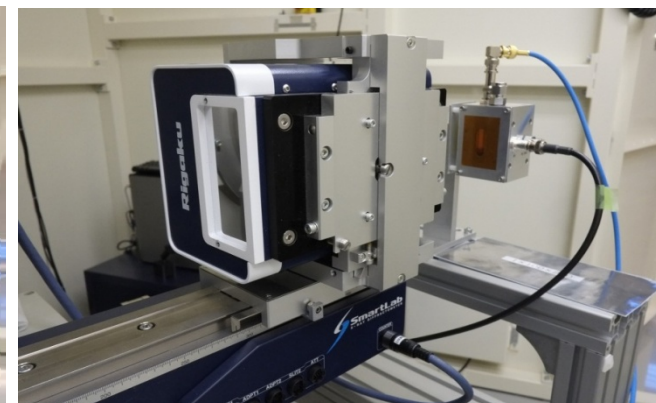


図:2次元検出器連続スキャン画像

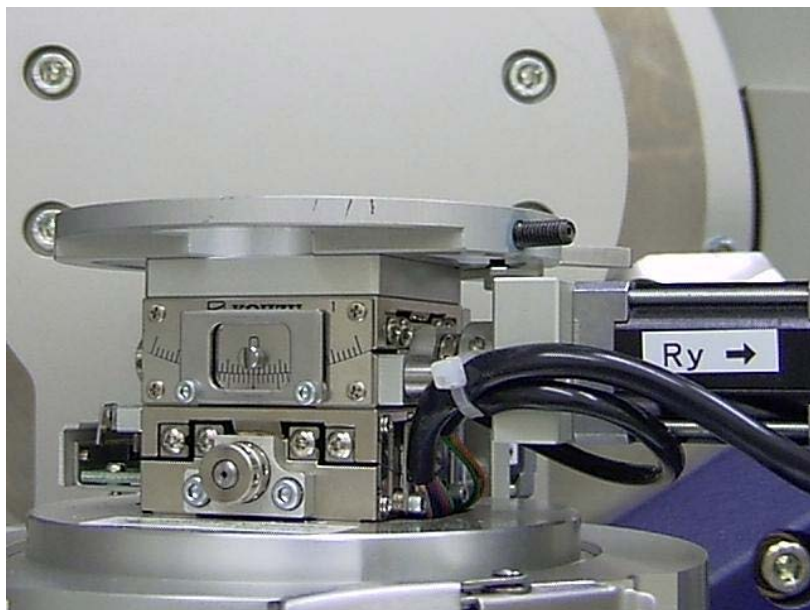


PILATUS 横



PILATUS 縦

回折計オプション ～ステージ～



2軸スイベルステージ

試料あおり軸：可動範囲 $\pm 5\text{deg}$ 、分解能 0.001deg

用途：面内回折、反射率測定

設置可能試料サイズ：直径 200mm 、厚さ 24mm 以下



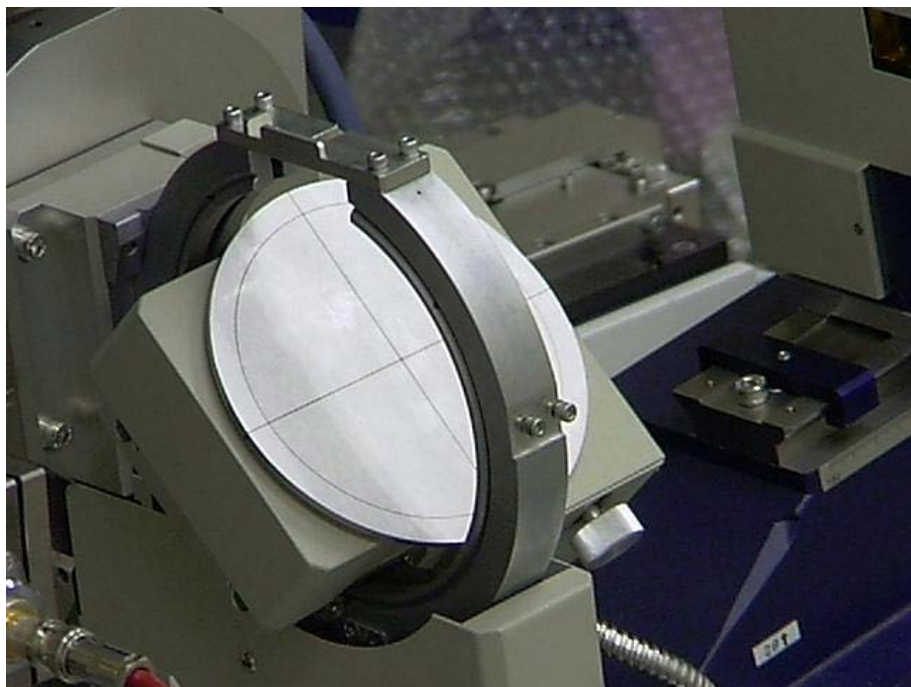
XYステージ

試料水平移動：可動範囲 $\pm 50\text{mm}$ 、分解能 0.001mm

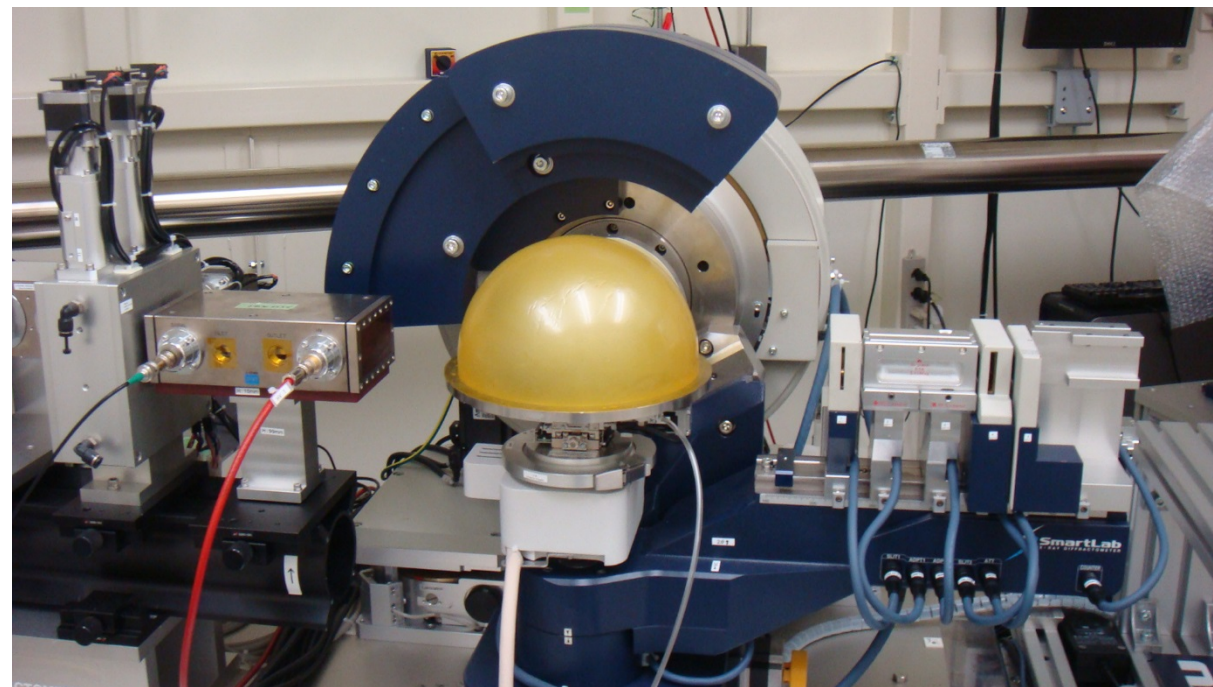
用途：マッピング測定 など

設置可能試料サイズ：直径 100mm 、厚さ 12mm 以下

回折計オプション ～ステージ～



$\chi\phi$ ステージ(写真は $\chi=-45\text{deg}$ の位置)
入射X線周りの回転軸: 可動範囲 $-95\sim 5\text{deg}$
用途: 残留応力測定(側傾法)、極点図測定、
逆光子マップ測定
設置可能試料サイズ: 直径100mm、厚さ9mm 以下



Heフローカプトンドーム
試料周辺をHeガス置換することにより、空気散乱による
バックグラウンドを抑えることができます。
設置可能試料サイズ: 直径150mm、厚さ20mm 以下

アタッチメントと試料板

8インチ

XY-4"φ

標準

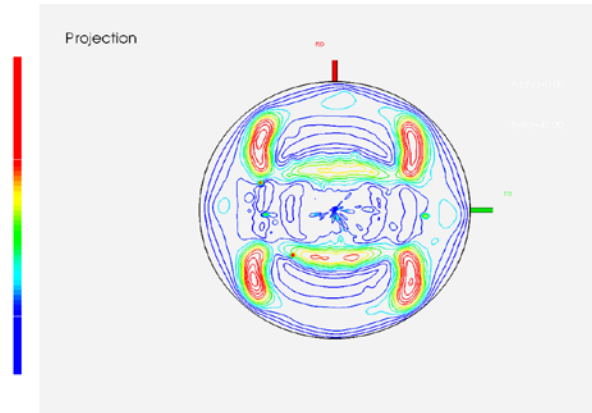
平板用

Xサークル

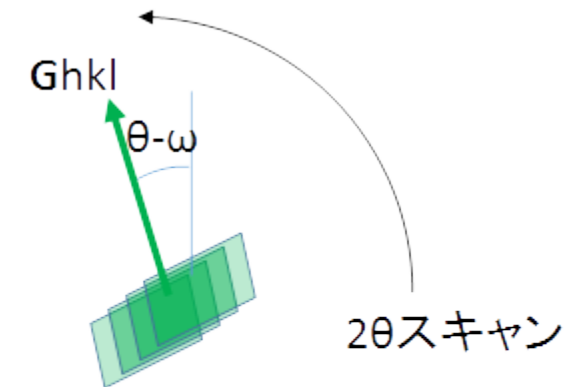
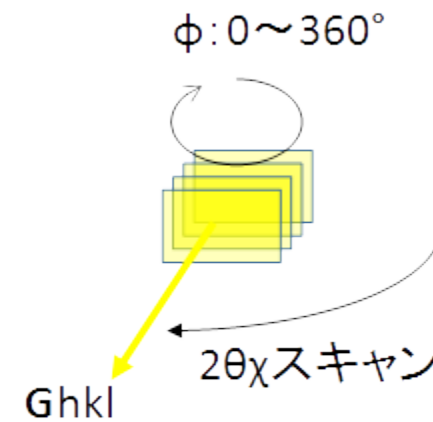
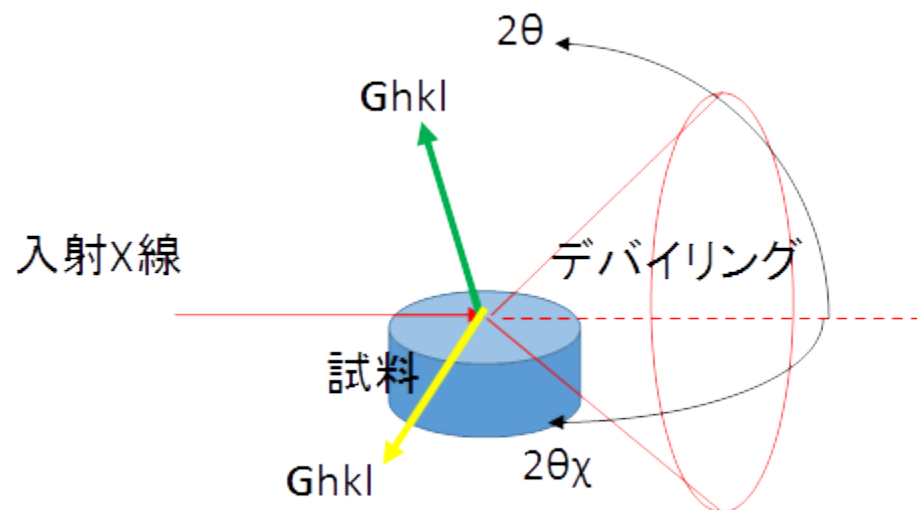
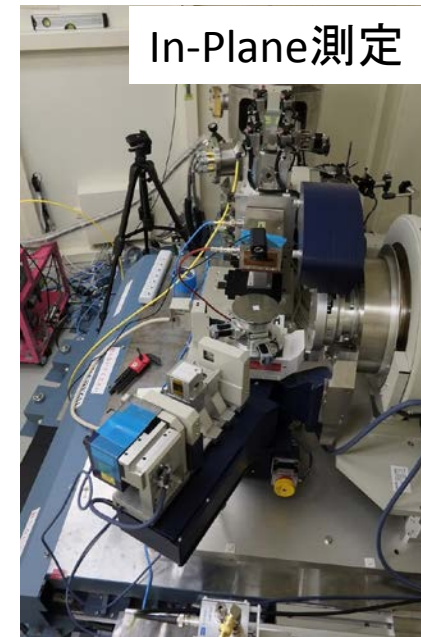
6インチ

4インチ

SmartLab回折計 ～カウンター軸～



2 θ と2 θ_χ を使用した極点図測定も可能



測定可能な逆格子面の方向(ビーム入射角 ω 固定の場合)

発表内容

- BL8S1の紹介

- 光学系:ビームの特徴
- 実験装置

- 事例紹介

- 定性分析(相の同定)
- 定量分析(各相の割合)
- 反射率測定



ICDD PDF-4+

統合粉末X線解析ソフトウェア PDXL2(リガク)



薄膜総合解析ソフトウェア GlobalFit(リガク)

定性分析(相の同定)

データベースとの照合

- 回折ピーク位置
- 回折強度



試料内の成分を決定

- 結晶多形の確認
- 不純物相の確認
- 非晶質相の確認

放射光のメリット

- ピーク分離
- 弱い回折も観測
- 微量相の検出

あいちSRでは、

データベース: ICDD PDF-4+

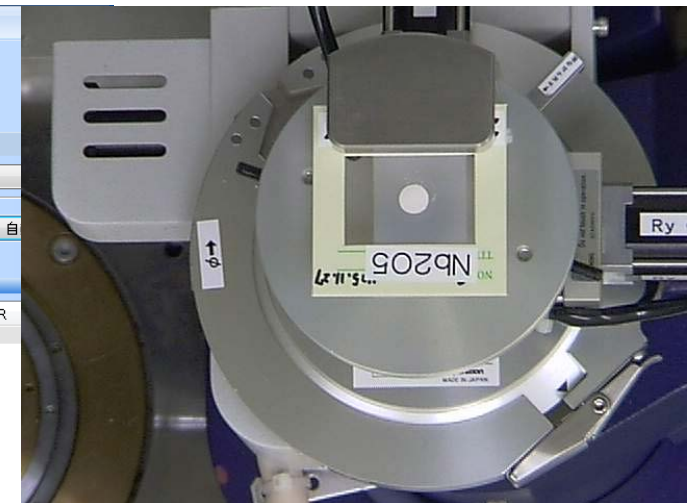
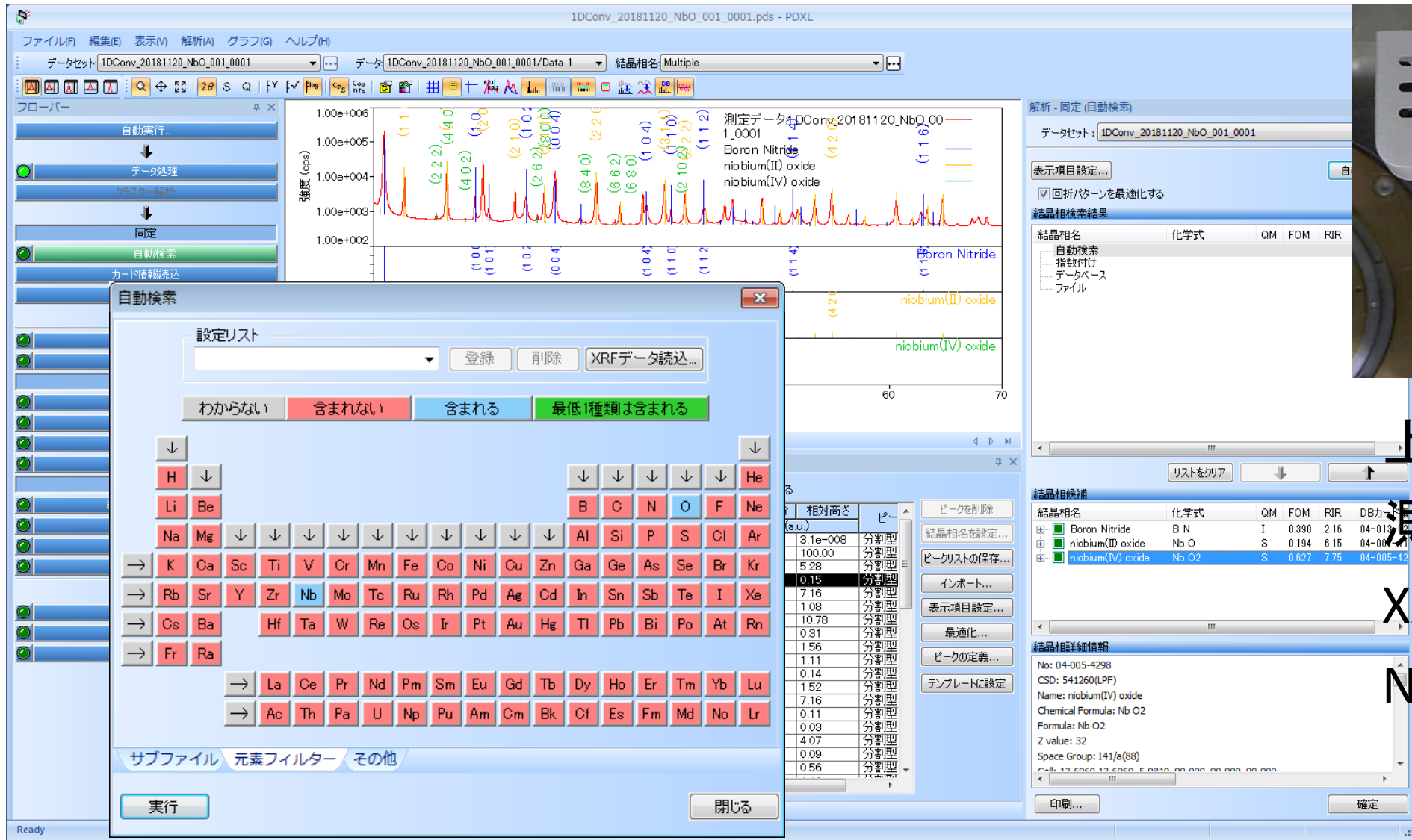
無機物質中心に登録件数40万件以上

解析ソフト: リガク PDXL2

が使用できます。

- 組成がわかっていると解析しやすい
- 非晶質はあまり得意でない

定性分析



上の写真はNb₂O₅

測定例:

XAFS用標準試料

$$\text{NbO} + \text{BN}$$

データベース強度との比較

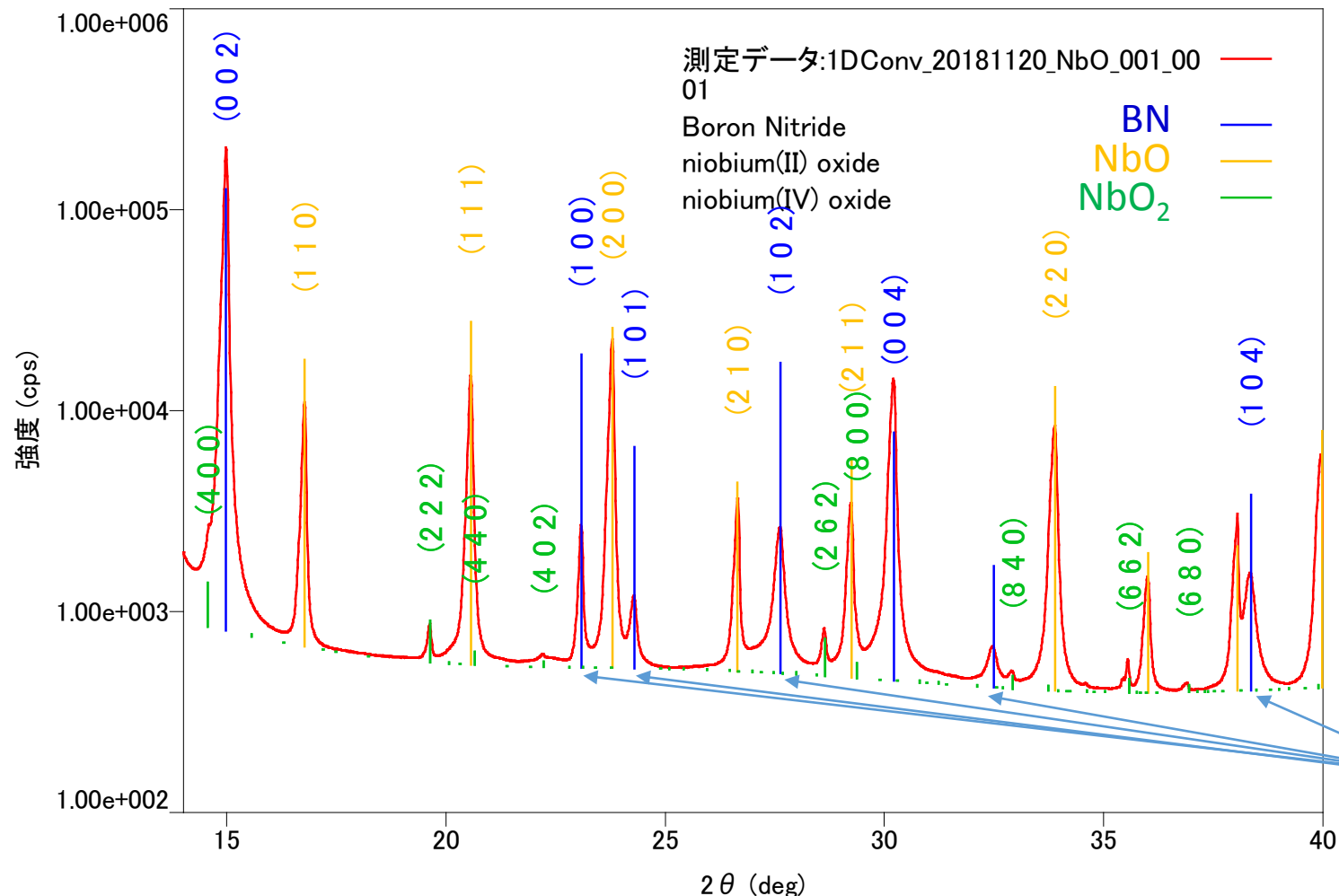


図: 窒化ホウ素の結晶 Wikipediaより
<https://ja.wikipedia.org/wiki/窒化ホウ素>

窒化ホウ素は劈開しやすく
c軸配向している。

図: 相同定結果とデータベースパターン 各結晶相ごとに最強ピークで規格化したデータベース強度が棒で示してある。

定量分析（各相の割合）

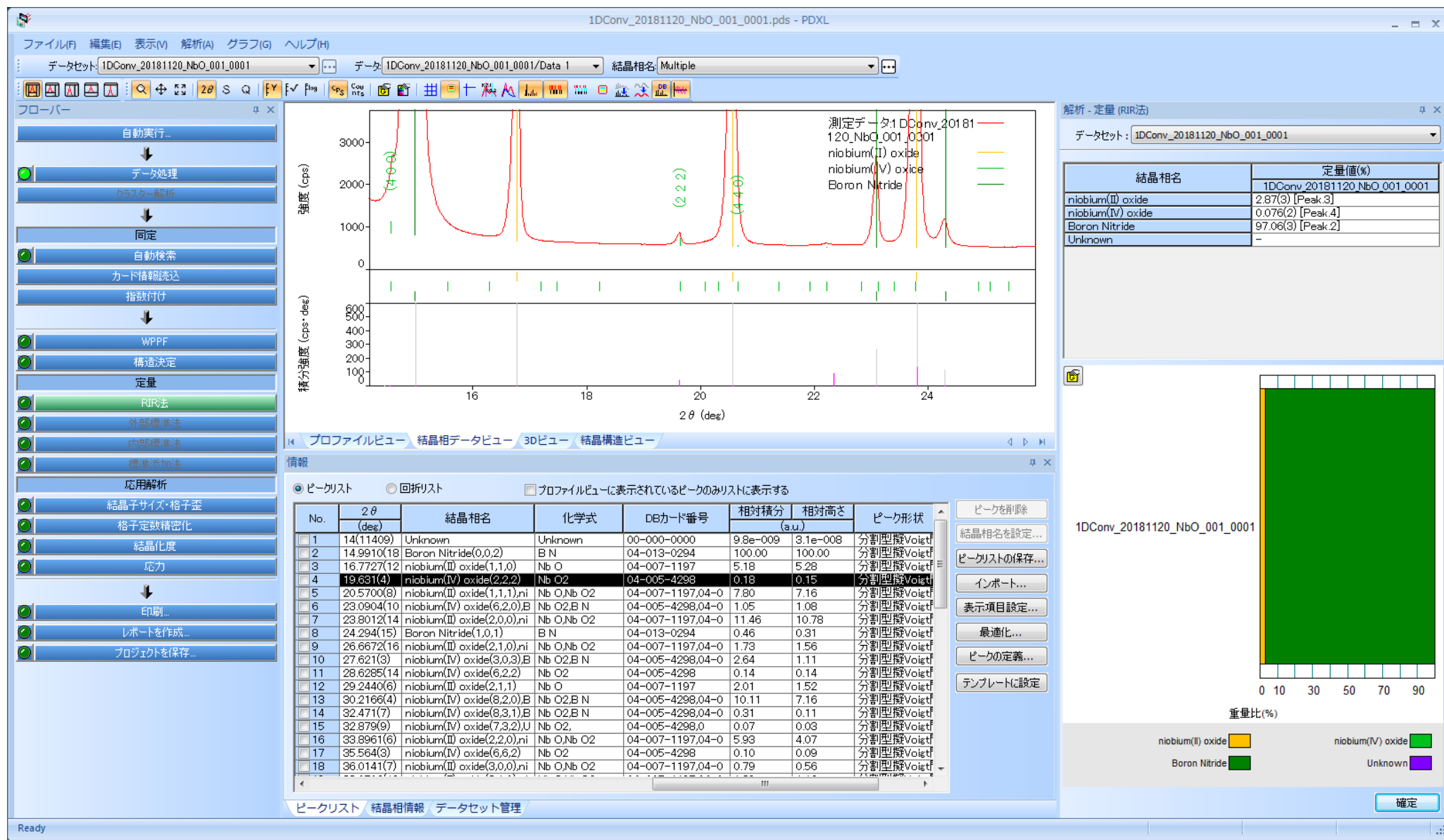
WPPF法は解析の手間はあるが選択配向に強くアモルファス相も扱える（RIR値がわかっている場合）

表：WPPF法とRIR法の比較

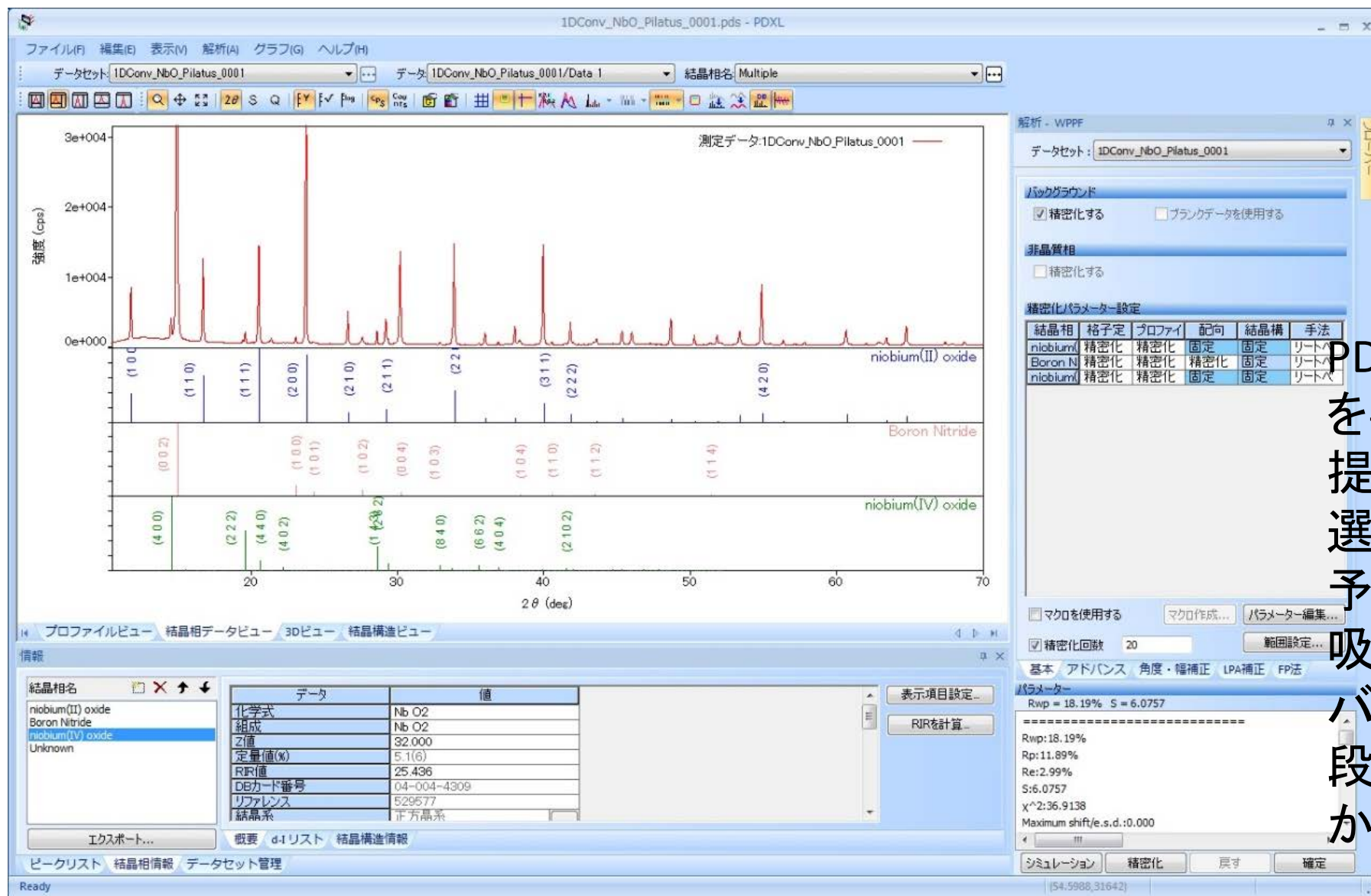
	秤量値 (mg)	調製値	WPPF	RIR	RIR index
BN	42.52	87.72	85.6	97.06	0 0 2
NbO	5.95	12.28	14.21	2.87	1 1 0
NbO ₂			0.17	0.076	2 2 2

他にも従来からの方法
検量線を引くやり方
内部標準法
外部標準法
標準添加法がある。
実試料との強度比較なので
説得力がある一方、
試料調製の手間がある。

RIR法による定量



WPPF (Rietveld法)による定量

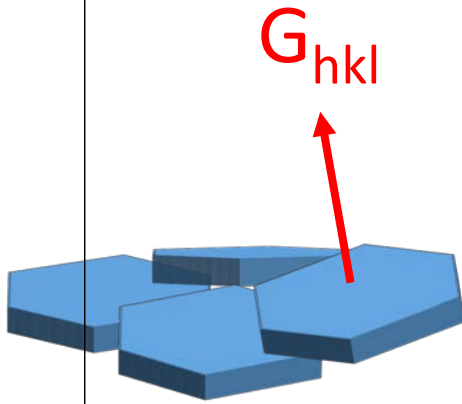


PDXL2では初期パラメータを事前の解析結果から提案してくれる。選択配向のある結晶相も予測する。吸収、偏光因子補正とバックグラウンド等段階的にフィッティングをかけるだけで大体収束する

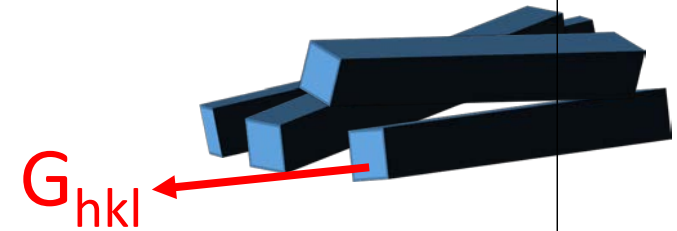
選択配向補正 ～March-Dollase関数～

$$P_K = (1/m_K) \sum_j (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2}$$

W. A. Dollase, J. Appl. Cryst. (1986). **19**, 267-272



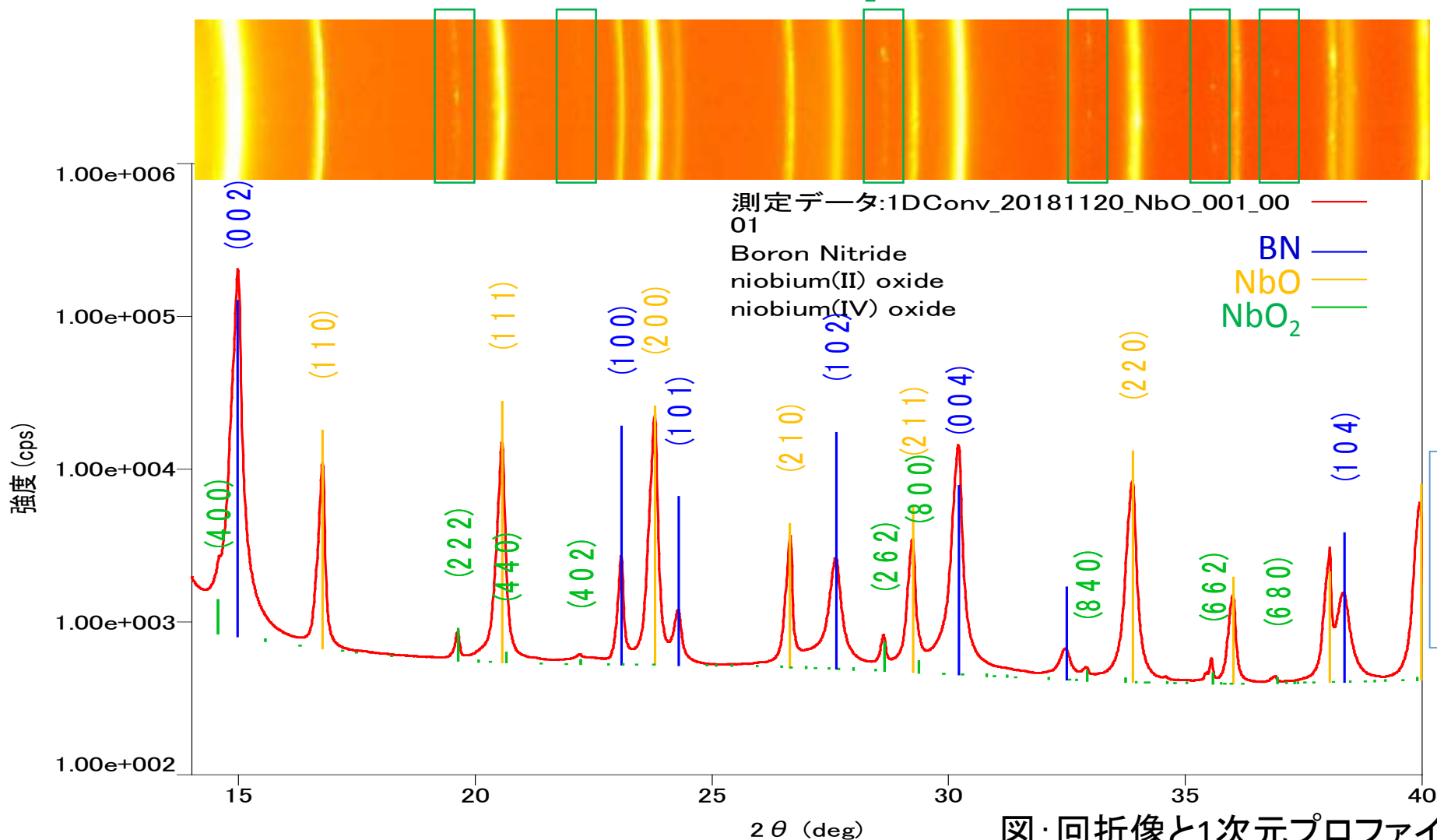
板状結晶：面法線方向を指定する
 $r < 1$ になる。



針状結晶：長軸方向を指定する
 $r > 1$ になる。

微量相で注意すべきこと

微量相NbO₂のデバイリング



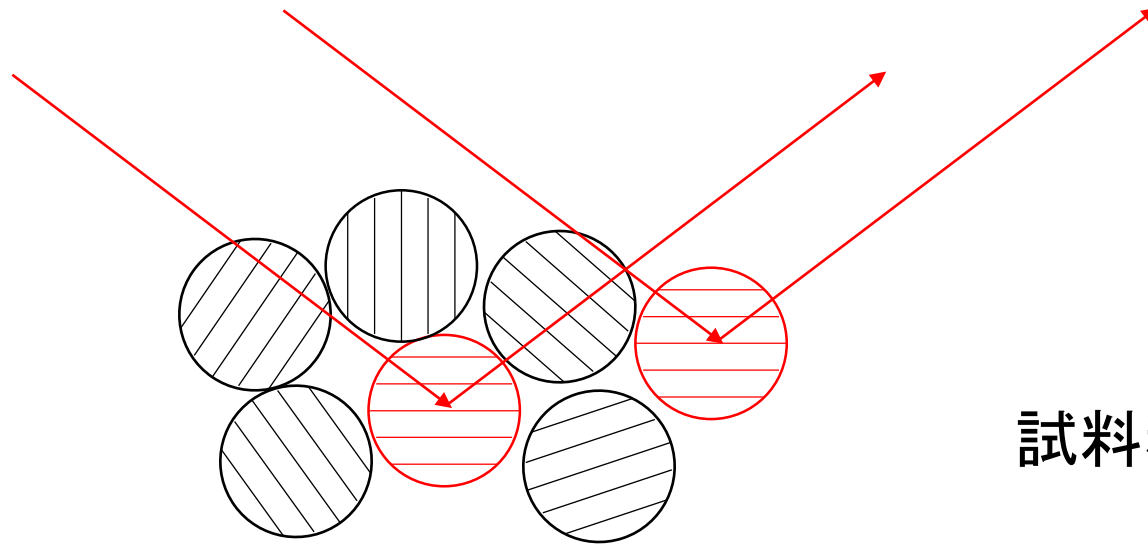
微量相は試料中に含まれる結晶粒の数が少ない。



精度があまり良くない。
2次元検出器の利用と
試料揺動などで回折に寄与する
粒子数を稼ぐ必要がある。

図: 回折像と1次元プロファイル

粒子統計誤差



粉末XRDの試料は
粒子数が十分多く、粒径が均一で配向がランダム。
→バルク、薄膜など試料調製しない場合は...

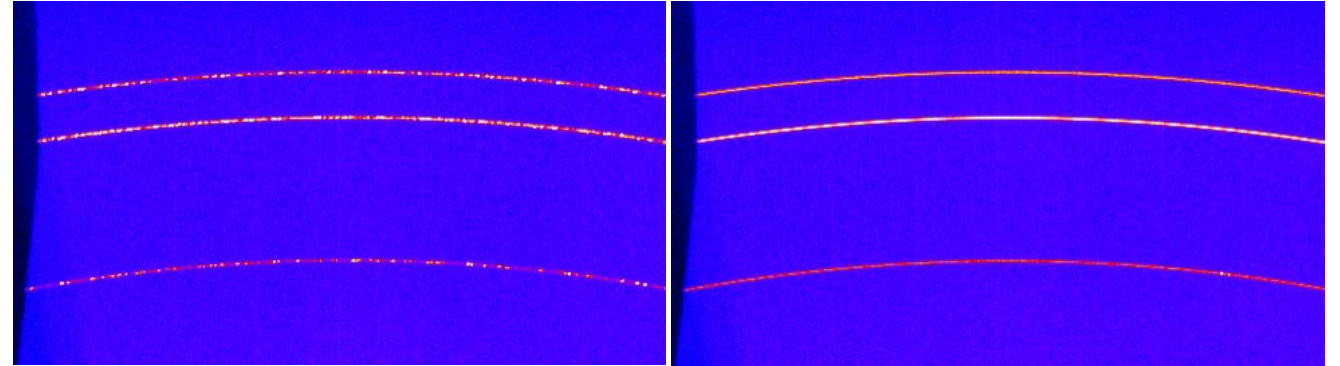
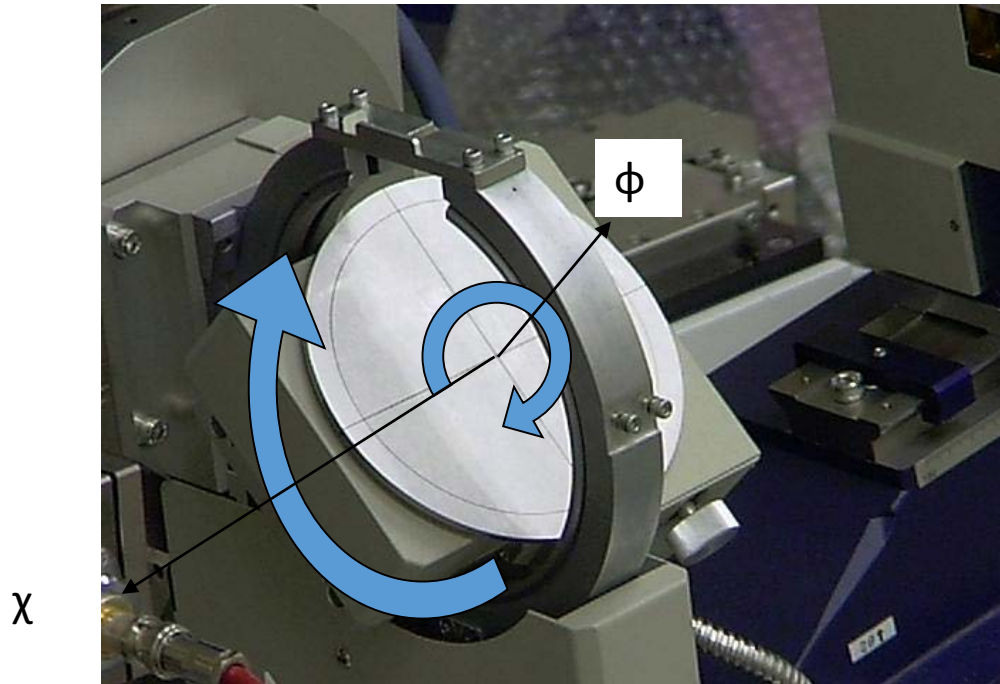
試料粉碎が最も効果的

粒子数の増加
粒径の均一化
選択配向の抑制

例えば、粒径が均一で配向がランダムな場合に、
ある回折面で回折に寄与する粒子数の期待値が100個だとすると、
実際に測定で観測される粒子の数は100個かもしれないし101個かもしれない。
カウントをいくらためても標準偏差 $\sqrt{100}=10 \rightarrow$ 相対的な強度変動が10%以上現れる。

2次元検出器でデバイリングの一様性を確認
繰り返し測定で強度再現性を確認

試料揺動



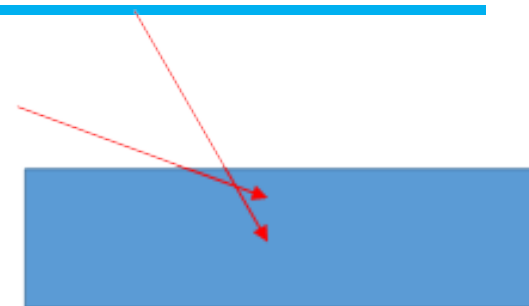
揺動なし

揺動あり

SmartLabでは χ 、 ϕ の2軸同時揺動が可能

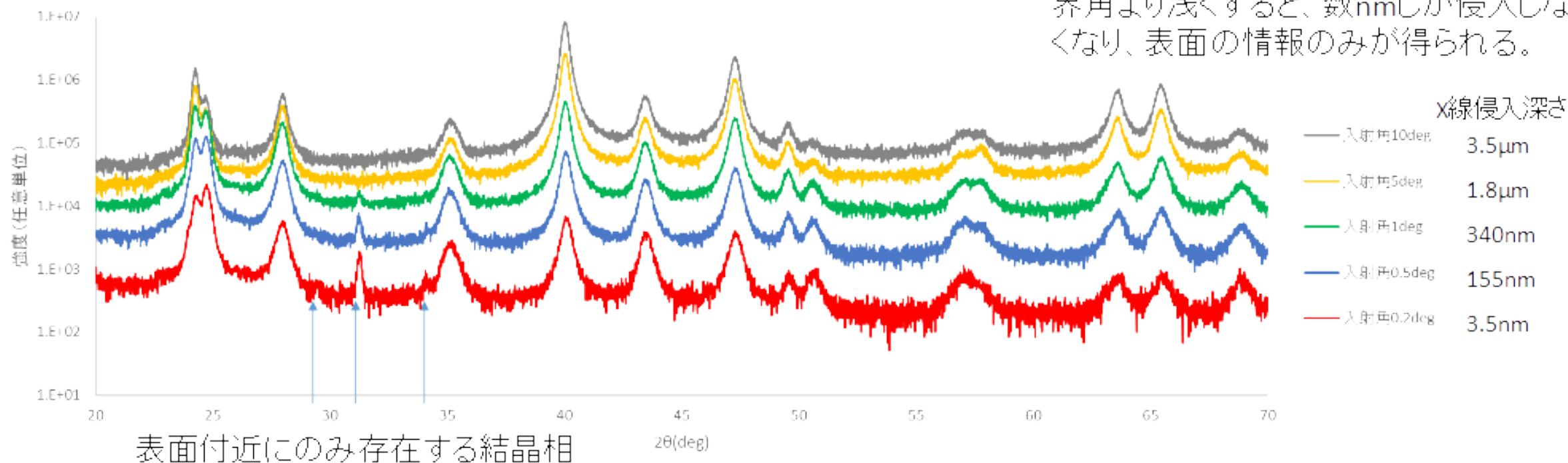
但し、測定によっては揺動軸が制限されたり、揺動が良くない場合もあります

応用：表面回折

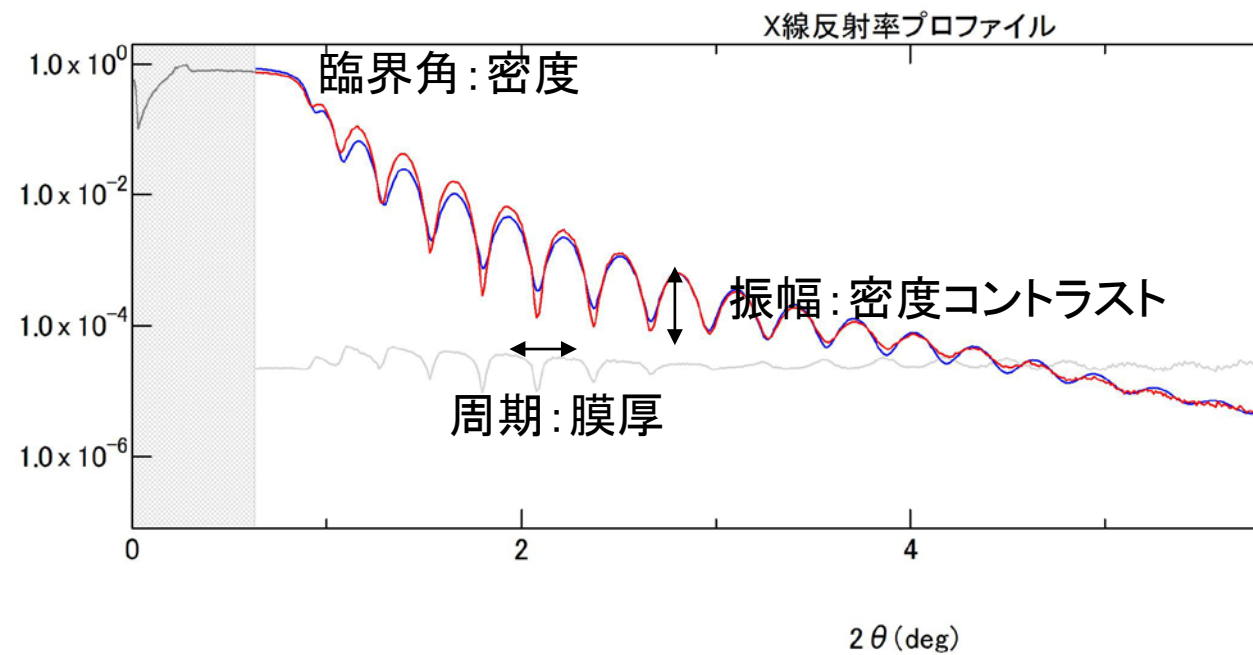
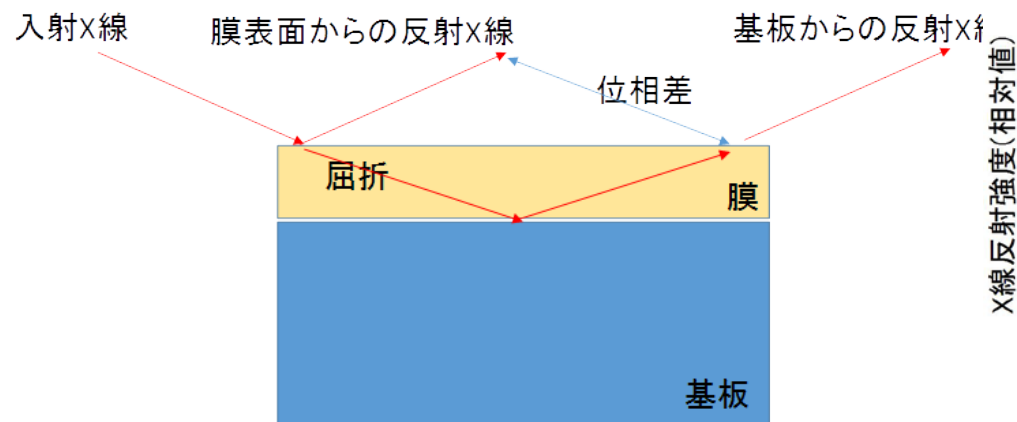


X線入射角度を変化させてとったSUS304圧延板の回折プロファイル
※見やすいように各データにはオフセットをかけてあります。

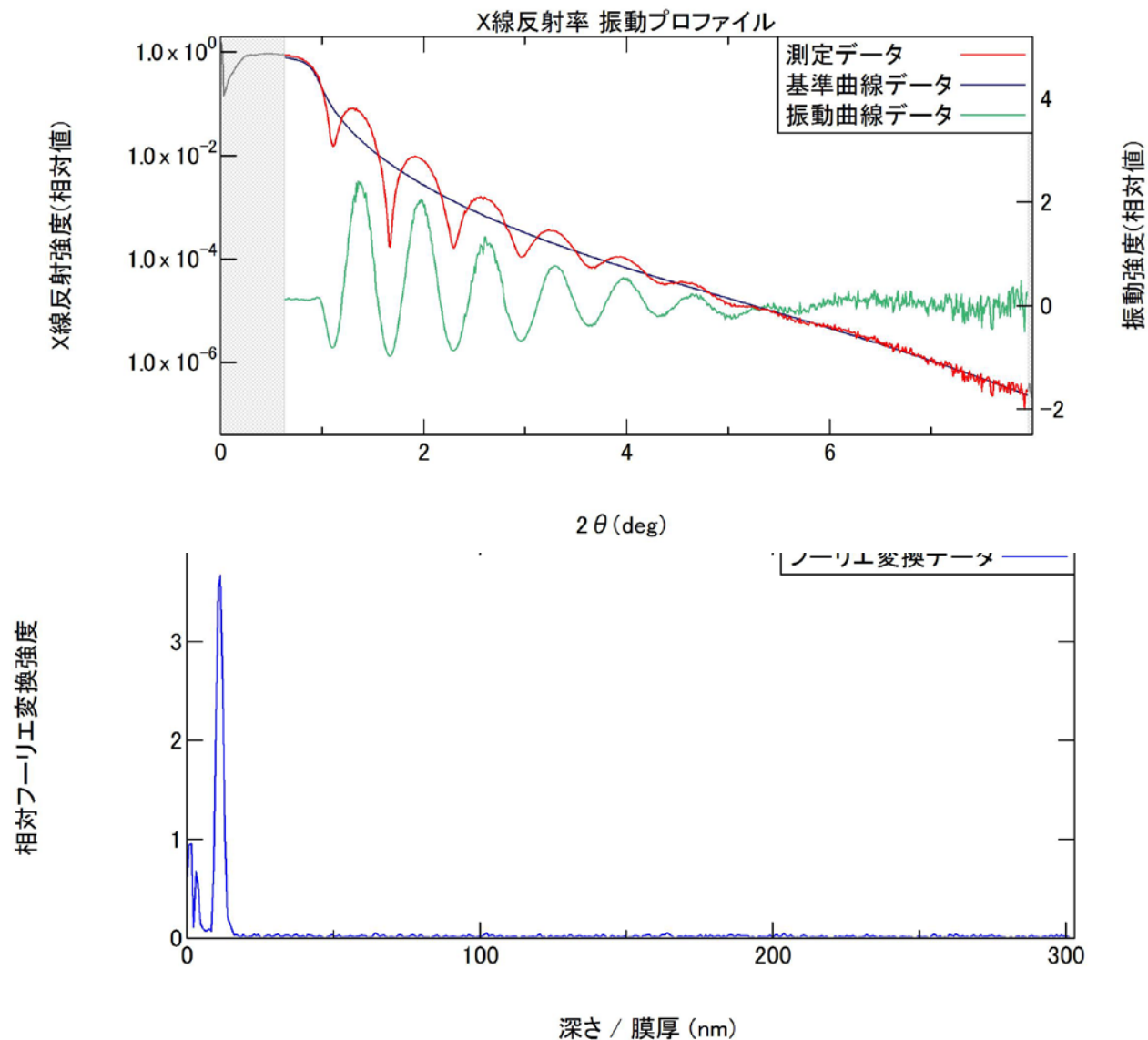
X線入射角度によって試料へのX線侵入深さが変化する。入射角度を全反射臨界角より浅くすると、数nmしか侵入しなくなり、表面の情報のみを得られる。



反射率測定



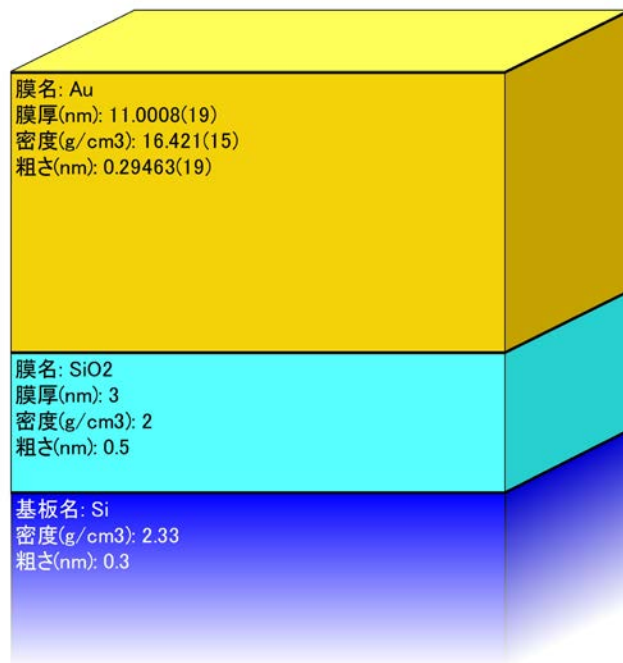
反射率測定解析例 GlobalFit



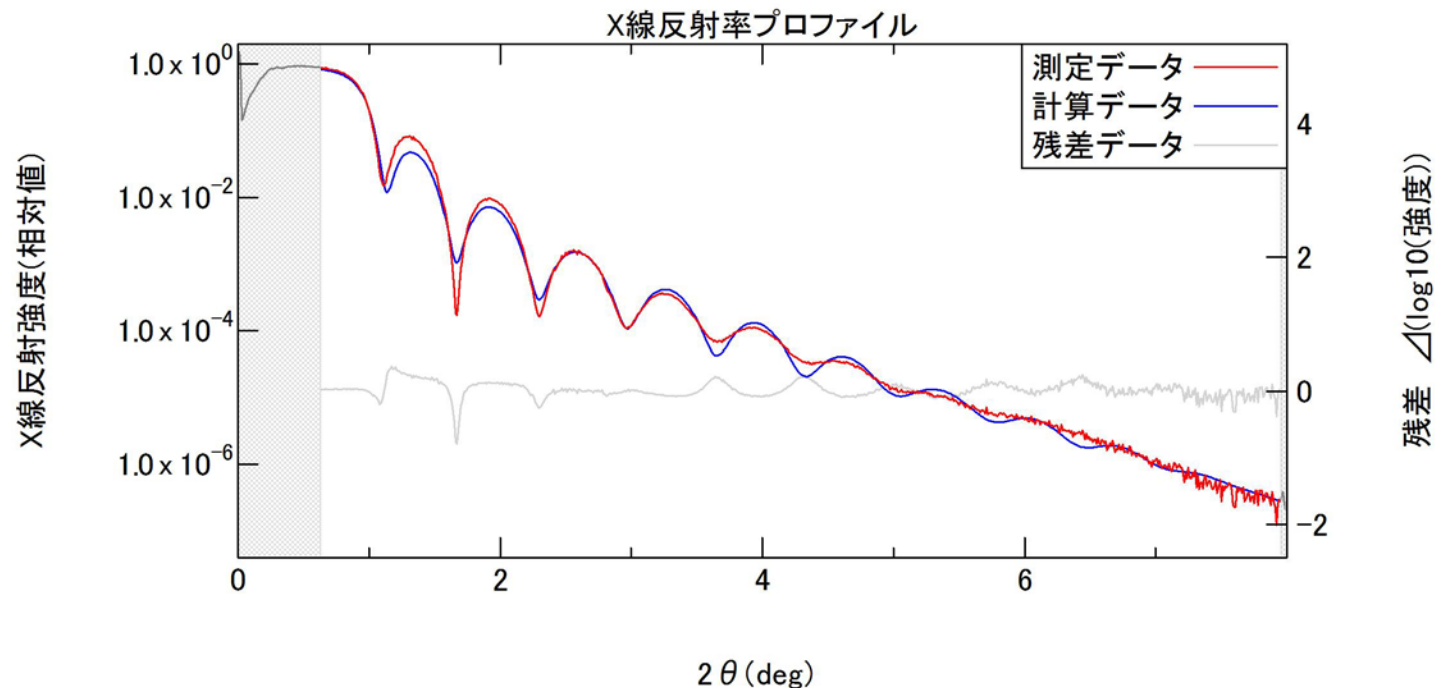
振動抽出

フーリエ変換

反射率測定解析例 GlobalFit



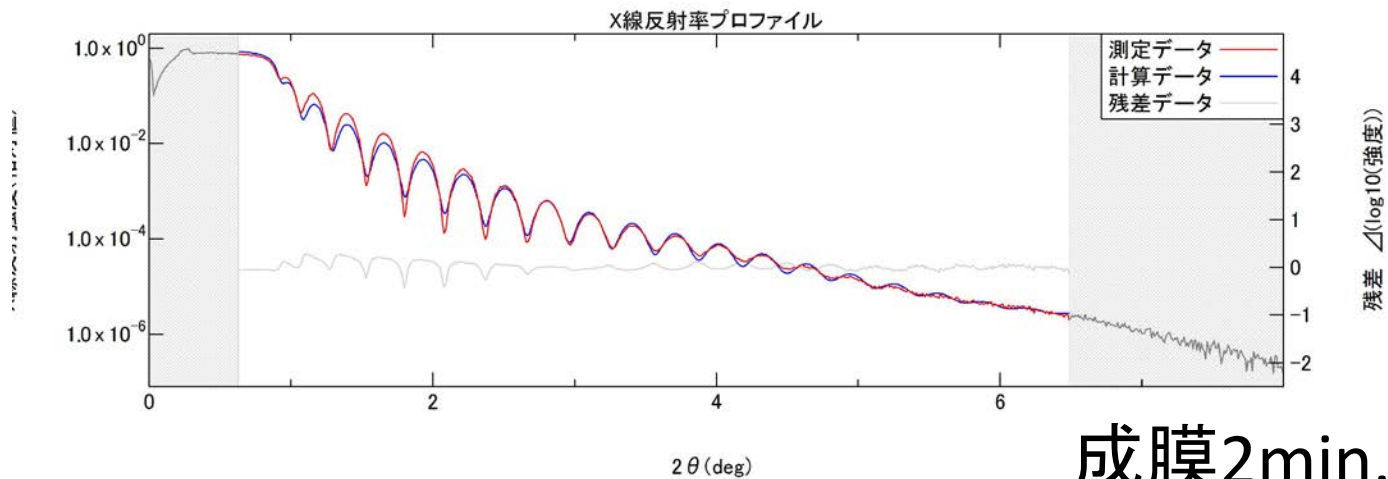
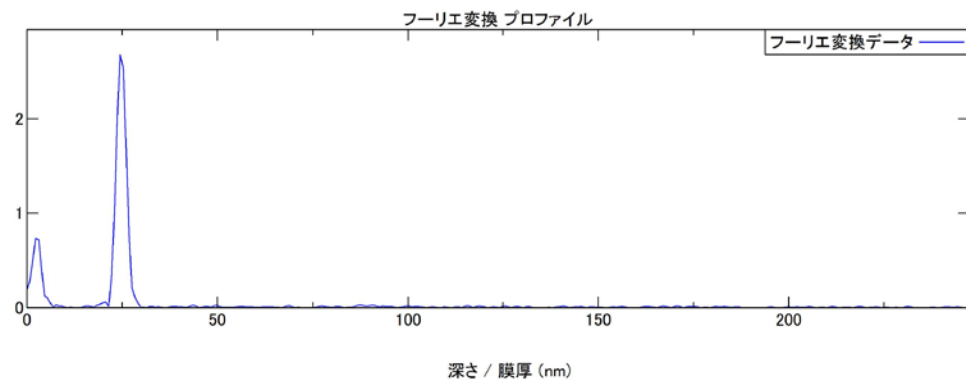
振動抽出



フィッティング

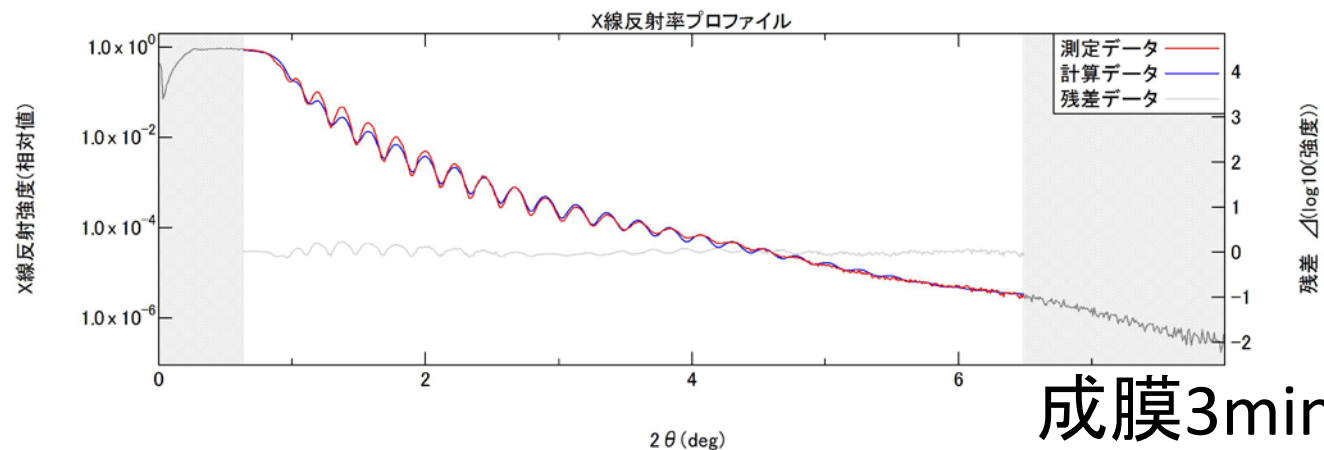
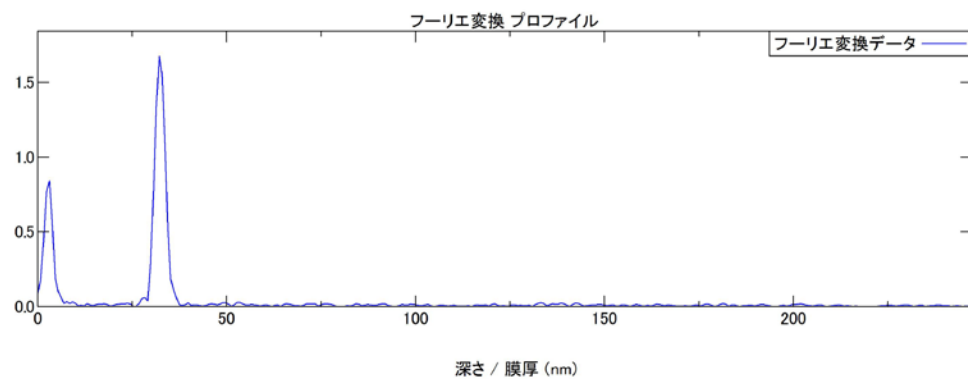
反射率測定解析例 GlobalFit

相対フーリエ変換強度



成膜2min.

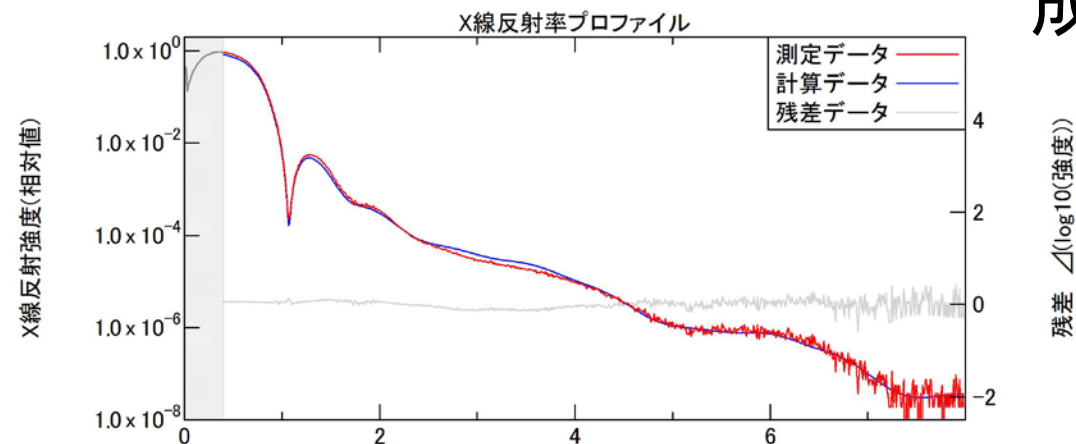
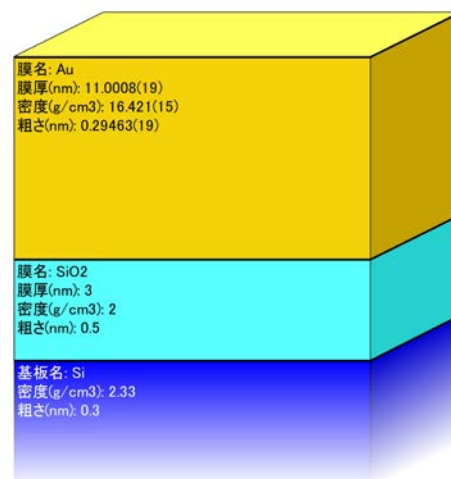
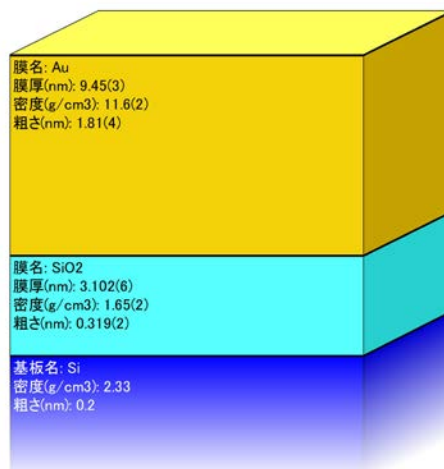
相対フーリエ変換強度



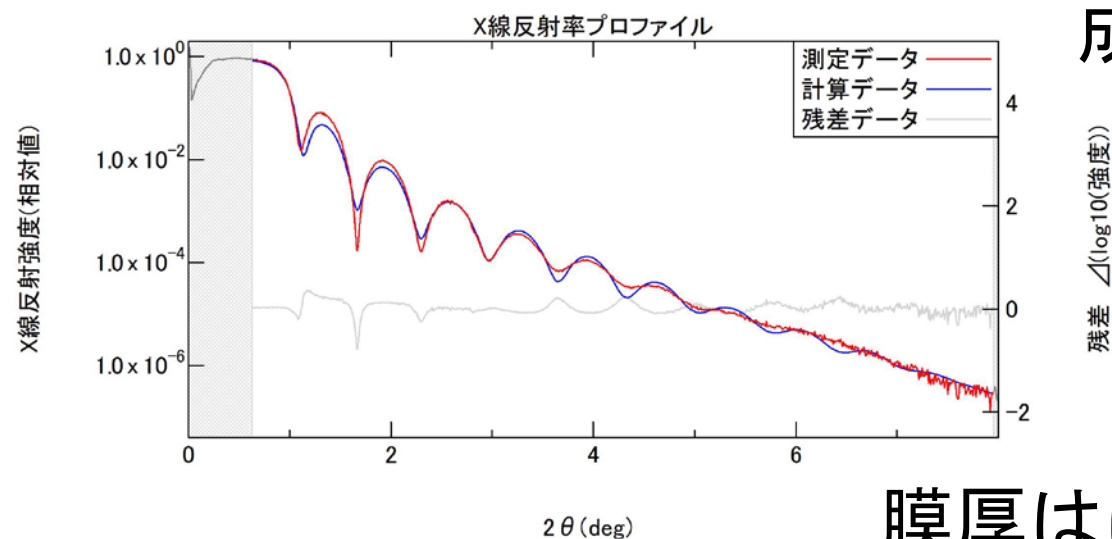
成膜3min.

反射率測定解析例 GlobalFit

荒い膜



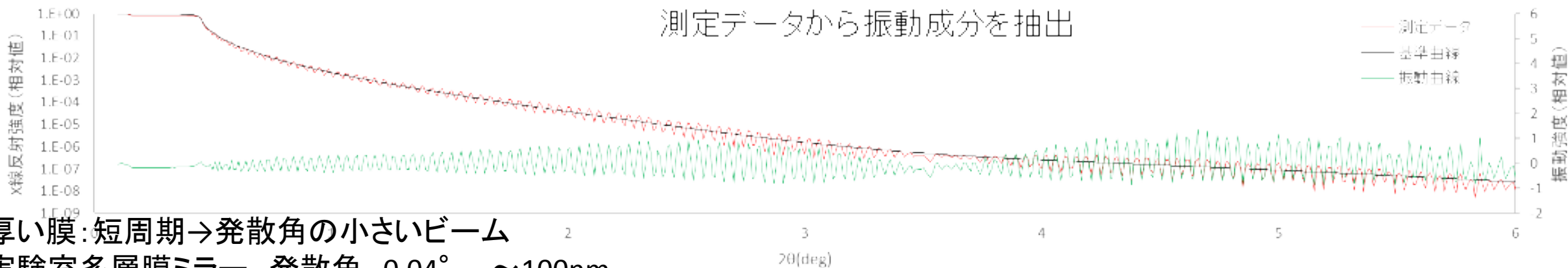
成膜30sec.



成膜1min.

膜厚はほぼ同じ

反射率測定 測定の要件



厚い膜: 短周期 → 発散角の小さいビーム

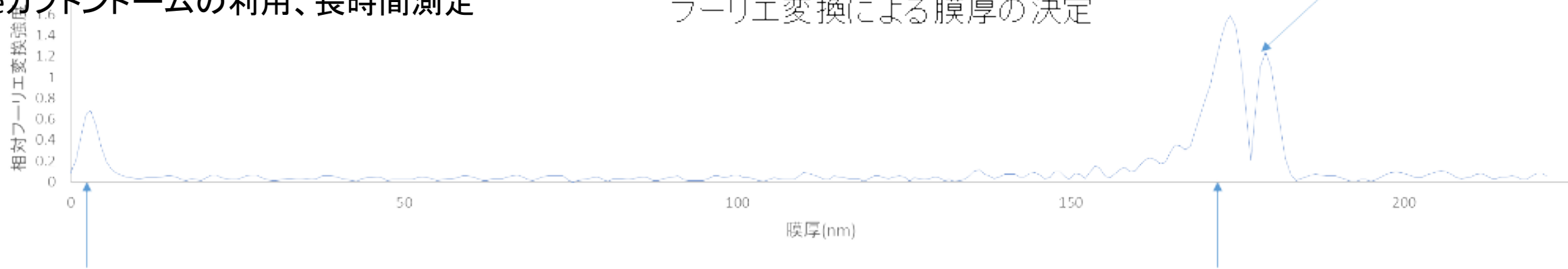
実験室多層膜ミラー 発散角 0.04° ~100nm

BL8S1 平行光 発散角 0.005° ~300nm

薄い膜: 長周期 → S/Nの良さ (ダイナミックレンジ、バックグラウンドの低さ)

Heカプトンドームの利用、長時間測定

フーリエ変換による膜厚の決定



膜②: 測定データの長周期の振動に対応

膜①: 測定データの細かい振動に対応