BL13XUにおける
X線回折・散乱装置再編状況

（公財）高輝度光科学研究センター
小金澤　智之、ロシャンタ　クマーラ、河口　彰吾、山田　大貴、小林　慎太郎、隅谷　和嗣

（公財）高輝度光科学研究センター（JASRI）
産業利用・産学連携推進室　材料構造解析チーム
小金澤　智之
（BL13XU・BL19B2　多目的６軸回折計担当）
koganeza@spring8.or.jp

発表内容

○　ビームライン再編の背景

○　BL13XUの再編状況

「**回折・散乱IビームラインBL13XUの現状**」
SPring-8/SACLA 利用者情報　27 (2022) 274-279.

○　利用制度・課題申請状況

謝辞
回折・散乱再編WG　メンバーの方々
光学系更新：JASRIビームライン技術推進室各位
（大橋、山崎、仙波、岸本、清水康宏、坪田、小山、齊藤、清水冴月、松崎、竹内、三浦各氏）
設備更新：理研菅原氏、エンジニアリングチームスタッフ各位、
ビームライン制御系更新：理研城地、本村、中嶋、渡邊各氏

理研矢橋ディレクター、
JASRI放射光利用研究基盤センター坂田副センター長
JASRI回折・散乱推進室玉作室長、杉本TL、今井TL
産業利用・産学連携推進室　佐藤室長代理

共用ビームライン再編の背景

SPring-8/SACLA 利用者情報 25 (2020) 259-261.
SPring-8/SACLA 利用者情報 26 (2021) 261-264.

共用ビームライン全体の方針

次期光源／SPring-8-IIによる光源高度化に向けた放射光利用技術高度化

効率的な利用環境および利用技術開発環境の整備

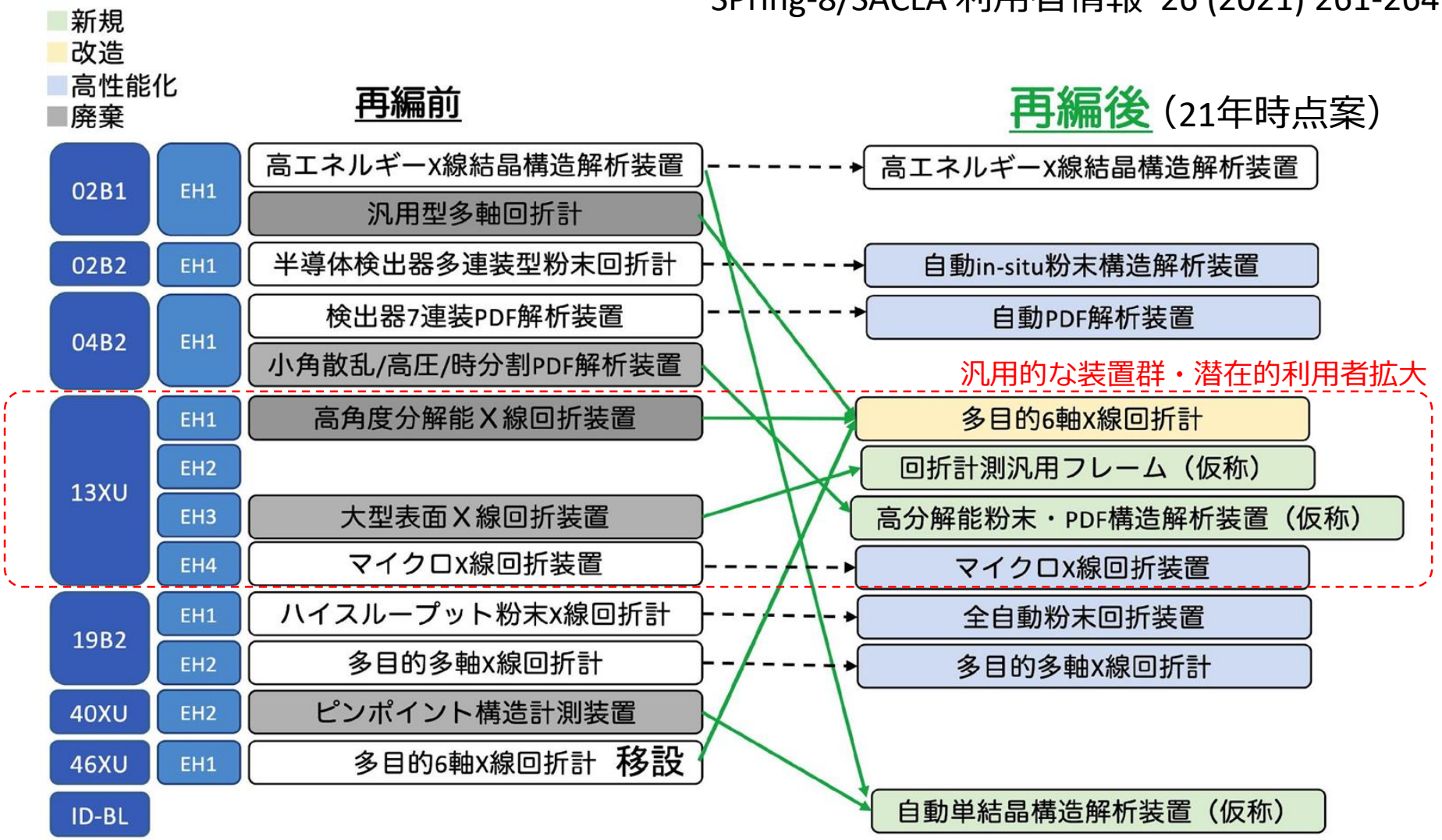
産業利用における方針

産業利用促進の方針転換

産業利用BLを拠点とする施策から
共用BL全体を活用する施策へ

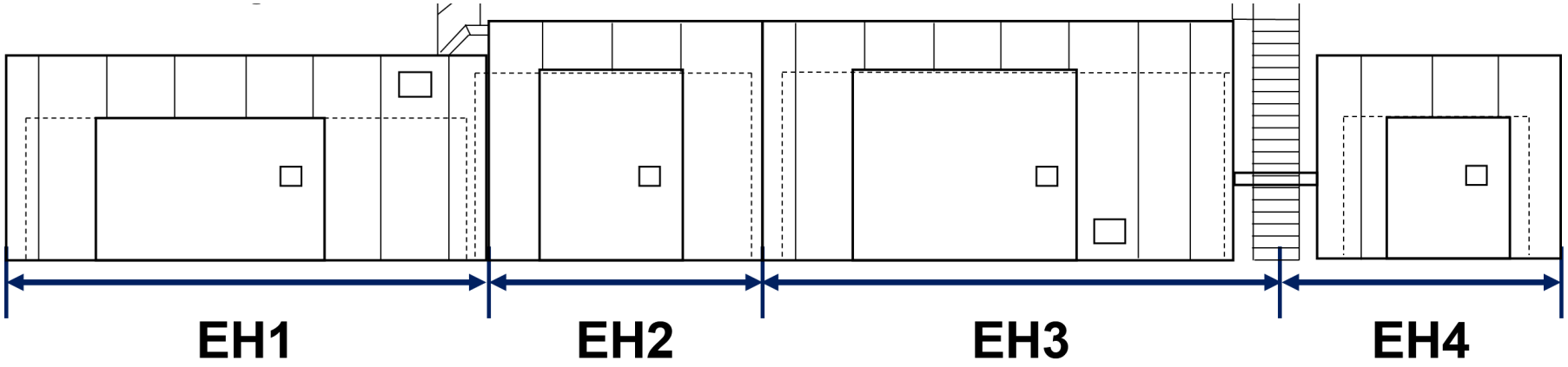
共用ビームライン再編状況（回折・散乱）

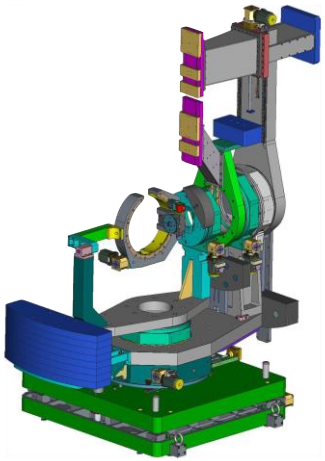
SPring-8/SACLA 利用者情報 26 (2021) 261-264.



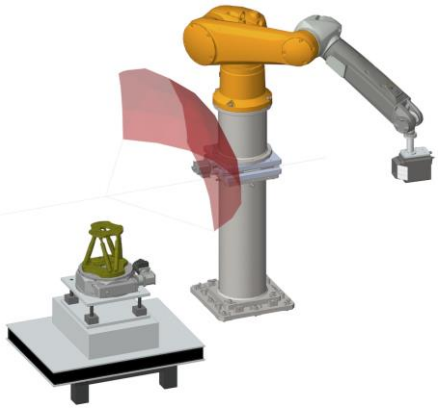
BL13XU：再編後の装置レイアウト

BL名：表面界面構造解析 ⇒ X線回折・散乱ビームラインⅠ　（ⅡはBL19B2）

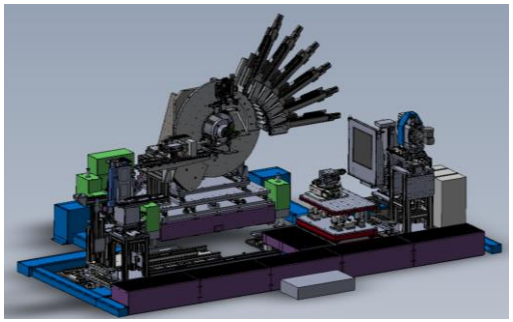




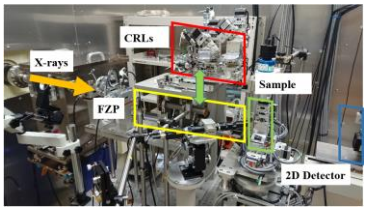
多目的６軸回折計



回折計測汎用
フレーム



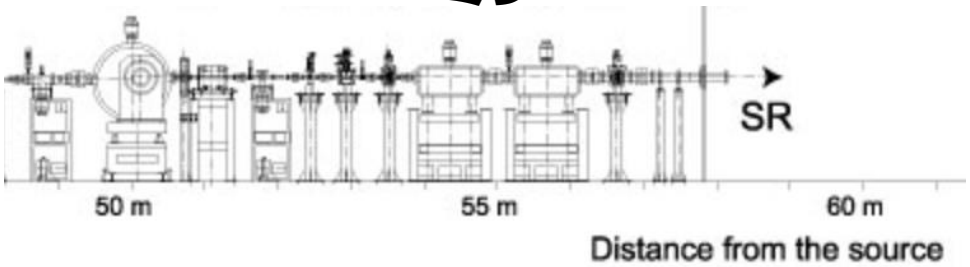
高分解能粉末回折装置



ナノビーム
X 線回折装置

光学ハッチ機器のアップグレード

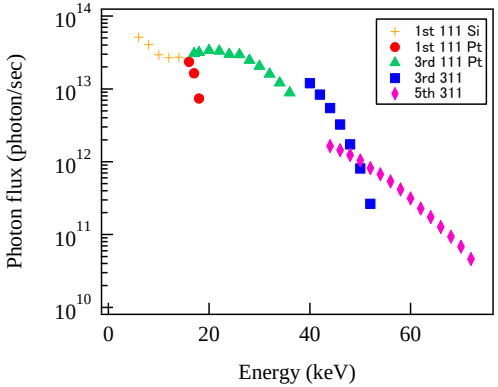
２結晶分光器　　**ミラー**



	2022年2月以前		2022年10月以降	
挿入光源	4.5m標準型	5.5 - 18.8 keV	4.5m標準型	5.5 - 18.8 keV
液体窒素冷却二結晶分光器	Si (111)	4.4 - 37.7 keV	Si (111)	4.4 - 37.7 keV
			Si (311)	8.4 - 72.3 keV
輸送チャンネルミラー	Rhコート	< 15 keV	Si基板	< 15 keV
	Ptコート	15 - 37.7 keV	Ptコート	15 – 50 keV

○２結晶分光器：高エネルギー対応力強化

分光結晶Si(111)→Si(111)/(311)併進切替



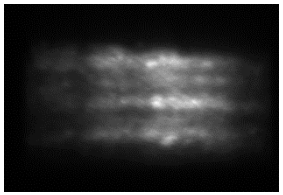
○ミラー：経年劣化対策、ミラー新調

ジェイテック社製Si・Pt2色コート

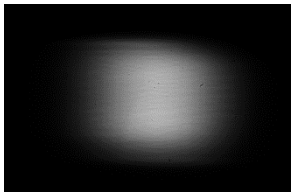
○光学ハッチ機器制御：BL774導入

今後、実験ハッチ機器制御にも導入

⇒　リモート測定環境整備

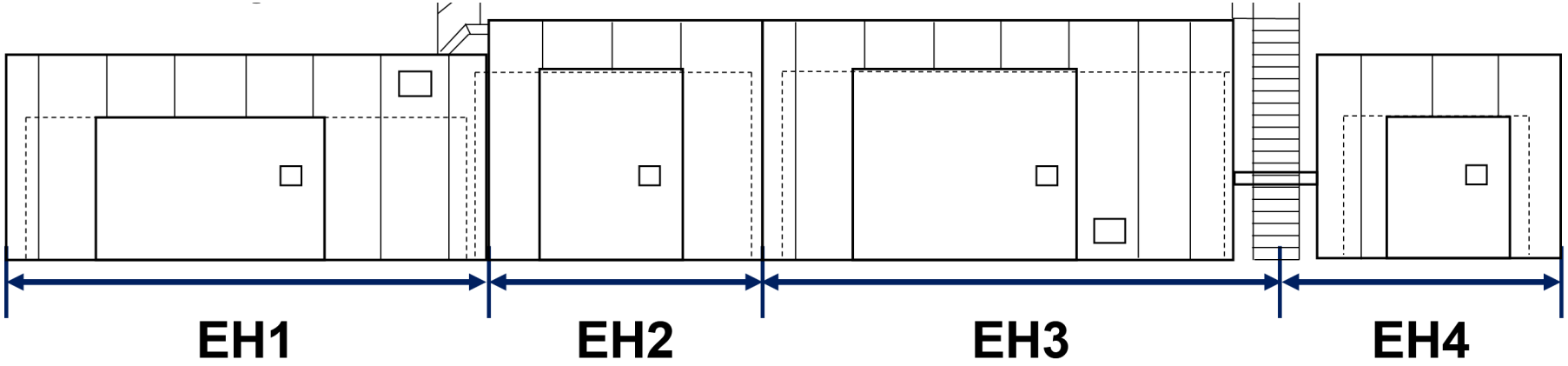


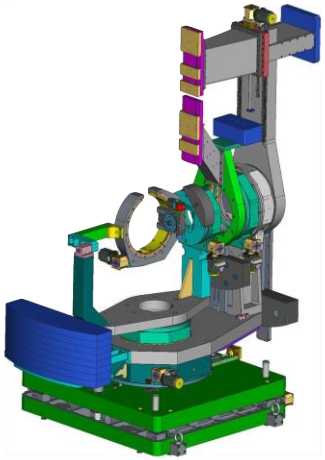
2018/12 EH4
Rh 7mrad，8keV,
FES 0.3x0.3



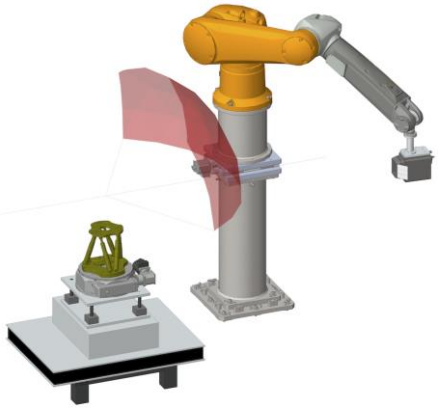
2022/04/21 EH4
Pt 4mrad，12.4keV,
FES 0.5x0.5

BL13XU：2022A期以降の装置レイアウト

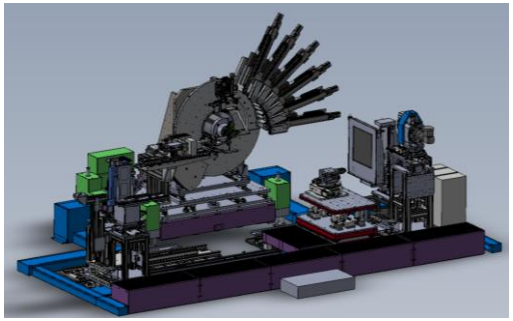




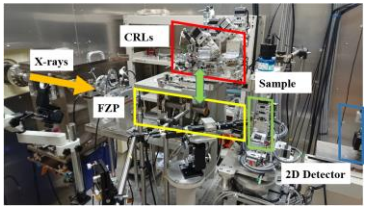
多目的６軸回折計



回折計測汎用
フレーム



高分解能粉末回折装置



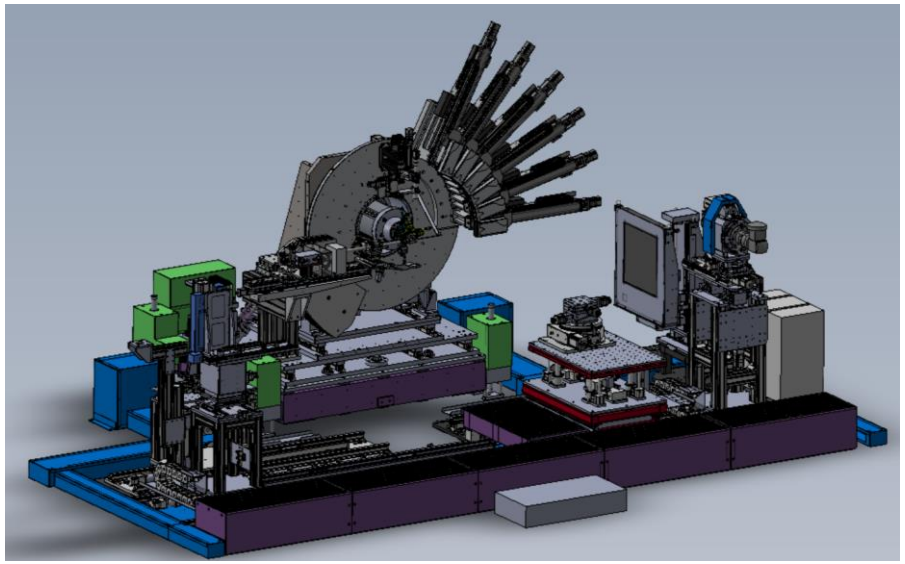
ナノビーム
X 線回折装置

EH3:高分解能粉末回折装置

新規導入装置
共用ID-BLでは初の粉末回折装置

BM-BL
02B2、19B2

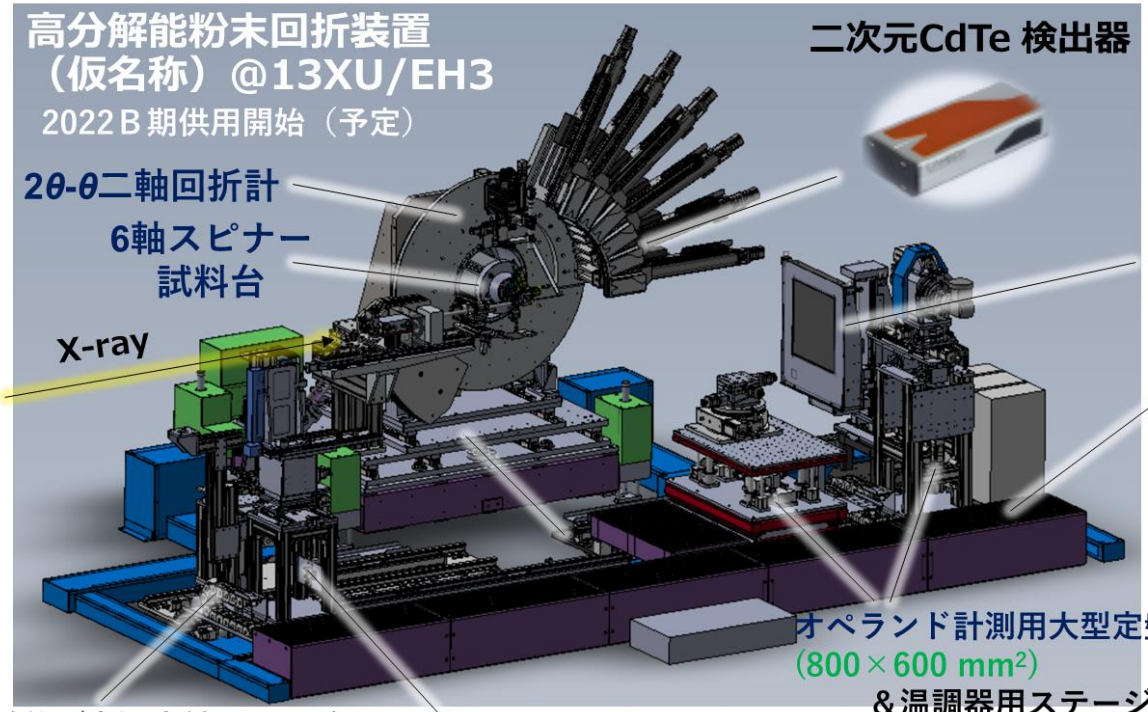
担当者：JASRI河口(彰)、山田、小林



EH3：高分解能粉末回折装置

挿入光源の高輝度高エネルギーX線と高エネルギー対応検出器を利用した
In-situ/operando計測のスマート化

学術/産業界ユーザーのX線回折・散乱を用いた分析に対する様々な試料環境下におけるプロセスの解明等多様なニーズに対応し、(1)自動化を組合わせた高速かつハイスループットの階層的な粉末結晶構造の評価環境、(2)ミリ秒オーダーのin-situ /オペランド計測環境、(3)結晶性材料を対象とした原子配列/局所構造のハイスループット評価環境を実現

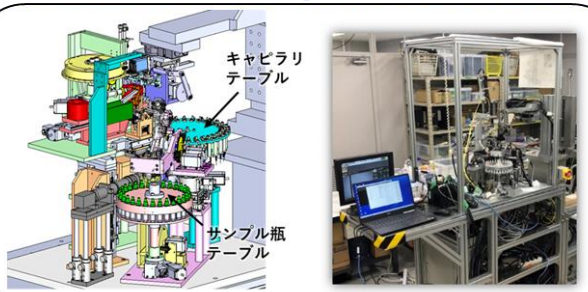


Lambda 750K × 6 台
- Pixel size: 55 μm
- Area：84× 28 mm²
  (1536× 512 pixels)
- Framerate： > 1 KHz
- Efficiency：>80 % @ 70keV
- 自動カメラ長変更：450-1100mm

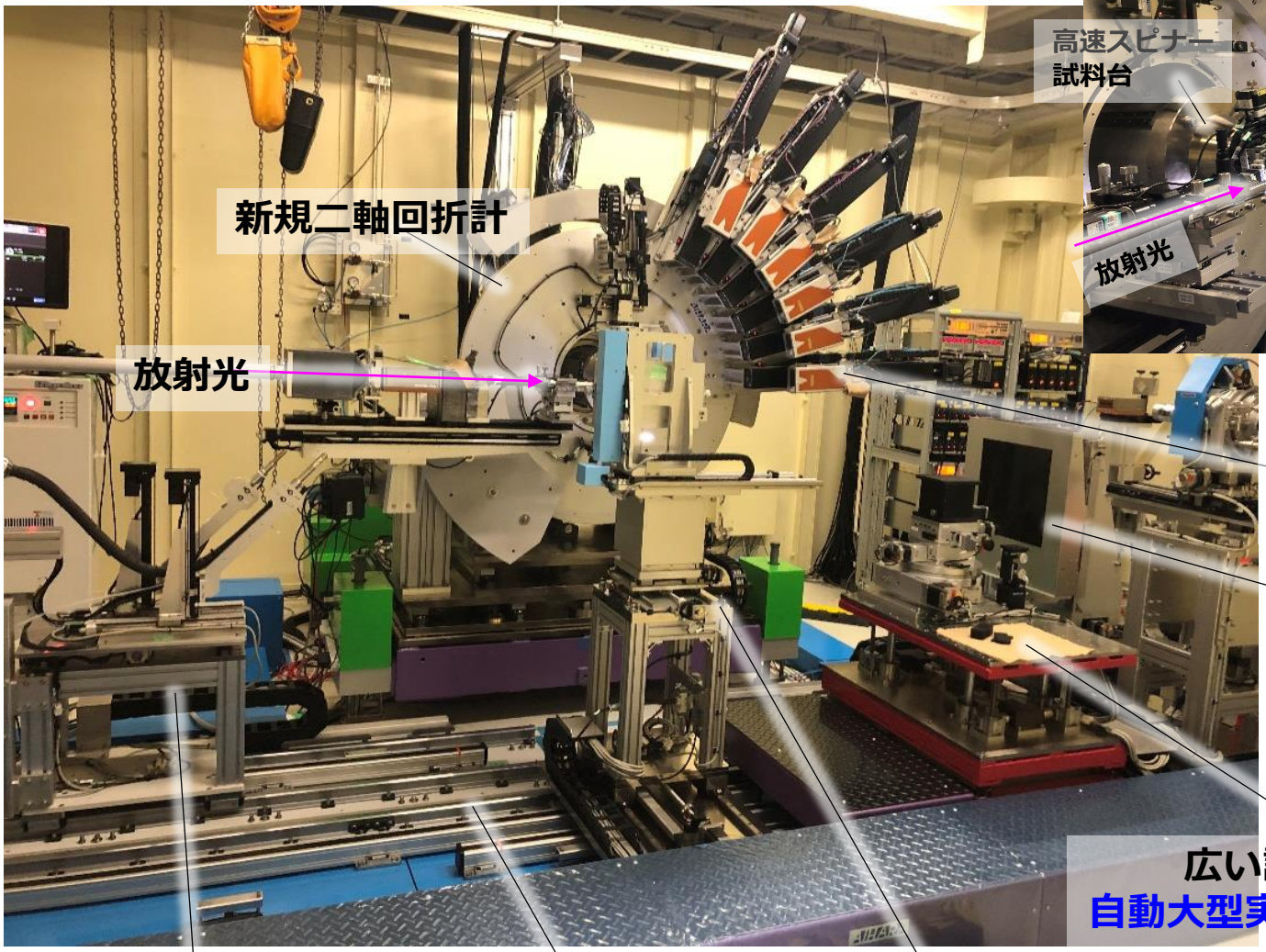
エリア検出器ユニット
- 検出面400×400 mm²)
- カメラ長自動変更：300-1000mm

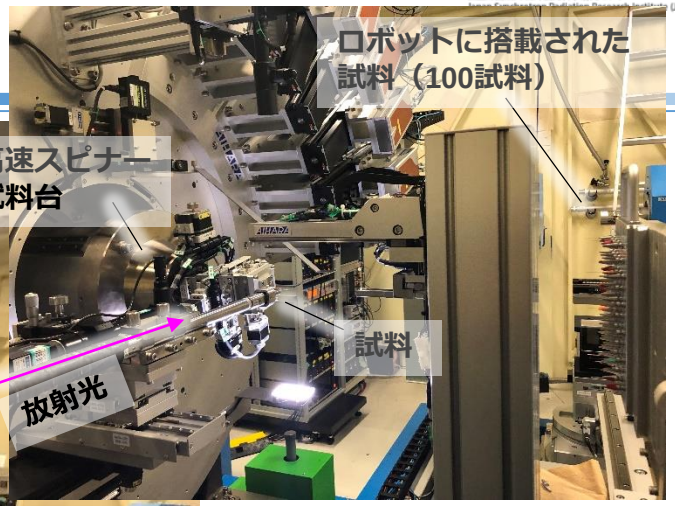
自動機器切替ユニット

粉末自動充填装置（試料準備の自動化）



EH3：高分解能粉末回折装置





２次元CdTe検出器 x 6台
(Lambda 750K)

２次元フラット
パネル検出器

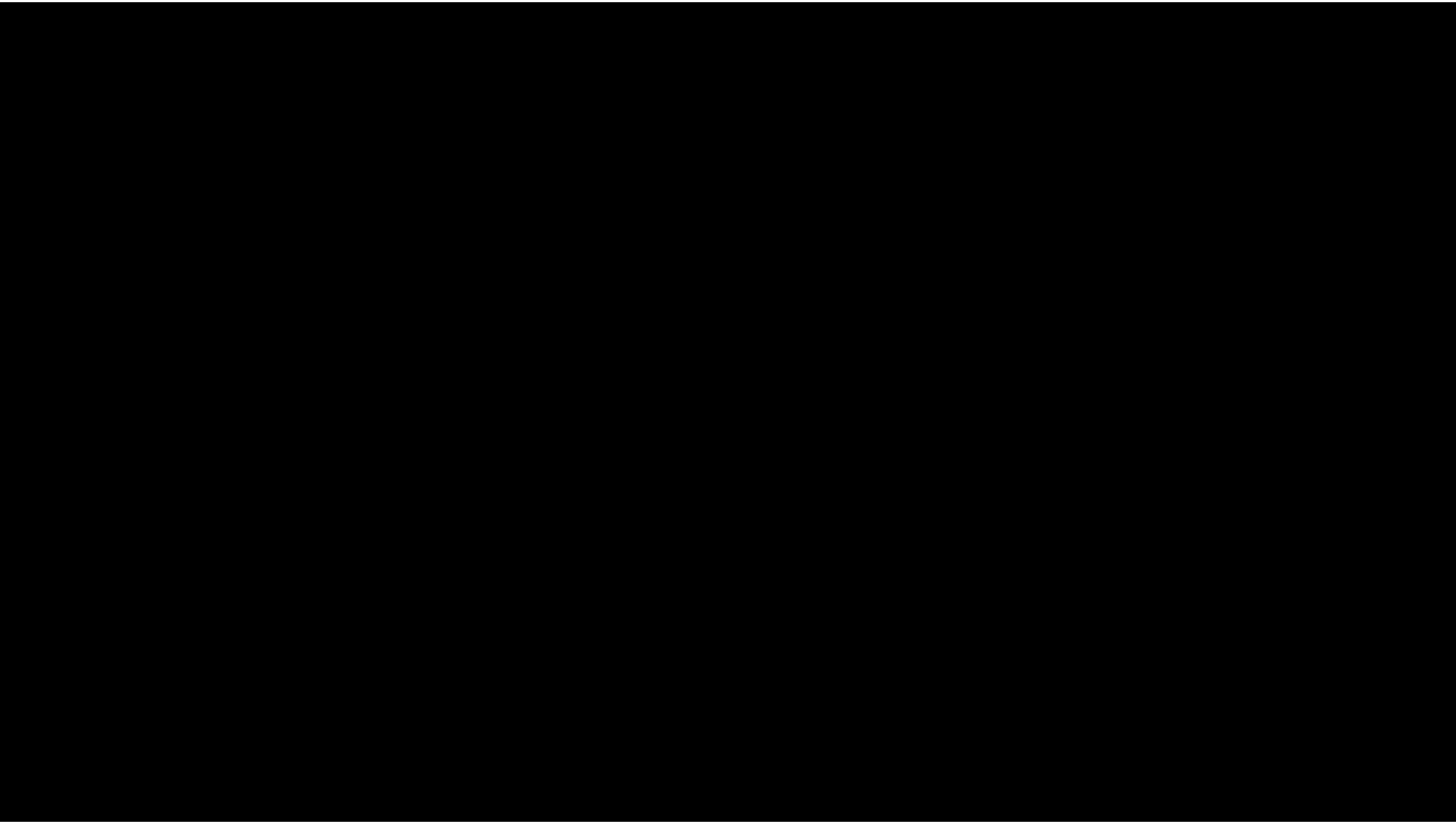
広い試料空間を提供可能な
自動大型実験定盤 （800 x 600mm^2）

温調器架台ユニット

自動機器切替システム

サンプルチェンジャー
（オンライン上で機器の入替可能に）

EH3：高分解能粉末回折装置

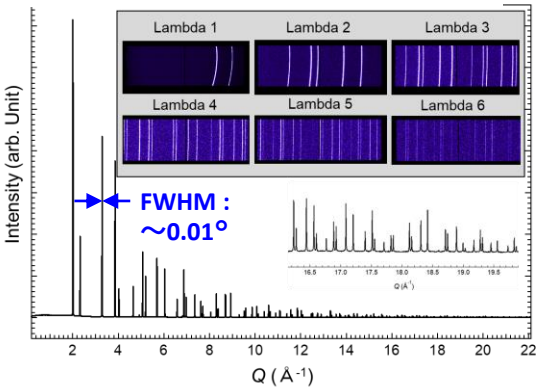


EH3：高分解能粉末回折装置　仕様

	13XU		02B2
検出器	2次元CdTe検出器　×6台 Lambda 750k	Vertex Imaging FPD XRD1611	MYTHEN　×6台
2θ範囲	1 – 80°　（1 – 40°　）	1 – 40°	1 – 80°
角度分解能	0.003°　（0.005°　）	0.01°	0.006°
カメラ長	480 – 1,100 mm (630 mm)	300 – 1,000 mm	486 mm
検出効率	> 90% @70 keV		~20% @30 keV
Q_{max}	>30 Å^{-1} (20 Å^{-1}) @60 keV	20 Å^{-1} @60 keV	20 Å^{-1} @35 keV
自動試料交換数	100		50
試料温度	5 – 1,800 K ガス吹付け、クライオスタット、電気炉、ステージ式		5 – 1,400 K ガス吹付け、クライオスタット、電気炉
試料ガス・溶媒雰囲気	○		○
大型持込装置	一辺>600 mm、300 kg マイクロウェーブ合成装置、ボールミル合成装置、小型引張試験機、ステージ式、レーザー加熱装置		一辺100 mm、50 kg
測定時間 （フレームレート）	10 s – min (>kHz)	0.1 – 1 s	10 – 60 min (1 kHz) フラックスにより10 Hzに制限

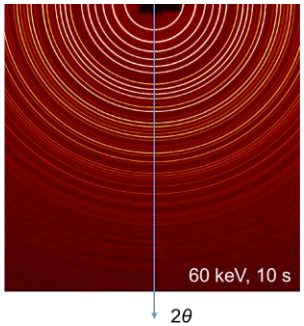
Lambda 検出器およびフラットパネル検出器で撮像した標準試料の粉末回折データ

CeO_2 35keV, 積算時間：1s



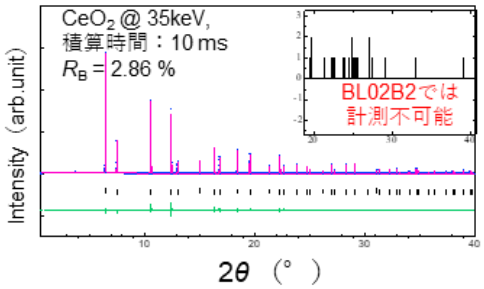
高分解能粉末回折測定

LaB_6 60keV, 積算：10s

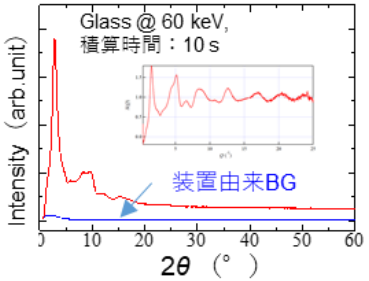


→ FPDによる
デバイリングの可視化

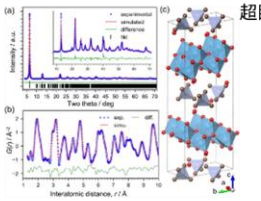
10msのシングルショットデータに対するリートベルト解析



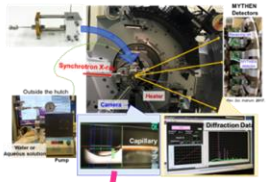
60keVを用いたガラスの散乱パターン



水熱・超臨界条件でのナノ材料合成その場観察

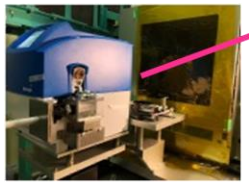


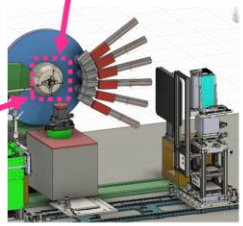
超臨界条件の構造観察装置@BL02B2



J. Super. Fluids 147, 172 (2019).
Appl. Nano Mater. 4, 9938 (2021).

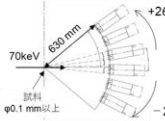
マイクロウェーブ合成環境での構造観察装置@BL08W





ACS Omega 8, 8874 (2018).

シングルショットオペランド計測

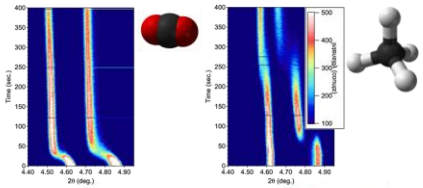


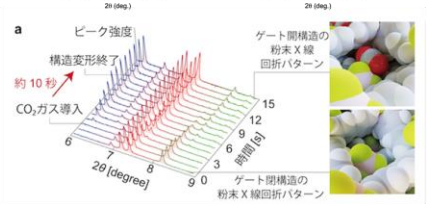
検出器の隙間なし
Q_{max}=24 Å⁻¹ @70 keV
1~40° ／0.005° @2 kHz

ガス吸着／分離材料の高速粉末構造計測

雰囲気制御下の反応・吸着過程のミリ秒時間分解計測
- 多孔性金属錯体
- ゼオライト
- ハイブリッドナノ粒子

GHG(温室効果ガス)吸着時のその場観察





Nature Commun. 11, 3867 (2020).

想定利用例

機能性材料の
高速・ハイスループットの
階層的な特性評価

- **高エネルギーx線**を利用した透過法による回折実験
- **ミリ秒オーダー**の構造変化、合成過程、動作下での計測
- 粉末結晶性材料の**原子配列～局所構造評価**

粉末回折実験－試料準備の自動化

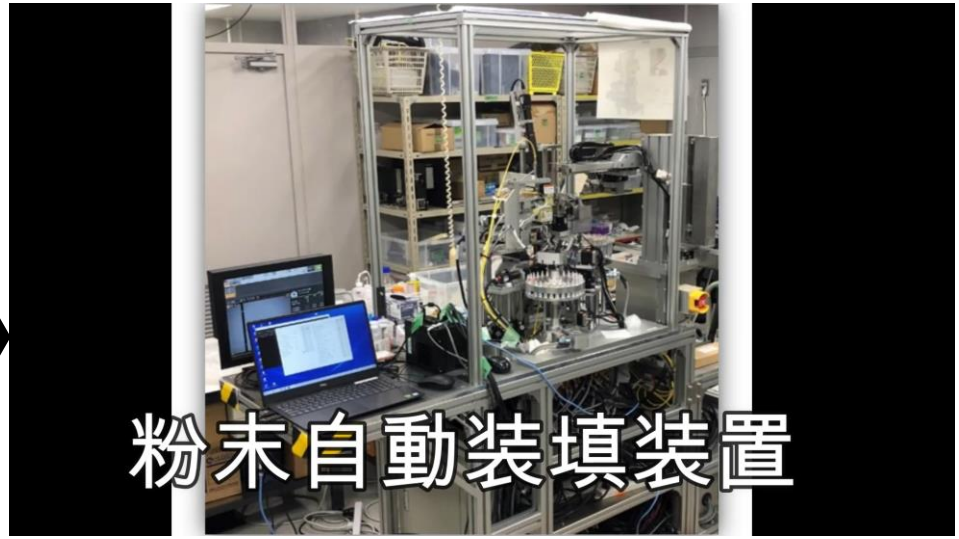
放射光粉末回折法では微少量ミリグラム程度の粉末から計測可能
⇒0.1～0.5mm程度のガラスキャピラリへの試料充填が必須

従来の試料準備の様子

- 人の手によりφ0.1mm程度の極細管（ガラスキャピラリ）に粉末試料を装填
- 100試料/日を準備することも
  →多大な労力と時間が必要
  充填具合がデータにも大きな影響

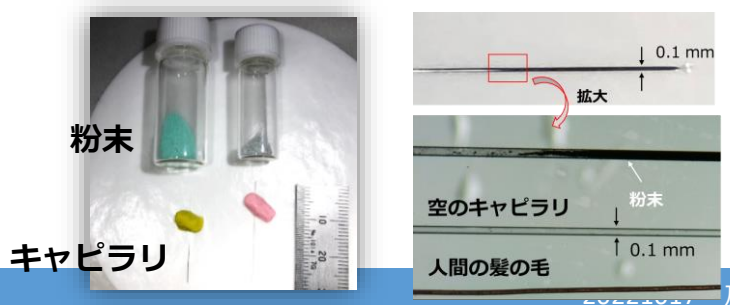
自動化

粉末自動充填装置



- 装填時間例：約5分以下（試料にも多少依存）
- 試料粒サイズ調整のふるい機能などオプション有
- 常に同じ量が充填可能、再現性の向上

自動充填されたキャピラリの様子



（数時間（人間） → ～10分（機械）：難しい条件（CeO_2 0.1mmΦ）

人力では不可能な極細管にも装填可＆24時間稼働

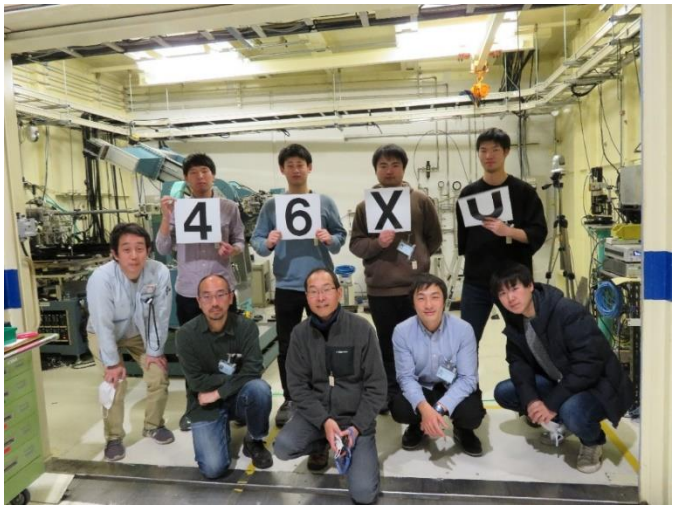
試料準備の高効率化＆リモート測定へ

試験運用中（BL02B2 側室に設置）

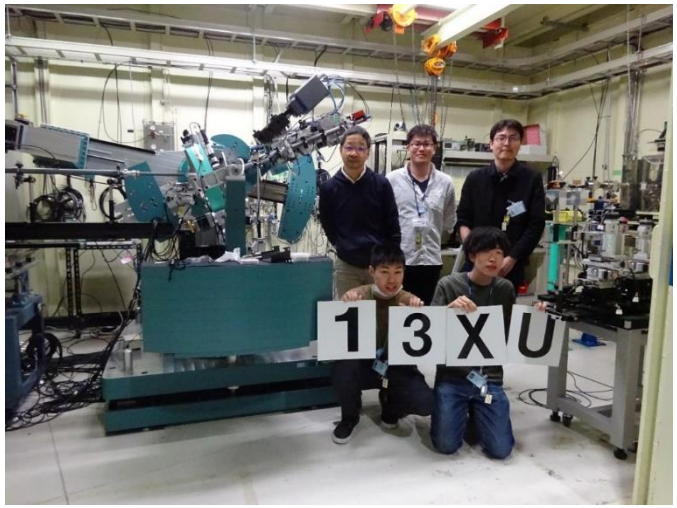
EH1:多目的６軸回折計

BL46XU EH1より移設
産業利用から学術利用まで受け入れ可能に

担当者：JASRI小金澤、クマーラ



2022年2月3日
BL46XU　最後のユーザー課題

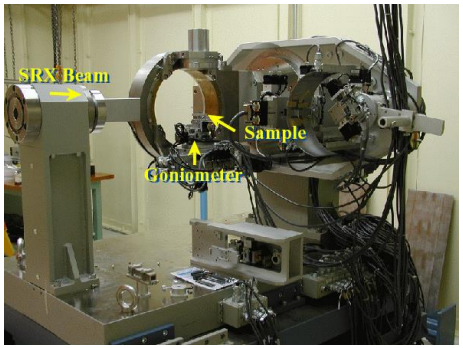


2022年6月10日
BL13XU　最初のユーザー課題

共用BL　多軸回折計の集約

再編前

13XU



46XU

19B2

02B1

移設

そのまま

再編後

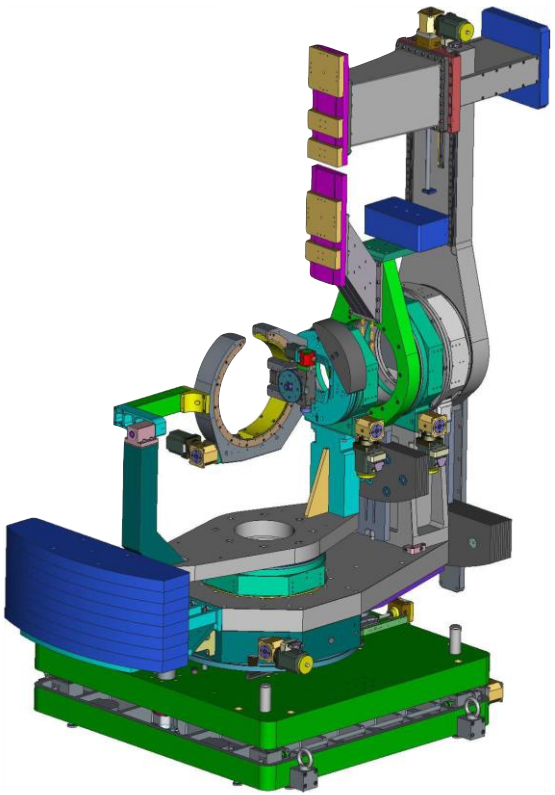
13XU：回折・散乱Ⅰ

19B2：回折・散乱Ⅱ

効率的な運用
技術開発・高度化

EH1:多目的６軸回折計

BL46XU(産業利用Ⅲ)第1実験ハッチで設置・運用していたHUBER社製多目的６軸回折計をBL13XU第1実験ハッチに移設。産業界・学術界の双方利用可能。
粉末回折装置(02B2)や単結晶回折装置(02B1,40XU)では対応できない多種多様な試料・試料環境のX線回折・散乱測定が受入れ可能



EH1:多目的６軸回折計仕様

X線エネルギー範囲	5～37 KeV Si(111)
	37～72 KeV Si(311)
X線ビームサイズ	0.03～1.0 mm：スリット成形
	3-10 um ：CRLs 集光
回折計	試料４軸＋検出器2軸の6軸回折計
	C型オープンサークル、検出器アームが2本
試料ステージ	X, Y, Z, RX, RY
試料周辺の耐荷重	約10 kg、スプリングバランサー利用でそれ以上も可能
検出器：０次元	NaI、$LaBr_3$シンチレーションカウンター ＋ダブルスリット、ソーラースリット、アナライザー結晶光学系
検出器：１次元	６連装MYTHEN
検出器：２次元	PILATUS 100K、300K（検出器アームに設置可能）、2M
装置制御プログラム	SPEC（Certified Scientific Software社）
BL保有機器	引張り試験機：最大引張り荷重2 KN 試料加熱装置（反射配置）：アントンパール社DHS1100 試料冷却加熱装置（反射配置）：アントンパール社DCS500 アナライザー結晶Si(111)、Ge(111) など

EH1:多目的６軸回折計　利用例

測定対象試料例

・バルク材料：金属、セラミックス、樹脂
・薄膜：半導体、金属、絶縁膜、表面処理
・実用材料：2次電池、燃料電池など

測定手法例

・汎用的なX線回折・散乱測定
・薄膜X線回折・散乱
・X線反射率測定
・X線応力測定
・異常分散X線回折・散乱測定
・高エネルギーX線回折測定

In-situ測定例

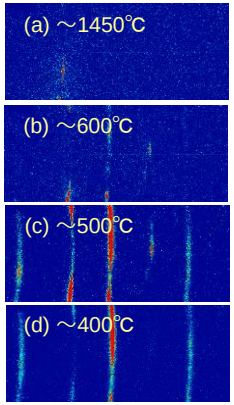
・加熱冷却
・引張
・成膜
・光照射
・雰囲気制御
・溶液塗布乾燥
・摺動
・電圧印加
・電気化学

想定利用例

金属・鉄鋼材料：溶融凝固過程観察（溶接、製造プロセス）

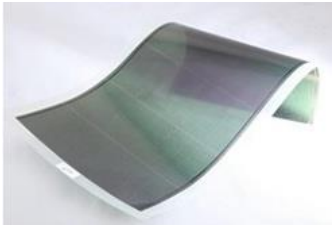
https://www.kobelco.co.jp/products/wirerod/process/elaboration_non_metal.html

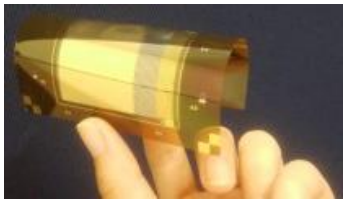
http://tech-journey.jp/column/%E6%BA%B6%E6%8E%A5%E5%8A%A0%E5%B7%A5%E3%81%AE%E5%9F%BA%E7%A4%8E%E7%9F%A5%E8%AD%98/



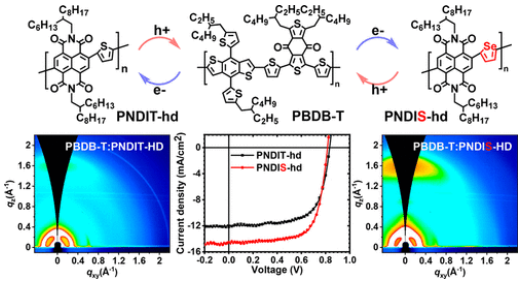
M.Yonemura et. al., Material Transaction Vol.47, No. 9 (2006) p.2292

機能性薄膜構造評価





http://www.organicel.k.u-tokyo.ac.jp/

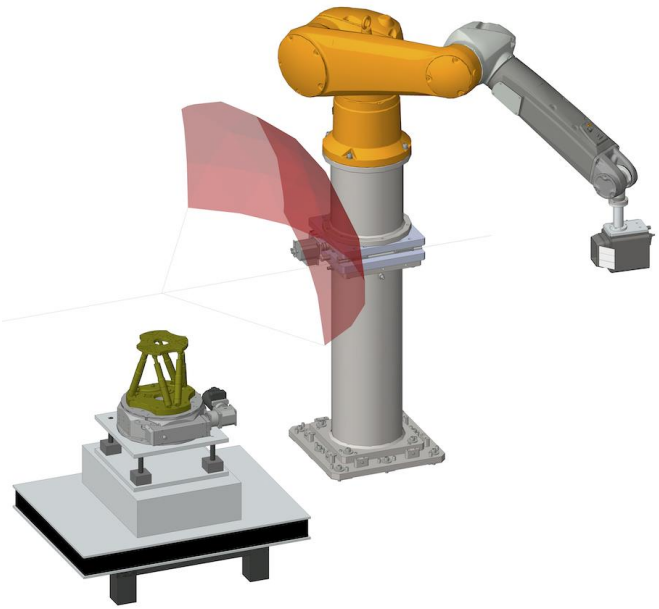


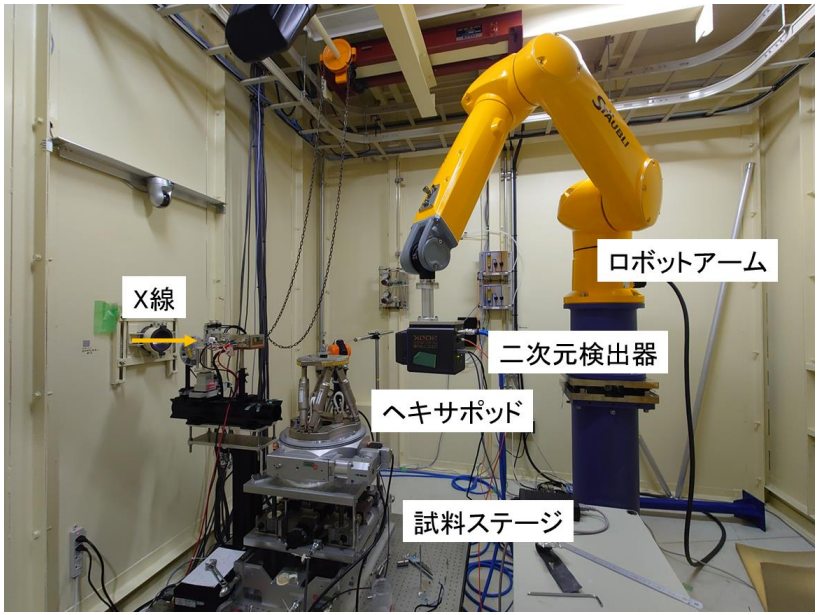
ACS Appl. Polym. Mater. 3, 1, 49-5

EH２:回折計測汎用フレーム

新規導入装置

極めて自由度の高い回折装置
担当者：JASRI隅谷





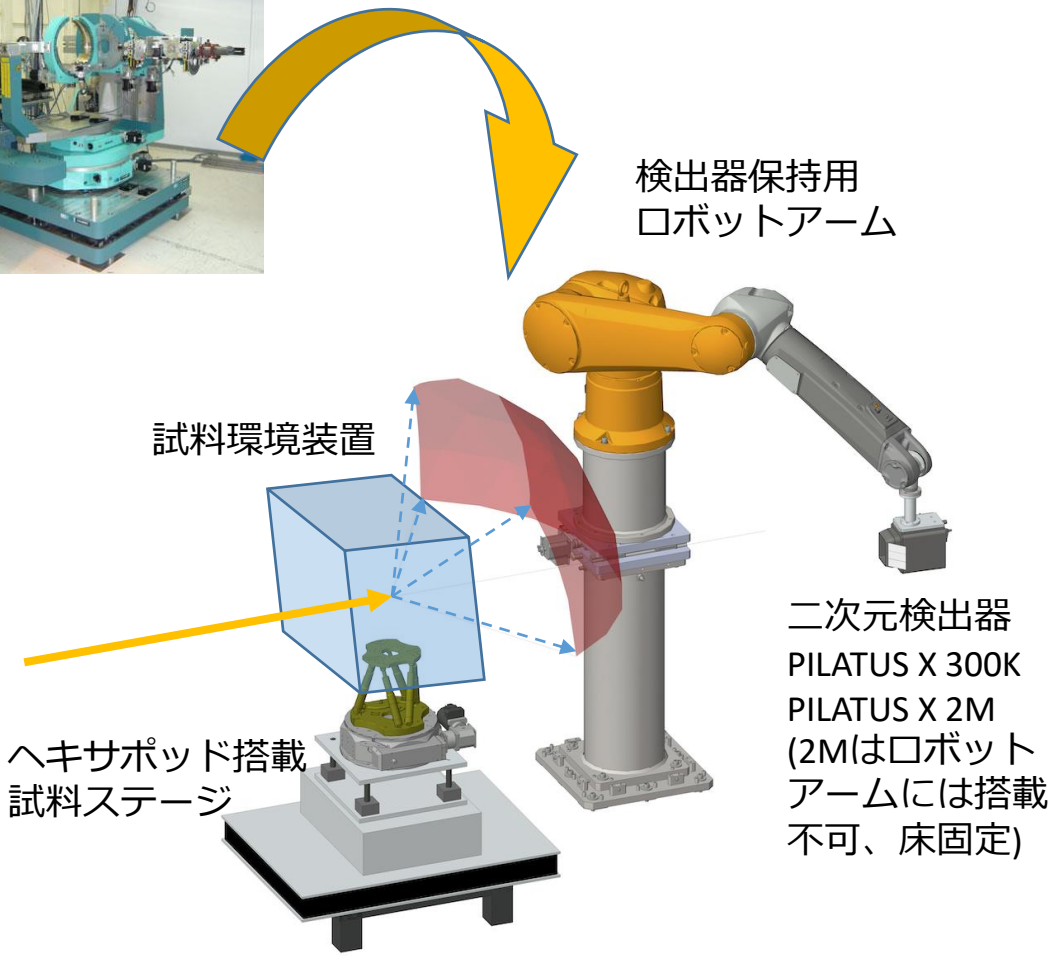
EH2：回折計測汎用フレームの概要

目的：自由度の高いプロセス観察、オペランド測定を実現するため、大型の試料環境装置を設置可能なスペースを確保する回折装置を整備する。(従来の多軸回折計との相補利用)

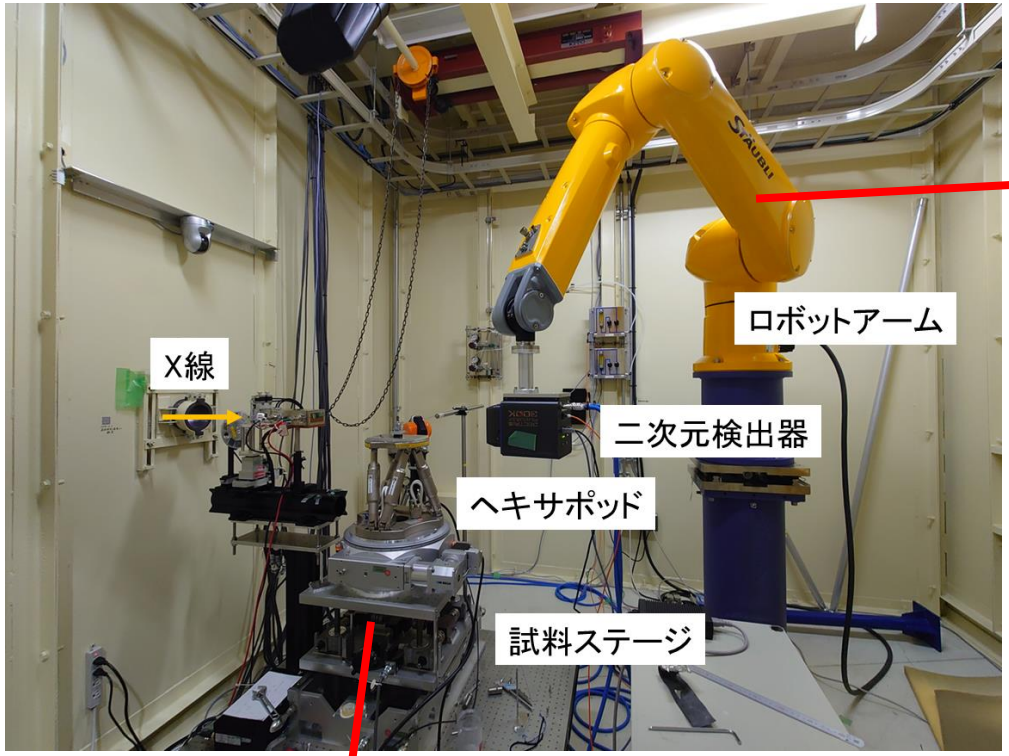
検出器保持用ロボットアーム
- 広い角度範囲とカメラ長
- 高速な動作
- 必要な耐荷重
- 試料周辺空間を妨げない

試料環境装置
- 1m以上のサイズの装置を設置可能なスペース。
- ユーザー持ち込み装置が中心。
- 汎用性の高い装置については施設側での整備も検討。

試料ステージ
- 試料試料位置・角度を調整する自由度と精度
- 高い耐荷重
- 試料環境装置の設置の容易さ



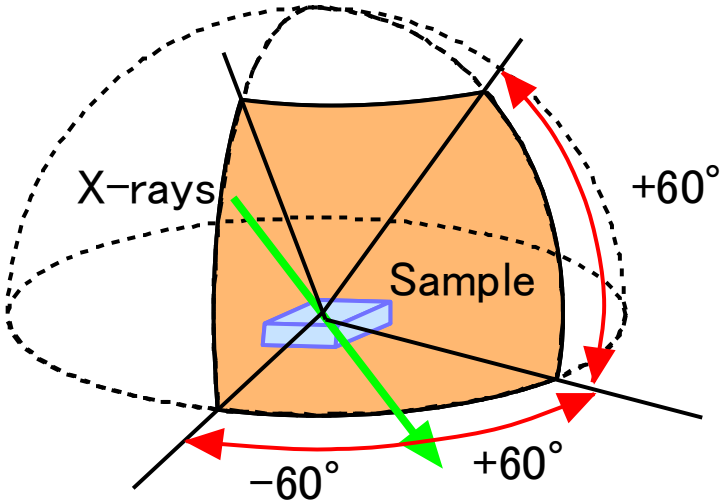
EH2：回折計測汎用フレームの性能



ロボットアーム
Staubli社製　RX-160L

- 最大可搬重量　25 kg
- リーチ範囲　2010 mm
- 位置繰り返し精度　0.05 mm
- 軸数　6

検出器のアクセス範囲



水平方向に±60°、鉛直方向に0～60°、カメラ長 10 cm ~ 1m以上の範囲において、自由なアクセスを可能にする。

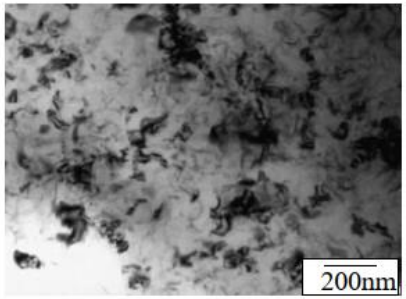
ヘキサポッド搭載試料ステージ
ヘキサポッド: PI社製H-850
回転ステージ: Huber 430
XZステージ

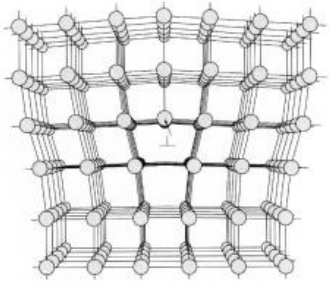
ヘキサポッドステージ面：ϕ 250 mm
ヘキサポッドステージ面から光軸までの高さ：
105 ± 75 mm(Zステージで調整可)
耐荷重： 250 kg

検出器保持用ロボットアーム

EH2：回折計測汎用フレーム　測定対象

材料変形中その場X線回折測定





材料の塑性変形は主に転位の運動により生じる

TEM観察では、薄片化が必要、局所観察のみ、In-situ測定は難しいなどの課題あり

http://support.spring8.or.jp/Doc_workshop/iuss/2020/metal_mate_eval-16/adachi.pdf

万能試験機

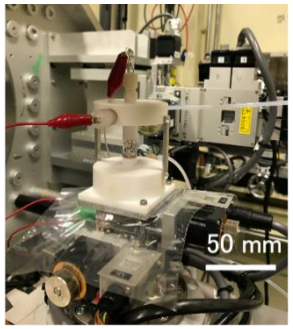
広い試料スペースをとれるヘキサポッド＋ロボットアームの装置により、実験室で使われる装置(に近いもの)をそのまま放射光実験で利用できる。

燃料電池触媒反応のオペランド観測

固体高分子形燃料電池触媒の課題

- 貴金属使用量の削減 ⇨ 高活性化
- 触媒の酸化・溶出 ⇨ 高耐久性
- 作動温度：現在90℃
  ⇨100～120 ℃（2030年度目標）

高活性・高耐久性触媒の開発には実働環境における観測が重要!!



回折計に合わせた専用セル（50mm）

電気化学セル

恒温プレート　200 mm

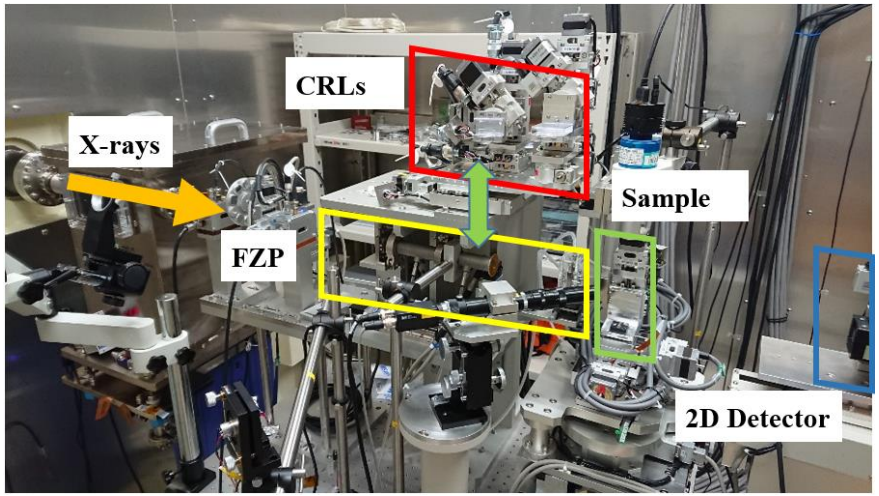
試料温度制御や反応中のオペランド観測
→ ラボ装置をSPring-8にそのまま持ってくる

EH4：ナノビームX線回折装置

変更なし

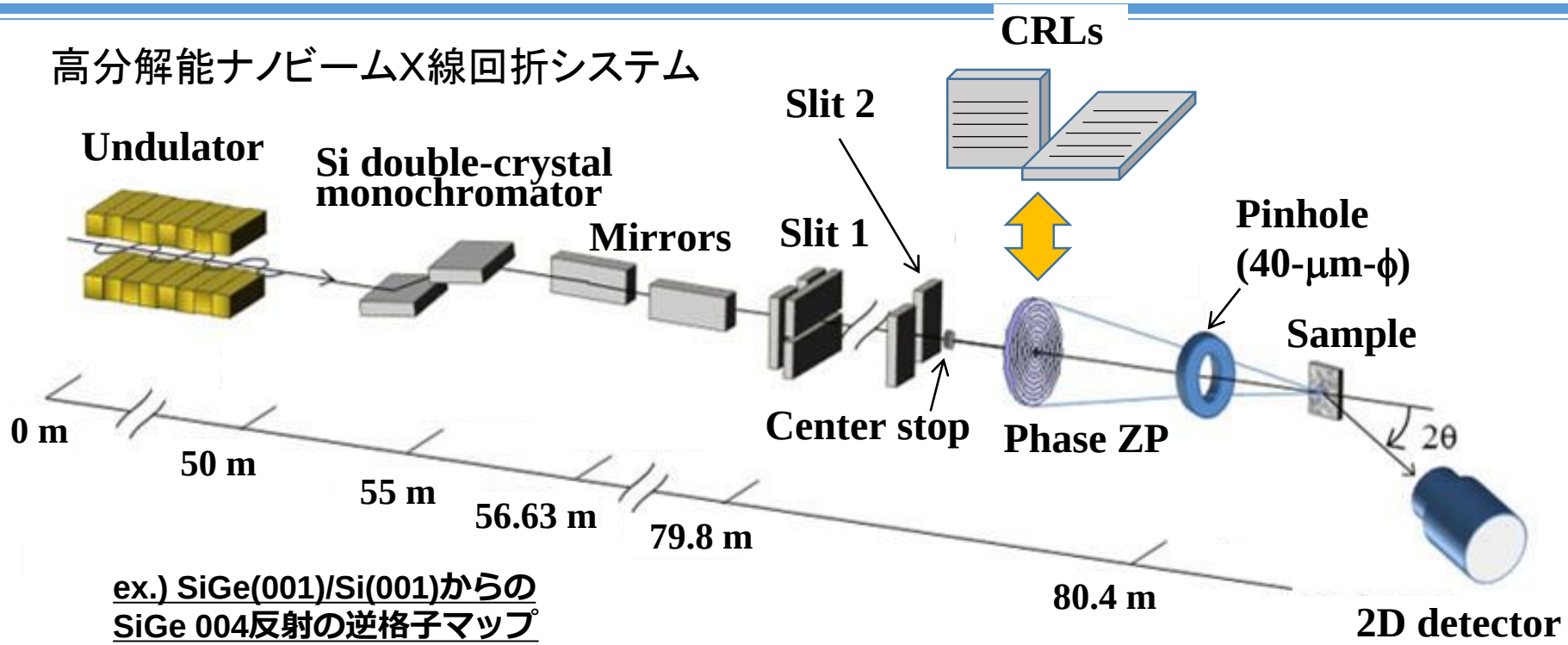
ビームサイズ 200 nm～1 μmを利用した
X線回折散乱測定が実施可能

担当者：JASRI隅谷



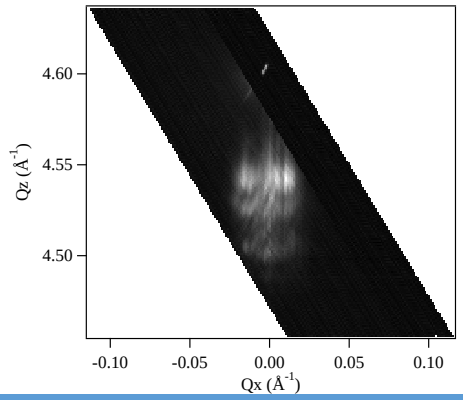
EH4：ナノビームX線回折装置

高分解能ナノビームX線回折システム



ex.) SiGe(001)/Si(001)からの SiGe 004反射の逆格子マップ

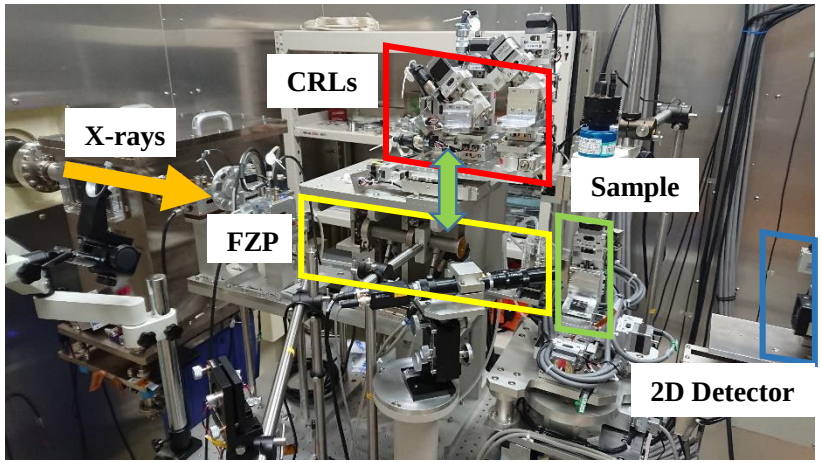
X-ray energy: 8 keV



ナノビームx線を用いた逆格子マップ測定などの回折実験により、材料中の局所的な格子面の傾きや格子歪を高い角度分解能で分析できる。

測定対象：デバイス材料、薄膜、ナノ構造など

EH4：ナノビームX線回折装置　集光性能

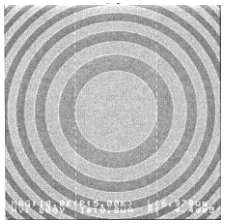


15 keV以下ではフレネルゾーンプレート、15 keV以上では屈折レンズを集光素子として用いてX線を集光する。

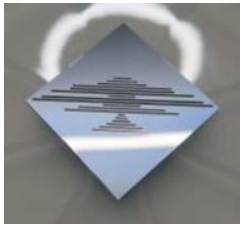
フレネルゾーンプレート

NTT-ATN製Ta-ZP（特注品）		
ZP	直径	150 μm
	最外周ゾーン幅	81.7 nm
	Ta厚	1000 nm
	焦点距離(10 keV)	98.83 mm

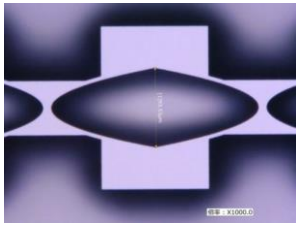
SEM像



外観



光学顕微鏡像

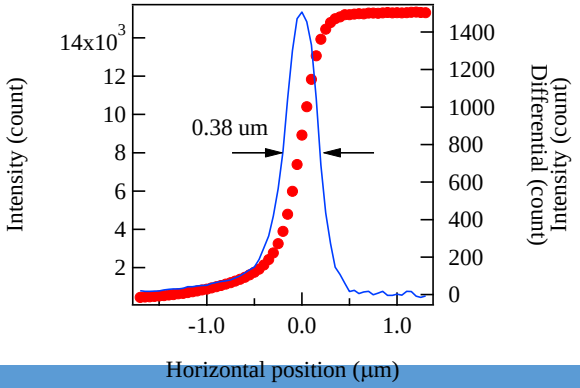


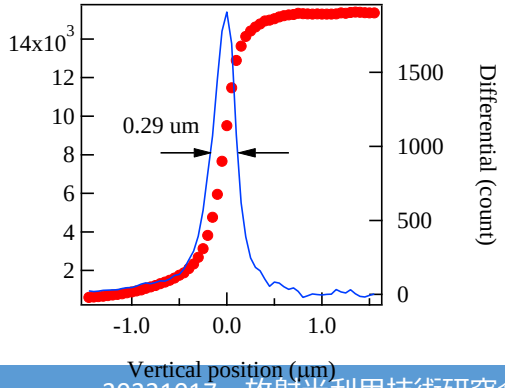
屈折レンズ

Si製屈折レンズ

- 20, 25, 30, 35 keV のX線用に設計

ビームサイズの例：30 keV



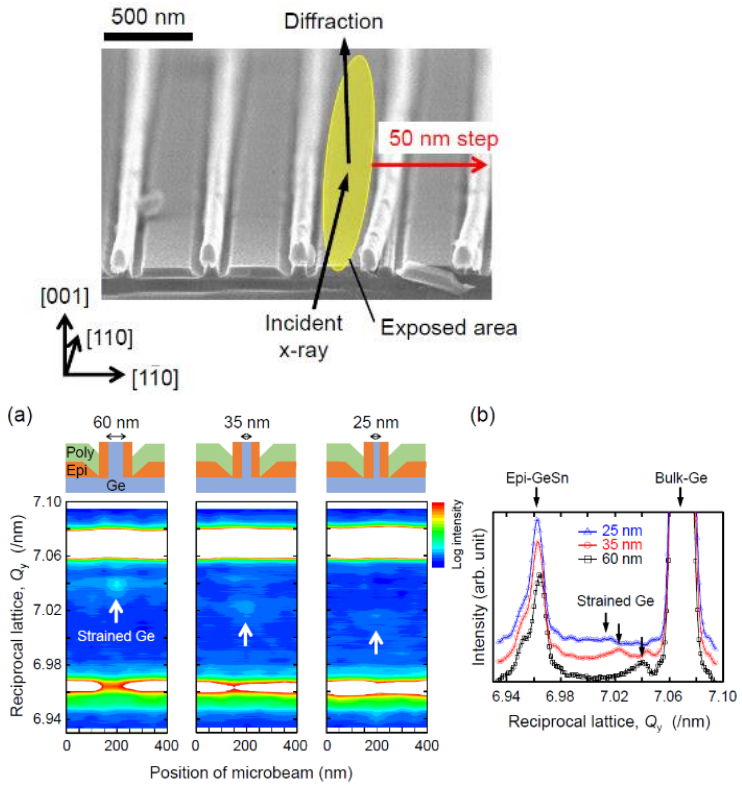


ビームサイズとフラックス

Energy (keV)	Beam size (μm)		Photon flux (photon/sec)
	Width	Height	
8	0.24	0.31	1.34×10^9
20	0.26	0.34	1.52×10^9
25	0.31	0.25	1.30×10^9
30	0.38	0.29	1.71×10^9
35	0.59	0.32	1.00×10^9

EH4：ナノビームX線回折装置　利用例

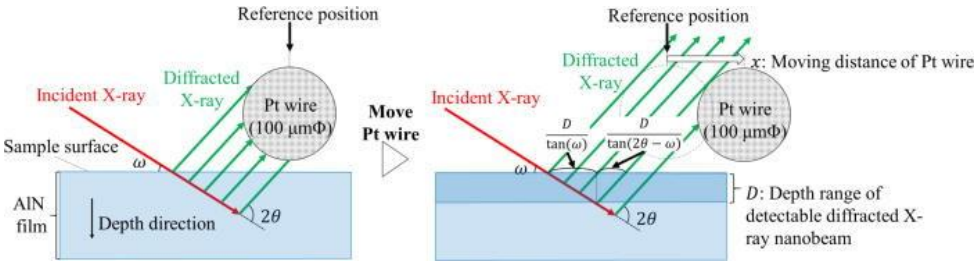
ゲルマニウム(Ge)細線の幅による格子歪の変化



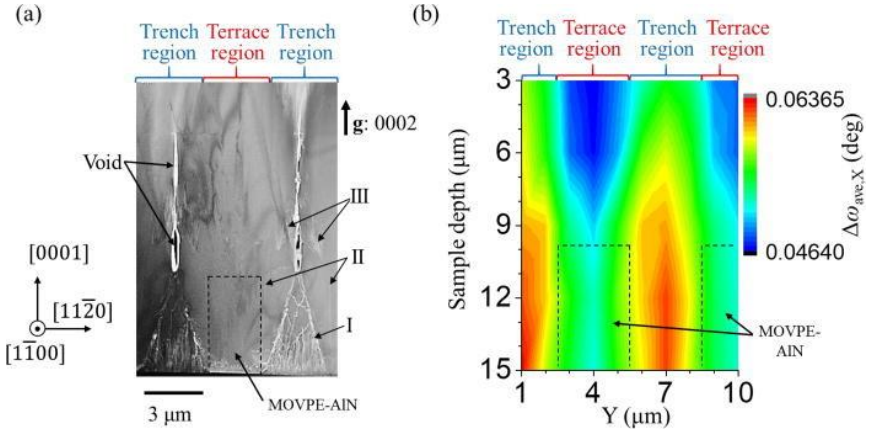
Ge細線幅の縮小に伴って、Ge細線に印加される歪量が増大する方向に歪Geピーク位置がシフトする様子が観察された。

S. Ike *et al.*, Appl. Phys. Lett., **106**, 182104 (2015).

ナノビーム X 線回折法による周期溝加工基板上 AlN 厚膜の結晶深さ方向構造解析



Differential aperture法による深さ分解X線回折測定



深さ分解測定により、格子面の傾斜などの微細構造が転位の形態を反映していることが明らかになった。

K. Shida *et al.*, J. Appl. Phys. **123**, 161563 (2018).

利用制度・課題申請状況

・22A期6月より多目的6軸回折計とナノビーム回折装置の利用開始
・22B1期（10月）よりすべての装置の利用開始

・年6回募集
・成果専有時期指定（時間単位）：多目的６軸回折計
　　高分解能粉末回折装置

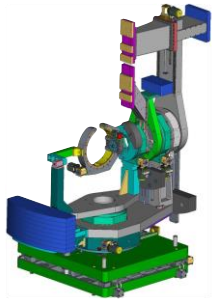
・B1期、B2期の課題申請状況：とても混んでいます。

・次期課題申請：
　2022B3期　11/1　午前10時　締切

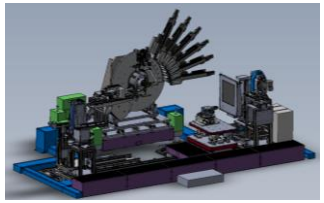
　2023A1期（専有・公開優先）11/17　午前10時　締切
　　（一般課題）12/8　午前10時　締切

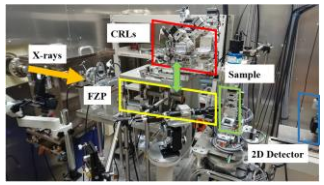
　2023A2期　23年3月下旬ころ
　2023A3期　23年5月中旬ころ

ご応募お待ちしております。お気軽にお問合せください。


多目的６軸回折計

回折計測汎用フレーム


高分解能粉末回折装置



ナノビーム X 線回折装置