九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

時間分割X線回折法の開発

古賀, 三井 九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

蔵元, 栄一

九州大学応用力学研究所 | 九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

田, 昇 九州大学応用力学研究所 | 九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

https://doi.org/10.15017/16575

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告. 21 (4), pp. 333-336, 2000-03. 九州大学大学院総合理工学 研究科 バージョン:

権利関係:

時間分割X線回折法の開発

古 賀 三 井*·蔵 元 英 一**·佃 昇**

(平成11年11月30日 受理)

Development of Time-resolved X-ray Diffractometry

Mitsui KOGA, Eiichi KURAMOTO and Noboru TSUKUDA

In order to investigate the time dependent material structure the time-resolved x-ray diffractometry with a position sensitive detector (PSD) has so far been used. But this method is not so effective to the precise lattice parameter measurement, because of low angular resolution of the detector. In the present study, therefore, the development of the time-resolved x-ray diffractometry by the angular scanning with a scintillation counter (SC) has been attempted. Lattice parameter measurements of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) during rapid heating and cooling have been examined by both methods. As a result, the angular scanning method can realize more precise measurement than that of PSD method. From this result it was clarified that SC method is more suitable than the PSD method for the precise detection of the structure change of materials.

1.序

X線回折法は物質の構造を研究するために幅広く使 われている、物質の構造は外場(温度,圧力,電場な ど)の印加により変化する.物質の急速な状態変化を 正しく理解するためには外部印加と同期したX線回折 を行なわなければならない.近年,この時間分割X線 回折法の開発は精力的に進められている。時間分割X 線回折法を試みた初期の例として、カエルの筋肉の測 定が挙げられる. 位置敏感 X 線検出器 (position sensitive detector, PSD) によりX線回折プロファイ ルを25ミリ秒の時間刻みで得ている¹⁾²⁾.最も時間刻み の小さい測定として、レーザーパルスを用いたパルス X線の発生とそのレーザーパルスによる加熱とを同期 させ、ピコ秒オーダーのストロボX線回折がなされた 例がある³⁾⁻⁵⁾. あるいは、レーザーやキセノンランプ を用いた試料加熱による酵素反応をイメージングプ レートで測定する装置が Spring 8 に備えられている. いずれも特殊な回折システムであり通常の実験室で行 なえるものではない.これらの測定はいずれもイメー ジングプレート, CCD, PSD などの位置敏感型検出 器を用いた測定である。結晶構造解析のように回折パ ターンや強度変化の測定には非常に有効であるが、格 子定数変化測定のように特定のプロファイルを精確に 得るには角度分解能が不十分である.角度分解能は検 出器の位置分解能によって定まるが、それらは10µm より小さくてはならない.すなわち角度分解能として は0.1°程度である.この角度分解能は格子定数の変 化量として10-3程度である.高精度の格子定数を測定 するには角度スキャン方式によらなくてはならない. 本研究では、シンチレーション計数管(scintillation counter, SC)を用いた角度スキャンによる時間分割 X線回折の検討を行なう.角度スキャン方式は PSD 方式より高い角度分解能をもっているため、時間分割 X線回折に応用できれば、従来の方式より正確に物質 の構造変化の過程を捕らえられ、さらに構造の変化量 が小さい現象も捕らえ得ると考えられる.

2. 測 定 方 法

本研究では角度スキャン方式による時間分割X線回 折法を主に検討を行なう.本研究では PSD 方式の金 属に対する有効性を検討するために, PSD 方式によ る時間分割X線回折も試みた.以下に各方式の測定方 法について述べる.なお,SC 方式については Windows 環境, PSD 方式については MS-DOS 環境で測 定を行なった.

2.1 角度スキャン方式

本研究における角度スキャン方式は検出器に SC を 用いている.SC の計数効率はX線回折に用いる波長 領域において約100%に近く,位置分解能も高い.ま た本研究では4結晶モノクロメータにより入射X線を 単色化しているため,角度スキャン方式での格子定数 測定精度は1×10⁻⁵と高精度になっている.この方式 では20の一定範囲を同時に測定する事ができないの で,角度スキャンしながらの時間分割X線回折法とな

^{*}先端エネルギー理工学専攻修士課程

^{**}応用力学研究所,先端エネルギー理工学専攻



Fig. 1 (a) Schematic representation of the angular scanning method with the time sequence of the measured x-ray diffraction intensity



Fig. 1 (b) Schematic drawing of the-time-resolved x-ray diffraction apparatus with the angular scanning method

る.スキャン方法には2通りの方法が考えられる.1 つは SC を特定の位置に固定し試料に状態変化を与え 測定を行ない,測定終了後 SC の位置を適当な位置に 移動させ、再度状態変化を与え測定を行なう方法であ る. この方法で測定を行なう場合,測定開始位置と終 了位置で大きく試料の状態が異なると考えられる。も う一つは, Fig. 1(a) に示すようなスキャンを行いな がら測定を行うという方法である.先ほども述べたが, 時間分割X線回折法は反復測定であり、各回毎に同様 の状態変化が起こっていることを仮定しているのであ るが、実際は各回毎に微妙に異なる状態変化が起こる. スキャンをしながら測定を行なうことにより上記のこ とが回避できると考えられる. そこで本研究では角度 スキャン法を採用した. 適当な速度で SC をスキャン させ、時間刻みを短くとりデータ収集を行なう.この 方法によるデータ収集は Fig. 1(a)の破線の矢印の方 向となる.角度スキャン方式で用いた測定系の概略図 を Fig. 1(b) に示す. この測定では全ての操作をパソ コンにより制御している.まず,測定前に試料に状態 変化を与えるのであるが、これは定電圧電源と DIO (Digital Input Output.) ボードを導入することにより 自在に制御可能としている. 試料からの回折X線は SC を通してパルス化され、そのパルス数をカウンタ



 2θ (degree)





Fig. 2 (b) Schematic drawing of the time-resolved x-ray diffraction apparatus with the PSD method

ボードで計数しパソコンに読みこませる.測定中の角 度スキャンについては、ゴニオメータをステージコン トローラおよび GP-IB ボードを通して制御している. **Fig. 1(b)** は試料台のみを回転させる ω スキャンの概 略図であるが、20 スキャンを行なう場合は SC を回 転させ、ω-20 スキャンを行なう場合は試料台および SC の両方を回転させる.測定終了後、測定データを 各区間毎に並べ替えX線回折プロファイルを作成する.

2.2 PSD 方式

PSD は SC と違い 2θ の一定範囲を同時に測定する 事が可能であるから, PSD 方式での時間分割測定は 角度スキャン方式にくらべてシンプルである. PSD の測定系の概略図を Fig. 2(b) に示す.状態変化の印 加は角度スキャン方式と同様に DIO ボードおよび定 電圧電源を通して行なう. PSD を測定したい範囲に 固定した後,試料に何らかの変化を与え測定を行なう. 試料からの回折X線は PSD に取り込まれる. SC では X線光子数しか得られないが, PSD では計数管の両 端に生じるパルスの時間差を検出することで位置情報 を得ることができる.多重チャンネルパルス高さ分析 器 (Multichannel pulse-height analyzer, MCA) は PSD から発せられた1対のパルスを元に,パルスが 発生した位置を分析し蓄積する. これにより位置 (20) に対するパルス数を求めることができる. この 方式においても角度スキャン方式と同様に時間刻みを



Fig. 3 Crystal structure of graphite with parameters on graphite lattice



Fig. 4 (a) Profile obtained from the time-resolved x-ray diffraction measurement (PSD method) for the heating process of HOPG



Fig. 4 (b) Profile obtained from the time-resolved x-ray diffraction measurement (angular scanning method) for the heating process of HOPG

短くとりデータ収集をおこなう. PSD の計数効率は 悪く(SC の約60%)であり,さらに時間刻みを短く すると十分なX線光子数が得られないので反復測定を おこなう.反復測定で得られたデータを積算し各区間 毎のX線回折プロファイルを作成する(Fig.2(a)).

3. 黒鉛の時間分割X線回折

Fig. 3 に示す高配向性熱分解黒鉛(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)は積層不整が若干あるも のの基本的には黒鉛結晶をしている. この HOPG は 基底面に平行方向と垂直方向とでは物理的, 化学的性 質が著しく異なる異方性の強い黒鉛であり, c軸方向 の面間の線膨張率は293K において2.6×10⁻⁵/K であ る. PSD 方式および角度スキャン方式の両方でプロ ファイルの変化を十分に捕らえられると考え, 今回は HOPG の熱膨張時の時間分割X線折をおこなった. HOPG は試料の背部に取りつけたセラミックヒーター により加熱される. 加熱時間は40sec となっている. X線回折は線源に CuK_a を用い, 管電圧および管電流 はそれぞれ50kV, 200mA でX線回折を行なった.



Fig. 5 (a) Change of lattice parameter obtained from the time-resolved x-ray diffraction measurement (PSD method) for HOPG as a function of heating time



Fig. 5 (b) Change of lattice parameter obtained from the time-resolved x-ray diffraction measurement (angular scanning method) for HOPG as a function of heating time

PSD 方式による測定においては十分なX線光子を得るために(002)面の回折を行ない,角度スキャン方式においては(006)面で回折を行なった.本測定における加熱による試料の上昇は緩やかなので時間刻みは 1 sec としている.

4. 実験結果および考察

PSD 方式および角度スキャン方式を用いて得られ たHOPGの熱膨張時の時間分割X線プロファイルを Fig. 4(a), (b) に示す. Fig. 4(a) は PSD 方式によ る加熱時間(40sec),加熱後40secの時間分割X線回 折プロファイルである. 熱膨張により HOPG の (002) 面の面間隔の広がりが起こりX線回折プロファイルが 低角度側にシフトしている. また, 加熱終了と同時に 回折ピークが元の位置にシフトしていく様子が見られ る. Fig. 4(b) は角度スキャン方式による HOPG (006) 面の時間分割X線回折プロファイルであり、加 熱開始から12sec までの様子を示す。この図からも HOPG の加熱による面間隔の広がりがわかる. これら の回折プロファイルをもとに格子定数の変化を計算し た. あらかじめ試料の背面に取りつけておいた熱電対 の温度と計算結果を対応させプロットしたものを Fig. 5(a), (b) に示す. 2つのスキャン方式でもほ どよい一致を見せている.熱電対の指示値と回折プロ ファイルからの計算結果の差は、角度スキャン方式に おいて最高でも 0.3×10⁻³ であるのに対して, PSD 方式では平均 3×10-3の差がある. このことから、測 定精度に関しては角度スキャン方式のほうが PSD 方 式より約1桁高いことがわかる. Fig. 4(b)の回折

ピークの荒さはこの測定精度に起因するものと考えら れる.

5. 測定プログラムの改善

今回は角度スキャン方式の有効性を調査するために, 状態変化の緩やかな HOPG の熱膨張の測定を行なっ たが、今後は Pd、SUS といった金属中への水素の拡 散による状態変化を対象とする予定である. この現象 を捕らえるためにはいくらかの測定系の改善を図らな ければならない.本研究で行なった PSD 方式におい ては MCA と PC とのアクセスが遅いと考えられる. これについては PC 内蔵型 MCA を用いることで改善 可能であり、時間刻み 30msec での時間分割X線回折 ができる.本研究では強力なX線源を用いないので, PSD 方式についてはこの時間刻みで充分である.角 度スキャン方式においてはカウンタボードによるパル ス数の時間刻みを短くする事が可能である.現状では その必要性は考えられないが、必要であれば Windows 環境から MS-DOS 環境への移行も検討する予定 である.

参考文献

- 1) 橋爪弘雄, 日本結晶学会誌 21 (1979) 84.
- 2) 橋爪弘雄, 理学電気ジャーナル11 [No1] (1980) 13.
- 3) Chen, P., Tomov, I.V. & Rentzepis, P. M., J. Chem. Phys. 104 (1996) 10001.
- 4) Chen, P., Tomov, I.V. & Rentzepis, P. M., Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1646.
- 5) Chen, P., Tomov, I.V. & Rentzepis, P. M., J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 82.