# 硬 X 線 XAFS ビームラインにおける支援内容について

<sup>°</sup>須田 耕平<sup>A)</sup>、田渕 雅夫<sup>B)</sup>、加藤 弘泰<sup>C)</sup>、福永 正則<sup>C)</sup>、渡辺 義夫<sup>D)</sup>、國枝 秀世<sup>D)</sup>

A) 名古屋大学 全学技術センター 計測・制御技術支援室 シンクロトロン光技術グループ

<sup>B)</sup> 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター

<sup>C)</sup> スプリングエイトサービス(株)

D) (公財)科学技術交流財団

#### 概要

計測・制御技術支援室シンクロトロン光技術グループの業務の一環として発表者が取り組んでいるあいち シンクロトロン光センター(以下、あいち SR と記す)の硬 X線 XAFS ビームラインにおける業務内容につ いて発表する。特に、ビームラインの高機能化・高性能化のために 2021 年度に新たに導入した測定技術であ る"広がったシンクロトロン光を利用した XAFS 測定"を中心に記す。

1 シンクロトロン光とあいち SR の特徴

発表者は、計測・制御技術支援室シンクロトロン光技術グループの業務の一環として、あいち SR のビー ムラインスタッフ業務を行っている。あいち SR はシンクロトロン光の共用施設である。シンクロトロン光 とは、ほぼ光速で直進する電子が磁場によって偏向した際に発生する電磁波であり、シンクロトロン光を利 用した吸収分光、光電子分光、回折・散乱、イメージングなどの測定により、物質の化学状態や構造などを 分析できる。実験室系のX線と比較しシンクロトロン光は、①輝度が高い、②指向性が高い、③幅広いエネ ルギー分布を持つ、等の特徴がある。

あいち SR は、企業や大学等の研究開発の高度化を促進するために建設されたシンクロトロン光の共用施 設であり、蓄積電流値 300 mA のトップアップ運転を行う光源と、10 本の共用ビームラインから構成される。 あいち SR では、ユーザーがシンクロトロン光実験のエキスパートではない場合にも正しく測定ができるよ うに、各ビームラインに概ね 2 人のスタッフを配置し、ユーザーに対し必要な支援を提供している。ビーム ラインスタッフはビームラインの光学機器の調整も行うため、ユーザーは測定に専念できる。また、測定デ ータの解析方法についても無料の講習会を年 2 回程度開催している。その他、課題申請から測定までの時間 が短いことや、成果非公開の利用が可能なこと、同じ実験内容で繰り返し申請が可能なこともあいち SR の 特徴である<sup>[1]</sup>。

## 2 X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)<sup>[2]</sup>

幅広いエネルギー分布を持つシンクロトロン光を分光器に通すことにより波長(エネルギー)が可変であることを利用し、物質の化学状態や局所構造を分析する手法が XAFS である。XAFS 測定では、物質に照射するシンクロトロン光のエネルギーを連続的に変化させ、サンプルを透過する X 線強度のエネルギー依存性を測定する。図 1(a)は BL11S2 で測定した Cu (青線)、Cu<sub>2</sub>O (赤線)、CuO (緑線)の XAFS スペクトルである。横軸はシンクロトロン光のエネルギー、縦軸はサンプルの吸光度をそれぞれ示している。9,000 eV 付近

の急峻な立ち上がりはCu K 吸収端における X 線の吸収である。図1(b)はCu K 吸収端の近傍の拡大図であり、 X 線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES)と呼ぶ。Cu(青線)、Cu<sub>2</sub>O(赤線)、CuO (緑線)で XANES スペクトルの形状が異なっているが、これは XANES スペクトルがサンプルの化学状態を 反映しているためである。XANES スペクトルの測定は、サンプルの化学状態評価などに用いられる。また、 図1(c)は、XANES よりも高エネルギー側の振動であり、広域 X 線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)と呼ぶ。EXAFS 振動は、シンクロトロン光を吸収した原子から放出された電子波と、近 傍原子で反射した電子波とが干渉し生じる。EXAFS 振動を解析することにより、吸収原子近傍の局所構造を 分析することができる。



図 1. Cu (青線)、Cu<sub>2</sub>O (赤線)、CuO (緑線)の(a)XAFS、(b)XANES、(c)EXAFS スペクトル

## 3 硬 X 線 XAFS ビームライン BL11S2 における業務内容

発表者は、5~26 keV の硬 X 線を用いた XAFS 測定が可能な BL11S2 を担当している。ビームラインスタ ッフの業務内容は、①ユーザー支援、②装置類の維持・管理、③ビームラインの高機能化・高性能化の3つ に大別される。①と②については3章に、③については4章に記す。

#### 3.1 ユーザー支援

図 2(a)は BL11S2 の実験ステーションの写真である。BL11S2 のユーザーはこの場所で測定を行う。実験ハ ッチ内(図 2(b))にサンプルをセットし、実験ハッチ外のパソコンから測定の指示を出す。実験ステーショ ンには様々な計測機器があり、ビームラインにも様々な光学機器が並ぶが(4章参照)、これらを全て正しく 使用することは多くのユーザーにとっては難易度が高く、ビームラインスタッフの支援が必要となる。ビー ムラインスタッフは、ビームラインや計測機器の使い方、測定および解析の方法などをユーザーに説明し、 時にはユーザーと共に測定を進める。測定元素によってはビームラインの光学機器の変更が必要となるが、 BL11S2 では光学機器の調整は全てビームラインスタッフが行っているため、ユーザーは測定に専念できる。 あいち SR では各ビームラインに概ね2人のスタッフを配置しており、最低でもそのどちらか1人はビーム ラインに待機している。そのため、ユーザーはいつでもビームラインスタッフの支援を受けることができる。 あいち SR では、ユーザーの代わりにビームラインスタッフが測定を代行する"測定代行"という利用方法もあ り、この場合にはビームラインスタッフが測定の全てを担当する。

以上は測定中における支援であるが、測定前後における支援も行っている。測定前においては、適切なビ ームラインや測定手法を決めるための利用相談に応じたり、サンプル作製の方法をユーザーに説明したりも する。サンプル作製の一部を自動化することにより作業を効率化したこともある<sup>[3]</sup>。測定後においては、デ ータ解析についての講習会を無料で年2回程度開催している。最近は、利用相談や解析講習会を、Zoom など の Web も併用し実施している。



(a)

(b)

図 2. BL11S2 の(a)実験ステーションおよび(b)実験ハッチ内の様子

## 3.2 装置類の維持・管理

ユーザーが支障なく測定を行うために必要な様々な準備を行う。例えば、新しい光学機器をビームライン に設置した際には、シンクロトロン光の強度やビームサイズ等を調整する。また、測定に使用するセルが故 障した際には修理し、さらに、ユーザーが利用しやすいように改良も行う。ユーザーが利用可能な参照試料 <sup>(4)</sup>の作製と管理、その場(*in-situ*)測定や動作環境下(*operando*)測定用ガス(水素、酸素、ヘリウム、窒素) や、水素や酸素用のガス検知器の管理等も行っている。その他、グローブボックスなどの付帯設備の管理や、 手袋等の消耗品の補充なども我々ビームラインスタッフの業務である。 4 ビームラインの高機能化・高性能化の一例:広がったシンクロトロン光を利用した XAFS 測定

3 つ目の業務内容であるビームラインの高機能化・高性能化においては、より高度な測定や効率的な測定 ができるようにビームラインを改良する。2021 年度は、"広がったシンクロトロン光を利用した XAFS 測定" に取り組んだ。

#### 4.1 広がったシンクロトロン光の利点

2020年度まで BL11S2 では主に、半値幅で縦横共に 0.5 mm 程度に集光したシンクロトロン光を測定に利用 してきた。集光したシンクロトロン光の利点は小さいサンプルや微小面積の測定が可能な点である。しかし、 化学状態が不均一なサンプルにおいて、集光したシンクロトロン光で測定場所を変えながら XAFS 測定を繰 り返して 2 次元情報を得るマッピング測定においては、測定にかなりの時間を要した。そこで、広がったシ ンクロトロン光と 2 次元検出器を組み合わせて使用し、広範囲の 2 次元 XAFS 情報を短時間で測定すること が可能となるようにビームラインを改良した。同じ面積のサンプルを、集光したシンクロトロン光を用いて 隙間なく XAFS 測定した場合と比較すると、測定時間は 1/200 程度に短縮される。さらに、2 次元検出器を使 用したことで空間分解能が向上した。具体的には、集光したシンクロトロン光を使用した場合には 500 µm 程 度であった空間分解能が、2 次元検出器を使用したことで 15 µm 程度になった。

広がったシンクロトロン光を利用した XAFS 測定は他施設でも行われている。例えば、2 次元情報を短時 間で測定できる利点を活かし、充放電過程における Pt モデル電極の価数分布の時間変化を測定した例がある <sup>[5]</sup>。また、使用済み核燃料の再処理に関する研究において、ガラス中の Ru の状態分布を測定した例もある<sup>[6]</sup>。 この手法では広範囲を一度に測定できるため、元素分布が予め予測し難いサンプルの場合にも有効である。

4.2 BL11S2 の光学系

光源とBL11S2 実験ステーションの間には図 3(a)で示す光学機器が並んでいる。5Tの超伝導電磁石で偏向 した電子から発生した硬X線を含むシンクロトロン光は、ビームラインに供給された時点では形状が徐々に 広がっていく発散光である。それを水冷4象限スリットで縦2mm程度、横23mm程度に整形し、前置ミラ ーに入射する。前置ミラーは幅 100 mm、長さ 1,000 mm の Si 単結晶のプレーン(平面) ミラー(図 3(b)左) であり、表面には厚さ 100 nm の Pt が Cr バインダーを介してコーティングされている。前置ミラーはベンド (湾曲)機構によりミラーの長手方向をベンドさせ、シンクロトロン光を平行化している。平行化したシン クロトロン光は二結晶分光器に入射し、単一のエネルギーに分光される。BL11S2 では二結晶分光器は Si(111) と Si(311)の2種類が使用可能で、エネルギー分解能や強度を考慮し選択する。二結晶分光器の下流には後置 ミラーがある。後置ミラーには、2020年度まではベンド機構を有したシリンドリカル(円筒面)ミラー(ベ ントシリンドリカルミラー、図 3(b)右)のみを使用していた。本ミラーも、幅 100 mm、長さ 1,000 mm の Si 単結晶で、表面に厚さ 100 nm の Pt が Cr バインダーを介してコーティングされている。本ミラーによりシン クロトロン光を子午線方向とサジタル方向の両方について集光し、実験ハッチ内のサンプルへ照射すること ができる。2021年度からは、後置ミラーとして新たにプレーンミラーを追加し、両者を切り替え可能とした。 これにより、集光したシンクロトロン光だけでなく、広がったシンクロトロン光も利用可能になった。高次 光の影響を受ける測定の場合には、後置ミラー下流で実験ハッチ内にある2枚のAuコートSiミラー(幅50 mm、長さ200mm、Crバインダーあり)を挿入し、高次光を除去している。前置ミラーと後置ミラーの下流 にはそれぞれ四象限スリットを設置し、迷光を除去している。



(b)

図 3. (a)BL11S2 の光学系と(b)プレーンミラーおよびシリンドリカルミラーのイメージ

4.3 新しい後置ミラーチェンバー

図 4(a)は、2021 年度に新たに設置した後置ミラー用の真空チェンバーの外観写真である。写真の左が光源 側、右が実験ステーション側である。図 4(b)のように真空チェンバー内部には二連ミラーホルダーがある。 二連ミラーホルダーには、図 4(c)のように、シリンドリカルミラーとプレーンミラーを並列に取り付けてい る。また、真空チェンバー内部にはステッピングモーターがあり、2 枚のミラーは二連ミラーホルダーごと 図 4(c)の X 方向に位置調整でき、真空チェンバーを大気開放することなくミラーの切り替えが可能である。 さらに、真空チェンバー内部には 2 枚のミラーそれぞれにベンド軸用のステッピングモーターを、真空チェ ンバー外部(下部)には 3 台の Z 軸用のステッピングモーターを設置している(上流側に 2 台、下流側に 1 台。三角形を描くように設置)。X 軸を回転方向に動かすことにより θzが、上流 2 台の Z 軸を回転方向に動 かすことにより θy が、上下流の Z 軸を回転方向に動かすことにより θx がそれぞれ制御できる。



図 4. 後置ミラー用真空チェンバーの(a)外観および(b)内部の写真と(c)二連ミラーホルダーのイメージ

## 4.4 広がったシンクロトロン光を利用した 2 次元 XAFS 測定

2 次元 XAFS 測定時の構成を図 5 に示す。本実験では、2 次元検出器として、浜松ホトニクス社製の X 線 sCMOS カメラ U12849-111U を使用した。一度に測定可能なサンプルサイズは、縦は4 mm 程度であり、この 値は主に前置ミラーの傾きと光軸方向の長さにより決まる値で、サンプルに照射されるシンクロトロン光の サイズに等しい。横は2次元検出器の有効素子サイズである 13 mm 程度である。2 次元 XAFS 測定では、各 エネルギーにおけるサンプルの透過光像を 2 次元検出器で撮影する。透過光像の枚数は測定条件に依存する が、4,000 枚以上になる場合もある。撮影後、透過光像の各素子における強度変化から、ある点における XAFS スペクトルを抽出することができる。

ここで、測定例を2つ紹介する。1つ目のサンプルはCu 箔である<sup>[7]</sup>。2次元 XAFS の測定後、Cu 箔の3か 所における XAFS スペクトルを比較した(図6黒線)。スペクトル中の写真は透過光像である。図 6(a)はCu 箔中央、(b)および(c)は対角位置での XAFS スペクトルであり、その場所は透過光像中に赤い点としても示し た。また、各スペクトル中の赤線は、集光したシンクロトロン光を用いてCu 箔を測定した場合の XAFS ス ペクトルである。異なる3点での XAFS スペクトルの形状は一致しており、さらに、集光したシンクロトロ ン光を用いた場合のスペクトルとも一致していた。サンプル面内で化学状態が均一なCu 箔のスペクトルを正 しく測定できていると考えられる。

2 つ目のサンプルは Cu<sub>2</sub>O、CuO、BN の混合ペレットである。なお、今回はペレット作製時に意図的にあ まり混合しなかった。図 7(a)はペレットの透過光像であり、左が全体像、右が全体像の中の黒枠で囲んだ箇 所の拡大像である。図 7(b)は、図 7(a)の①および②の 2 箇所における XAFS スペクトルである。2 つの XAFS スペクトルの形状が異なっているのは、サンプルの化学状態が場所ごとに異なっていることを反映している ためであると考えられる。



図 5.2 次元 XAFS 測定時の構成



図 6. Cu 箔の 2 次元 XAFS 測定結果。(a)が Cu 箔中央、(b)および(c)は対角位置での XAFS スペクトル



(b)

図 7. Cu<sub>2</sub>O、CuO、BN の混合ペレットの(a)透過光像および(b)XAFS スペクトル

5 まとめ

計測・制御技術支援室シンクロトロン光技術グループの業務の一環として取り組んでいるあいち SR の硬 X 線 XAFS ビームライン BL11S2 におけるビームラインスタッフとしての業務内容について発表した。ビーム ラインスタッフの仕事として、①ユーザー支援、②装置類の維持・管理、③ビームラインの高機能化・高性 能化の3つがある。2021 年度は、③の一環として"広がったシンクロトロン光を利用した XAFS 測定"技術の 導入に取り組み、サンプルの2次元 XAFS 情報が以前よりも短時間かつ高い空間分解能で測定可能になった。

6 参考文献

[1] 竹田 美和, "あいちシンクロトロン光センターの概要と産業利用", 軽金属 70(10), 483 (2020).

- [2] 日本 XAFS 研究会, "XAFS の基礎と応用", 講談社 (2017).
- [3] 高濵 謙太朗,"硬X線 XAFS 測定用ペレットの作製効率化の検討",第21回岐阜大学技術報告集 (2020).
- [4] あいち SR 硬 X 線 XAFS ビームライン参照試料リスト(2022 年 3 月 31 日最終閲覧)

https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/HX-XAFS reference sample list.pdf

[5] 山口 聡, 近藤 康仁, 小林 哲郎, "2次元 XAFS 法を用いた二次電池材料の価数分布評価", 第6回 SPring-8 産業利用報告会/第9回サンビーム研究報告会 (2012).

[6] 岡本 芳浩,中田 正美,赤堀 光雄,塩飽 秀啓,駒嶺 哲,福井 寿樹,越智 英治,仁谷 浩明,野村 昌治, "イメージング XAFS 法による模擬ガラス試料中のルテニウムの状態分析",日本原子力学会和文論文誌 11(2), 127 (2012).

[7] 田渕 雅夫, 須田 耕平, 渡辺 義夫, "新 2 連ミラーの試験利用 (重点 M3)", あいちシンクロトロン光セン ター 2021 年度公共等利用成果報告書 (実験番号: 202102007) (2021).