

BL27SU 軟X線光化学ビームライン

軟X線光化学ビームラインは、Si(111)結晶分光器を配して2.3 keVよりも高エネルギー領域の軟X線を利用可能なBブランチと、回折格子型分光器を配して2.3 keV以下の軟X線を利用可能なCブランチから構成されている（Aブランチは現在は閉鎖されている）。本稿では、BL27SUの利用状況と、2011年度に実施したビームラインの整備状況を報告する。

1. BL27SUの利用状況

2001～2011年の期間に申請された利用課題の、研究分野毎の比率の推移を図1（左）に示した。なお、図1（左）は、課題申請数に対する統計の推移を示しているが、課題採択数・採択シフト数などを基にした統計もほぼ同様の推移を示している。BL27SUは、原子・分子分野ならびに照射実験による基礎光化学的研究を主たるテーマとして、2000年に利用が開始された。その後、2001年に固体・表面分光物性装置（当時は理研持ち込み装置）が導入され、気相・固相・表面さらには界面にいたるまで、軟X線励起によって引き起こされる様々な光化学過程の基礎的理解を目指した研究が行われてきた。2007年頃までは、原子・分子ならびに固体・表面物性分野の基礎的研究が全利用の90%以上を占めており、これまでに原子・分子分野を中心に300報を超える学術論文が発表されている。

2007年度GIGNOプロジェクト「大気圧環境下で、窓なしで軟X線を利用するための技術開発」の実施を契機として、ビームラインの利用方針を大きく転換した。従来、基礎科学的な研究分野における利用が中心であった軟X線分光分析法を、実環境・実材料に対する分析法として発展・普及させることを目指して、ビームラインの高度化整備を進めてきた。図1（左）が示すように、2008年頃から軟X線分析（軟X線吸収/蛍光X線分析/小角散乱などによる分析）の利用者は大きく増加しており、2011年現在では全利用実験の約30%を占めている。図1（右）は、2011年度に利用申請された軟X線分析分野の研究課題を、利用分野毎にまとめたものである。環境・地球化学分野など、従来の軟X線利用ではその利用が限定的であった研究分野を含めた、多彩な分野へ利用が波及しつつある。特に、電池・触媒分野などでは、軟X線を用いたその場観察実験を中心に新しい利用者が増加している。

2. 高エネルギー軟X線（結晶分光器）ブランチの整備状況

BL27SUの特徴の1つは、光源である8の字アンジュレータが基本波で0.1～5 keVの広範なエネルギー領域をカバーしていることである^[1]。この特徴を最大限活用することを目指して、2009年度にBブランチ下流にSi(111)結晶分光器を配備し、2.3～3.5 keVの高い軟X線領域を対象と

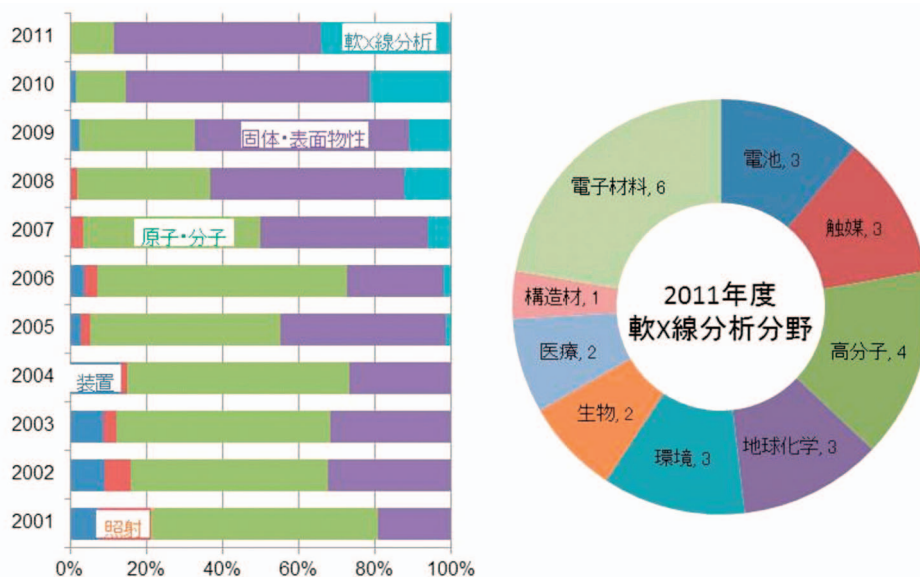


図1（左）2001～2011年期間中の利用申請課題の研究分野毎の比率の変化、
（右）2011年度の課題申請における軟X線分光分析利用の分野別比率

した分光ステーションとして新たに整備を開始した^[2, 3]。本ステーションでは、2.3～3.5 keVの高いエネルギー領域の軟X線をアンジュレータの1次光で利用することが可能であり、主に硫黄をターゲットとした顕微吸収・蛍光分析(μ -XAS/XRF)や、小角散乱を中心に利用研究が広がりつつある。

2-1 XAS/XRF マッピング測定環境整備

2010年度に、Kirkpatrick-Baez (K-B) 配置による μ ビーム集光鏡が導入され、現在のビームサイズは、縦×横：16.0×12.0 μm (FEスリット0.4×0.6 mm条件)である。2011年度は、 μ ビームを利用したXAS/XRF分析環境の整備を実施した。

本ステーションで使用しているK-B集光系ならびに分析槽は、かつて集光系開発用に製作された装置を再利用して使用したため、光の集光位置にXAS/XRF分析に必要な検出器や試料ステージを取り付けるスペースやポートが配備されていないという問題があった。そこで、 μm 集光された軟X線を用いたXAS/XRF分析に対応した新たな分析槽を製作し、装置の入れ替えを行った。分析槽は、上流部に ϕ 4 mm～長さ30 mmのパイプが2カ所設置された2段の差動排気を備えており、低真空(～1 Pa)環境の試料分析槽と約300 mm上流の集光鏡チェンバ(5×10⁷ Pa)を窓なしで接続することが可能である。真空窓を排除したことで窓の不均一性によるスペckルなどを防ぐことができ、小角散乱測定時のデータの高品質化につながっている。光の集光位置では、自動XYZステージによって試料位置を0.2 μm 以下の駆動精度で3次元操作することが可能である。また、試料の前方斜め45°に配置されたシリコンドリフト検出器による信号取り込みと、XYZステージの試料位置駆動を同期させることで、 μ ビームを用いた蛍光X線マッピング、あるいは、励起光のエネルギーを特

定の共鳴吸収エネルギーに設定することで化学マッピング測定が可能である。本ステーションは、主に硫黄やリンの分析を中心として、高分子材料・触媒・環境物質などの分析に利用されている。

3. 低エネルギー軟X線(回折格子分光器) ブランチの整備状況

回折格子分光器ブランチでは、0.17～2.3 keVの低いエネルギー領域の軟X線の利用が可能である。本ステーションには、汎用XAS分析装置が常設され、他にも気相試料用光電子分析装置ならびに固体表面分析用光電子・発光分光器がスライドレール切り替え可能な配置で設置されている。また、汎用集光(～ ϕ 200 μm)ならびに μ ビーム集光(縦方向：10 μm)された実験ステーションには、それぞれ利用者の持ち込み装置を設置するスペースが確保されており、ユーザーが持ち込み装置を設置して利用実験を行うことも可能である。2011年度は、反跳イオン運動量分析装置ならびに密着型軟X線顕微鏡(いずれも東北大学; 汎用集光利用)の持ち込み装置を用いた利用研究が行われた。

3-1 大気圧環境下軟X線分光測定装置

2007年度GIGNOプロジェクト「大気圧環境下で、窓なしで軟X線を利用するための技術開発」によって開発された差動排気装置を汎用化し、大気圧環境下における軟X線分析を必要とするユーザー利用装置として新たに運用を開始した。

軟X線は大気中での透過率が低いため、一般に高真空中で実験が行われてきた。それに対して、試料環境をX線透過率が高いヘリウムに置換することにより、大気圧環境下で軟X線分析を行うことが可能である。特にSPring-8/BL27SUでは差動排気を用いることで、真空窓を用いる場合と比較して光の減衰を低減し、0.3 keV程度の低い軟X線

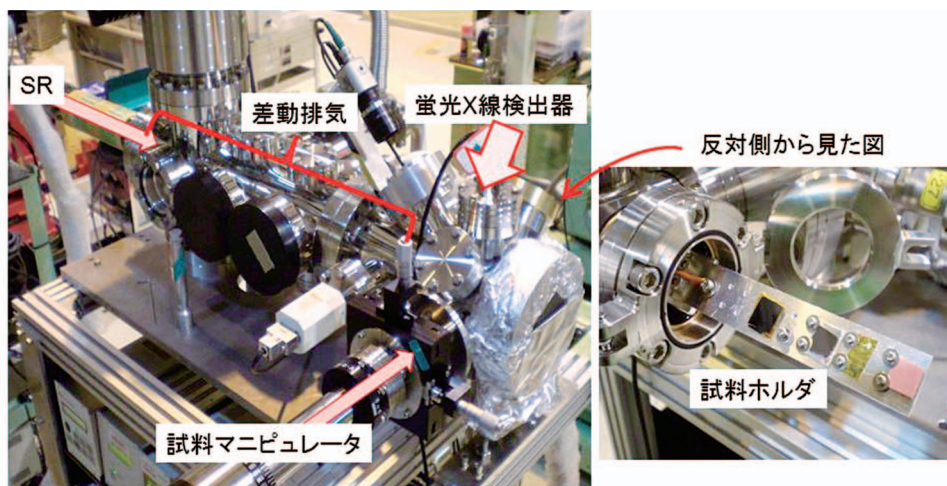


図2 大気圧軟X線吸収分光装置の外観図。差動排気の下流に試料チェンバを配し、試料電取法ならびに蛍光収量法を同時に用いての軟X線吸収スペクトルの測定が可能となっている。

領域までを大気圧環境下に導出している^[4]。装置の外観を図2に示す。写真右側の試料槽が大気圧領域であり、ビームライン上流（写真左側）に向かって4枚のアパーチャを配置した3段の差動排気構成となっている。最下流で大気圧に面したアパーチャの外径は通常0.5 mmのものを使用しており、その他に1 mm×2枚、2 mm×1枚のアパーチャを配している。各アパーチャの間に位置する真空槽を差動排気することで圧力差を維持し、試料槽を1気圧のヘリウムで満たした際にも、装置最上流は 1×10^{-4} Paの圧力を維持することができる。本装置を利用することで、真空中は変質する試料の分析、あるいはヘリウムに酸素ガスなどを混合することにより、大気圧環境下における燃料電池や触媒反応環境を再現した、その場観察実験に利用されている。また、試料槽を1気圧の大気で満たした際には、最上流の圧力は 1×10^{-5} Paを維持できている。そのため、本差動排気装置を用いると、真空装置を操作することなく試料槽を直接大気解放することが可能である。特に大気圧環境を必要としない実験においても、試料交換等におけるユーザーの利便性が大幅に向上している。

3-2 軟X線転換電子収量法の開発

転換電子収量法に代表されるように、大気圧環境下では導電性試料のみならず、絶縁性試料に対しても電子収量測定が可能となることは知られている。大気圧環境下における軟X線吸収分光測定では、試料環境が元々ヘリウムガスに置換されているため簡便に転換電子収量法が適用でき、真空中では困難であった絶縁性試料の電子収量法による吸収分光測定が可能になると期待される。そこで上述の大気圧環境下分析装置を用いることで、軟X線領域における転

換電子収量法の開発・評価を行った。

図3にアルミナ (Al_2O_3) のAl K殻領域におけるXASスペクトルを示す。一般に絶縁物であるアルミナのXAS分析は蛍光法によって行われるが、蛍光法では自己吸収の影響によりスペクトルにゆがみが生じるという問題がある(図3赤)。しかしながら、大気圧環境では、試料電流法と同じレイアウトで試料を配置し、試料ホルダに数十ボルト程度のバイアス電圧を印加するだけで簡便に転換電子収量測定が可能であり、自己吸収の影響を受けないXAS分析が可能であることが分かった(図3青)。また、大気圧まで圧力を高くせずとも、中真空程度(~ 1 Pa)まで試料環境の圧力を高くすることで、転換電子収量測定法が適用可能であることも確認された(図3緑)。この結果は、軟X線領域では内殻励起後のオージェ緩和確率が高く、また、放出されるオージェ電子の運動エネルギーが数100 eV程度であるため、硬X線領域と比較して高い収量でヘリウムイオンが生成するためであると考えられる。本手法の開発によって、絶縁性試料の分析に対しても電子収量法による分析が可能となり、データの定量性が向上するとともに絶縁性試料についてもバルク/表面同時分析が可能となる。今後、応用利用が広がると期待される。

参考文献

- [1] T. Tanaka, et al.: Rev. Sci. Instrum., **70** (1999) 4153.
- [2] SPring-8年報、2009年度、P72-73.
- [3] SPring-8年報、2010年度、P74-75.
- [4] Y. Tamenori: J. Synchrotron Rad., **17** (2010) 243.

利用研究促進部門
分光物性Ⅱグループ
為則 雄祐、木下 豊彦
利用研究促進部門
応用分光物性グループ
室 隆桂之

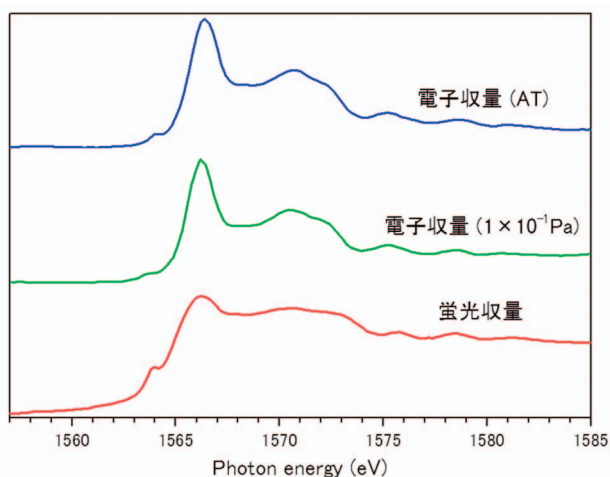


図3 大気圧(青)、スクロールポンプ真空中(緑)で測定した転換電子収量スペクトルと蛍光収量法(赤)で測定したデータの比較。蛍光収量法では自己吸収の影響で1566 eV付近のメインピーク強度が低下しているが、電子収量法では自己吸収の影響が無くなり、メインピークが明瞭に観測されている。