

BL24XU 兵庫県

1. はじめに

兵庫県IDビームライン (BL24XU) は放射光の産業利用推進を目的とし、兵庫県が設置した専用ビームラインである。兵庫県放射光ナノテク研究所 (2013年度より兵庫県立大学産学連携機構放射光ナノテクセンター)、兵庫県立大学X線光学講座が協力して管理、運営を行っており、産業界を中心としたユーザーの受け入れ、利用支援を行っている。BL24XUでは、マイクロビーム応用等、特に局所構造の高分解能解析に特化したエンドステーションを整備しており、利用の推進を行っている。

ビームラインの光源には8の字アンジュレーターを採用しており、大強度と低負荷を両立するだけでなく、半整数次の高調波を利用することで、垂直、水平偏光の選択を可能としている。ビームラインは2本のブランチ (ブランチA、ブランチB) で構成されており、ダイヤモンド薄板結晶を利用した長オフセット2結晶分岐分光器により、モノクロ光をブランチA、透過光をブランチBへ同時に供給することが可能である。各ブランチにはそれぞれ2つの実験ハッチがタンデムに配置され (実験ハッチA1、A2、光学ハッチB2、実験ハッチB1)、各エンドステーションを配置している。

2. 各実験ブランチの状況

(1) ブランチA

ブランチAは2つのタンデムハッチで構成されており、上流側のハッチA1では、Bonse-Hart型極小角X線散乱光学系を用いた数ミクロン～数100ナノスケールの長周期構造解析、下流側のハッチA2では、主に斜入射X線回折計を用いた表面・界面の回折測定を行っている。管理は主に兵庫県放射光ナノテク研究所 (現 兵庫県立大学産学連携機構放射光ナノテクセンター) が担当しており、産業界のユーザーに広く利用されている。2012年度におけるブランチのユーザー利用実績は、5社、計24シフトであった。

2012年度、ハッチA2に設置されている斜入射X線回折計の高度化を行った。従来は検出器として0次元検出器であるシンチレーションカウンタを用い、カウンタ法による測定を行っていたが、これを2次元検出器も利用可能とした。これにより、測定に要する時間が約5分の1に短縮された。本斜入射X線回折計は加熱炉を搭載可能であり、材料の反応過程の観察が主たる利用目的であるため、測定時間短縮の意味は大きい。さらに、カウンタ法では1次元

データのみしか得られなかったが、2次元検出器と試料加熱炉を組み合わせて利用することにより、試料のアニールによる新規相の出現過程をより詳細に観察することが可能になった。現在のところ、水平方向、鉛直方向共に約30°までの範囲が測定可能である。0次元検出器と2次元検出器は容易に交換が可能であり、測定の目的に応じて選択することができる。

また、現在、ハッチA1に設置されている超小角X線散乱装置の分解能向上に向けた入射X線ビーム位置の安定化対策と、ハッチA2においてマイクロ小角X線散乱装置の設置計画が進行中である。これは、従来実験ハッチA2に設置していたマイクロ小角X線散乱装置より、さらに高度化された装置となる予定である。

(2) ブランチB

ブランチBは2つのタンデムハッチで構成されており、上流側の光学ハッチB2では、高空間分解能、高時間分解能に特化した利用の他、最上流に設置したXAFSステーションの運用を行っている。下流側のハッチB1では、高角度分解能に特化したマイクロビーム利用を可能としている。管理は主に兵庫県立大学X線光学講座が担当しており、ユーザー利用だけでなく、講座による学術研究も行われている。

2-1 光学ハッチB2 XAFSステーション

各種蓄電池を含むクリーンエネルギー産業分野では、第1遷移金属を含んだ高機能材料の開発および設計が盛んに行われており、原子レベルの構造情報が貴重なものとなる。特に材料上のミクロン～サブミクロン領域における局所構造観察を可能とする評価法は有効なツールとなり得る。この背景のもと、マイクロXAFSに対する産業利用ニーズが高いものと判断し、兵庫県ビームラインにおいて実験システムの整備に取り組んだ。

精密実験を可能とする目的で、高輝度放射光光源を備えるBL24XUにおいて整備を行った。光学系の主要要素は、シリコン二結晶分光器とX線ミラーである。平行配置とした2枚のX線ミラーを採用することで、効果的な高次光抑制とともにX線ビームの集光を実現した。第1ミラーが平板形状、第2ミラーがシリンドリカル形状である。第2ミラーは湾曲装置に搭載し、2次元集光が可能である。第1遷移金属に対するX線吸収分光の光子エネルギー範囲において性能評価を行った。その結果、位置分解能として1～

3 μm 、入射ビーム強度として $10^9 \sim 10^{10}$ 光子/秒の X 線マイクロビームの形成を確認した。

2012年度は、光学系の整備とともにマイクロ XAFS の測定機能についてのスタディを行いユーザーに対する供用を開始した。スタディではユーザーから材料提供の協力を得ながら、リチウムイオン二次電池の正極材 (LiCoO_2 、 LiNiO_2 など) や、固体燃料電池 (SOFC) の研究テーマへの応用を試みた。特に SOFC の固体電解質の構造観察では、材料寿命を高めるために添加した微量な鉄元素 (100 ppm 程度) に注目し、構造と特性との相関性解明を試みている。粒界領域やその他との部位での状態の差異を確認する目的で、蛍光マッピング測定、蛍光 XANES 測定や化学状態マッピングを試みているところである。

マイクロ XAFS に関しては、今後、(a) 精密 XAFS 測定系の構築と、(b) スーパーコンピュータを利用した計算シミュレーションの技術蓄積を計画している。前者 (a) については、XANES 領域のスペクトルプロファイルをより精密に取得可能とするための取り組みであり、マイクロビームが有するエネルギー分解能を高める光学系の改良を実行する。具体的には専用光学系において、シリコン二結晶分光器と組み合わせて (+, +) 分光配置となるようにチャンネルカット形状のシリコン分光素子を追加搭載する予定である。光子エネルギー走査時には、両方の分光素子を連動させることとなる。これにより、微小領域におけるプレッジピークの精密測定等を実現させる。後者 (b) では、XANES 領域のプロファイルを解釈するためのツールとして、構造モデルを用いた第一原理計算 (密度汎関数法) に注目し、これの応用事例の蓄積を図る。電子状態や構造モデルの予想結果を基にした、X 線吸収スペクトルのシミュレーション等の技術習得を図りたいと考えている。

2-2 光学ハッチ B2 マイクロビーム・マイクロイメージングステーション

マイクロビーム・マイクロイメージングステーションでは、上流側に多目的光学ベンチ、下流側に汎用型マイクロビーム分析装置を配している。多目的光学ベンチでは、高分解能計算機トモグラフィ (CT) や、高速イメージング等、マイクロイメージングのユーザー利用展開をしているだけでなく、学術研究のための光学系開発、評価や、光学素子の評価等も行っている。汎用型マイクロビーム分析装置では、フレネルゾーンプレートで絞った X 線マイクロビームを利用し、蛍光分析、広角 X 線回折を組み合わせたエンドステーションを展開している。

2012年度におけるステーションの整備、高度化について報告する。マイクロビーム利用光学系では、微分位相顕微鏡光学系および位相 CT 光学系についての本格整備を行った。投影型 CT 光学系では、高分解能 CT 光学系において、新しく開発した可視光変換型 X 線画像検出器を導入す

ることで高分解能化を達成し、ユーザーとの協力で開発を進めてきた 4 次元 CT 光学系においては、ビデオレート (30 フレーム/秒) のリアルタイム CT 動画像 (ボクセルサイズ $2.5 \mu\text{m}$) を得るに至った。また、講座における学術研究では、結像型暗視野顕微鏡や、走査型コンプトン散乱顕微鏡等の新規 X 線顕微鏡光学系開発の他、X 線光学素子開発として、多層膜ゾーンプレートの高度化や、全反射ゾーンプレートによる 2 次元集光を達成した。

2-3 実験ハッチ B1

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的に、準平行 X 線マイクロビーム回折実験を行っている。マイクロビームは、(+, -, -, +) 配置の 2 つのチャンネルカット結晶とベントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している。ユーザーはシリンドリカルミラーの交換や退避で、以下の 3 種のビームから選択して実験できる。光学系 1 はビームサイズ $0.8 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$ 、発散角 $25 \mu\text{rad}$ 、光学系 2 はビームサイズ $0.4 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 、発散角 $50 \mu\text{rad}$ 、光学系 3 はビームサイズ $35 \mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$ 、発散角 $3.5 \mu\text{rad}$ である。焦点には高精度 $\theta - 2\theta$ 回折計が設置され、ロッキングカーブや逆格子空間マッピングの位置依存性を測定できる。フラックスはすべて 10^7 photons/s 程度である。

兵庫県立大学
物質理学研究科、
産学連携機構放射光ナノテクセンター
高野 秀和、津坂 佳幸、籠島 靖
産学連携機構放射光ナノテクセンター
横山 和司、竹田 晋吾、松井 純爾