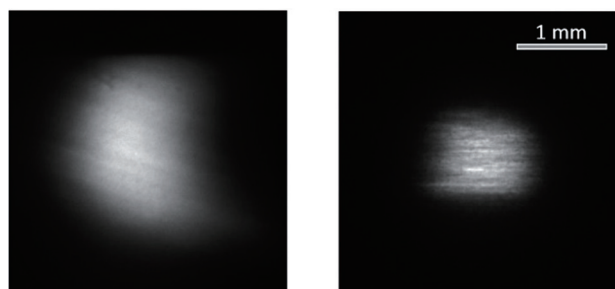


## BL46XU 産業利用Ⅲ

BL46XUは産業界による放射光利用の促進を主な目的とする産業利用ビームラインであり、アンジュレータを光源とする高輝度X線を利用することができる。主に硬X線光電子分光（HAXPES）とX線回折・散乱を測定手法とした利用実験を提供している。BL46XUでは2012年度末にJASRI光源・光学系部門、制御・情報部門の協力の下、二結晶分光器の液体窒素冷却化と第2実験ハッチの増設を実施し、2013年度4月に分光器の立上げ調整・第2実験ハッチの測定機器整備を行った。

### 1. 二結晶分光器の液体窒素冷却化

X線ビームの安定化を図るために傾斜配置直接水冷型二結晶分光器から、液体窒素間接冷却二結晶分光器に変更する改造を行った。図1に分光器更新前後のビーム形状の比較を示す。これらの像はCMOSカメラ（浜松ホトニクス製Flash2.8 (f=35)）とビームモニタ（浜松ホトニクス製BM2 (f=50)）を組み合わせた画像検出器で測定した。X線のエネルギーは8 keVであった。更新前は傾斜配置であったためビーム形状がブロードであったが、更新後はシャープなビーム形



(a) 更新前

(b) 更新後

図1 分光器更新前後のビーム形状。

(a)更新前、(b)更新後。X線エネルギーは8 keV。

状となった。また更新前はX線エネルギーを変更するとビーム形状が大きく変化した。更新後はX線エネルギーを変えてもビーム形状の大きな変化はなく、分光器立上げ時やX線エネルギー変更時の分光器の調整が効率的に行えるようになった。入射X線強度の安定性も大幅に向上した。

### 2. 第2実験ハッチ増設と実験機器の整備

これまでBL46XUでは実験ハッチは1つで、測定装置を出し入れしながら利用実験をしていたため、装置の立上げに多くの時間を必要とした。そこでビームタイムの効率的な運用を図るため第2実験ハッチを増設した（図2）。増設した第2実験ハッチは2台のHAXPES装置をタンデムに常設配置したHAXPES専用ハッチとして運用している。装置を常設できたため、これまで装置切替えに3シフト程度要していたのが、1シフト以下の時間で装置切替えが可能になり、測定代行の受入れ時間が増加した。また第2実験ハッチは第1実験ハッチより大きくし空間的に余裕を持たせているため、通常の試料導入やトランスファーベッセル使用時の試料導入がやり易くなり、装置に慣れていないユーザーでも容易にかつ効率的に試料導入・交換が行えるようになった。

第1実験ハッチ下流側はオープンスペースとして運用し、アンジュレータ光を利用した高分解能イメージングやその場観察測定などの新規測定技術開発を計画している。

### 3. VG-SCIENTA製R4000装置の試料導入機構と測定プログラムの改良

本装置のR4000電子エネルギー分析器は最大10 keVの光電子を測定できる。励起光のエネルギーとしては、シリコン二結晶分光器とシリコンチャンネルカット結晶分光器により分光した、6、8、10 keVのいずれかを選択できる

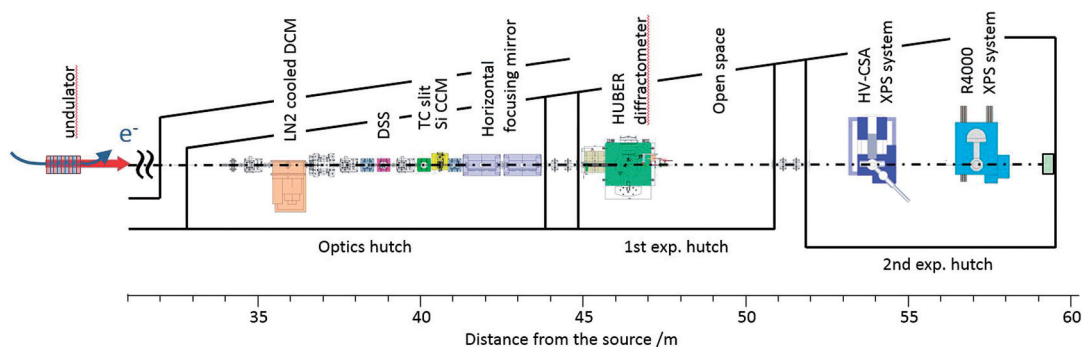


図2 第2実験ハッチ増設後のBL46XUビームラインレイアウト

が、通常は信号強度の点で効率の良い8 keVを既定の実験条件としている。本装置は2012年度までは第1実験ハッチに設置されていたが、2013年度の初めに、新設した第2実験ハッチの下流側に移設した。

2013年度は試料導入機構の改良により、試料導入に要する時間を短縮し、ビームタイムをより効率よく利用できるようにした。本装置の試料キャリアは六角錐台状の形状をしており、6つある斜面のそれぞれに試料を取り付けられるようになっているが、従来型の試料キャリアはフランジ付のロッド（長さ1 m弱）の先端にボルトで固定されており容易には取り外せない設計になっていたため、試料交換をするたびにロッドごと試料導入槽から取り外す必要があった。しかも、第1実験ハッチに本装置を設置していた時は、下流側に試料ロッドを退避させるスペースがほとんどなく、試料マニピュレータのZステージを一度上流側に退避させてから、ロッドを取り外す必要があった。そこで、本装置の第2実験ハッチへの移設の際に、実験装置の下流側に余裕を持たせて設置し、試料ロッド着脱時にZステージを退避する必要をなくした。また、試料キャリアをロッドから簡単に着脱できるようにして（図3）、試料交換ごとにロッドを取り外す必要をなくし、さらなる効率化を図った。試料キャリアを複数個用意し、あらかじめ試料を予備のキャリアに取り付けて準備しておくことも可能となった。以上の改良により、試料導入槽を一度大気開放してから試料を取り換えて再排気するまでの時間が、従来20分近く要していたものを、5～10分に短縮することができた。

また、測定プログラムのGUIにも改良を加え、利便性を高めた。測定システムについては2011年度から2012年度にかけてGUIを備えた測定システムを開発したが<sup>[1-3]</sup>、2013年度はおおよそその測定時間を見積もる機能を追加した。測定シーケンスを追加するごとに測定時間と測定終了時間が更新される。本機能は、特に長時間の自動測定を実施する際の測定条件の設定の時に役に立っている。本測定システムの導入により、長時間の自動測定を計画的に実施することが可能となった。これにより、オペレータが制御

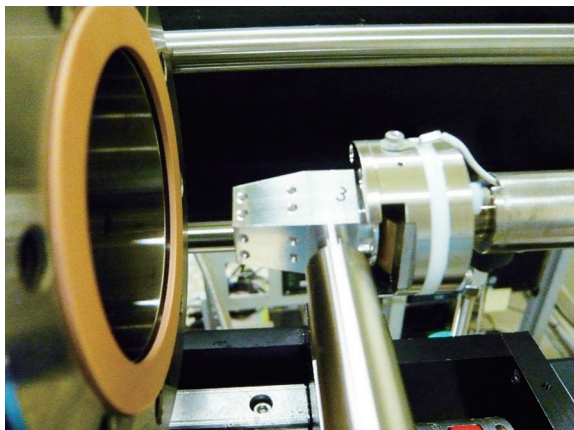


図3 R4000装置用改良型試料導入機構

卓に貼り付いている必要が必ずしもなくなり、ユーザーの労力が軽減した。ビームアポート時及びシステムトラブル時にはビームライン備付のPHSに通報する機能もあるため、実験によっては、深夜は自動測定を仕掛け、PHSを携えて宿舎に戻って休むこともできる。また、カメラ画像を見ながらの直感的な位置調整システムや、測定中に測定条件を追加設定できる機能等により、測定効率も向上している。以上の理由より、本測定システムはユーザーより大変好評を得ている。

2012年度に導入した非大気暴露試料移送機構<sup>[2]</sup>は、2013年度も嫌気性試料、特に二次電池電極材料関連試料の導入において、高頻度で利用された（9課題）。また、同じく2012年度に導入したバイアス印加試料ホルダー<sup>[2]</sup>を利用した実験課題も、無機及び有機デバイス関連課題において数度実施された（4課題）。

#### 4. FOCUS製HV-CSA装置の性能評価実験

本装置に備えられるHV-CSA 300/15電子エネルギー分析器は、最大15 keVの運動エネルギーを持つ光電子の分析ができる。本装置は2010年度末に納入され、2011年度はBL46XUにて<sup>[3]</sup>、2012年度は主にBL33XUにて、それぞれ性能評価実験を行った。2013年度には、BL46XUの新設第2実験ハッチの上流側に設置され、調整の後（課題番号2013A1471）、引き続き性能評価実験を行った（課題番号2013B1586、2013B1848）。

本装置は、導入直後はチェンバーの製作不良で真空度が上昇せず、真空度が上昇した後も、分析器電極間での放電が頻発し我々を悩ませたが、超高真空下（ベース真空度： $2 \times 10^{-8}$  Pa）での実験を繰り返すことにより次第に放電の頻度も下がり、比較的安定して実験を実施することができるようになってきている。

図4は、励起光エネルギー14 keVで測定したAuのHAXPESスペクトルである<sup>[4]</sup>。励起光の単色化にはシリコン二結晶分光器のSi(333)反射を利用した。図4(a)はAu 5s～Au 5p領域のスペクトルであるが、Rubio-Zuazoらにより報告されている、同型の電子エネルギー分析器により測定されたAu薄膜の15 keV励起HAXPESスペクトル<sup>[5]</sup>と比較すると、彼らのデータではAu 4fの2本のピークが重畳して見えるが、我々のデータではピークが明瞭に分離しており（図4(b))、エネルギー分解能は彼らに比べ、より高いと言える。Auのフェルミ端から見積もった総合エネルギー分解能は（図4(c))、スリットサイズ0.5 mm×12 mm、パスエネルギー100 eVの条件で、0.50 eVであった。これは単色化X線源を有するラボXPS装置と同様なエネルギー分解能であり、実用的なエネルギー分解能を達成できたと考えている。また、14 keV励起HAXPESにより、120 nmもの厚みを持つSiO<sub>2</sub>層下のSi層のSi 1sピークを観測することにも成功し、14 keV励

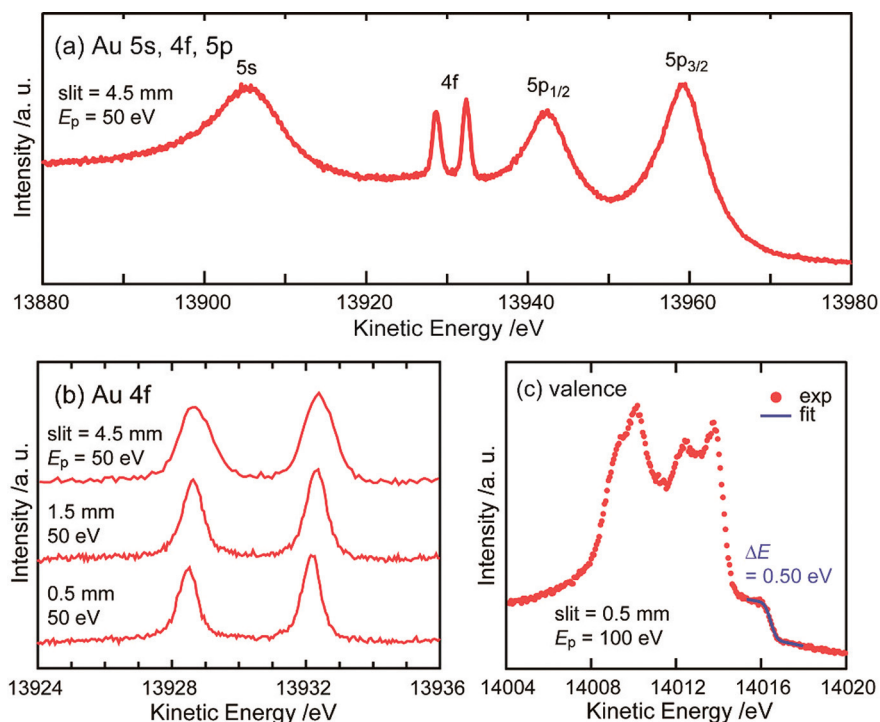


図4 Auの14 keV励起HAXPESスペクトル

起HAXPESの深さ分析能力の高さを示すことができた。さらに、実試料として二次電池電極材料試料の14 keV励起HAXPES測定を行い、まだ予備的なデータではあるが、従来の8 keV励起では観測が難しかった被膜越しのシグナルが14 keV励起でより強く観測され、本測定が、電極反応で生じる厚い表面被膜越しに電極の電子状態や化学状態を調べるための強力なツールになり得ることが示された。2014年度は本装置でも本格的な二次電池材料測定が可能となるよう、トランスファーベッセル機構を導入する予定である。

測定系にも改良を加えた。Focus製HV-CSA 300/15専用の制御ソフトウェア(ProCSA)にはTCPサーバ機能があり、外部からの制御コマンドを受け付けることができる。この機能を利用して、試料位置や架台位置の制御用のソフトウェアspec (certified scientific software製) からProCSAにコマンドを送信し、光電子強度の取得ができるようにした。これにより、光電子強度を取得しながらの試料位置や架台位置のスキャンを行うことが可能となり、試料位置調整を効率よく実施することができるようになった。

#### 5. HAXPESデータベース用スペクトル測定

2012年度に引き続き、HAXPESスペクトルのデータベース(DB)用の測定を、R4000装置を用い入射X線エネルギー8 keVの条件での測定を行った<sup>[6]</sup>。2013年度は、単体試料12種：Sb、Pb、Rh、Re、Ir、Er、Gd、Cd、Yb、Y、Ta、Nb、化合物基板・薄膜試料5種：GaAs (*p*-type)、GaAs (*n*-type)、GaP、InN、Bi<sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub>Te<sub>3</sub>、化合物粉末試料12種：2wt% AuO<sub>2</sub>、SnO<sub>x</sub>、MgO、CsF、CsCl、CsBr、CsI、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、について測定を実施している(課題番号2013A1400、2013B1528。ただし一部試料については試料の酸化等の問題があり、再測定の必要あり)。DB用データの測定は2014年度以降も続けていく。データ蓄積が十分な量に達したら、ユーザーがアクセスしやすい形で一般に公開する予定である。DBを提供できれば、ビームタイム前の事前検討に役立ち、ビームタイム中でも標準試料の測定時間を短縮することができ、より効率的にビームタイムを利用できるようになることが期待できる。

#### 参考文献

- [1] H. Oji, T. Matsumoto, Y. -T. Cui and J. -Y. Son: *J. Phys. Conf. Ser.*, **502** (2014) 012005.
- [2] SPring-8・SACLA年報2012年度, p.91-93.
- [3] SPring-8年報2011年度, p.93-95.
- [4] H. Oji, Y. -T. Cui, T. Koganezawa, N. Isomura, K. Dohmae and J. -Y. Son: *J. Phys. Conf. Ser.*, **502** (2014) 012006.
- [5] J. Rubio-Zuazo, M. Escher, M. Merkel and G. R. Castro: *Rev. Sci. Instr.* **81** (2010) 043304.
- [6] Y. -T. Cui, G. -L. Li, H. Oji and J. -Y. Son: *J. Phys. Conf. Ser.*, **502** (2014) 012007.

産業利用推進室

産業利用支援グループ

陰地 宏、崔 芸涛、孫 珍永  
小金澤 智之、梶原 堅太郎、佐藤 真直