

## BL08B2 兵庫県

### 1. はじめに

兵庫県では、産業界における放射光の利用促進を目的として、BL08B2およびBL24XUの各実験設備を管理、運営している。その中でBL08B2は産業界に対して標準的な分析機能を提供することを目的とした硬X線ビームラインとして存在している。

BL08B2が備える分析機能は、小角X線散乱（SAXS）、XAFS、イメージング、X線トポグラフィ、粉末X線回折である。最近のニーズとしては、材料構造変化の動的観察や、同一試料に対して異なる観察スケールの情報を同時に取得可能とする多手法複合化などがあり、機能整備を実行しながらユーザーに提供している。

以下に2013年度の活動結果を報告する。

### 2. 産業界ユーザーによるBL08B2利用

2013年度もこれまでと同じく、ほとんどの利用課題が産業界ユーザーから提案されたものである。利用形態としては、ユーザーが実験責任者となって自ら利用するスタイルと、測定代行に相当する「受託研究」のサービスがある。ユーザーに提供する以外のマシンタイムは、実験機能の高度化や、実験準備を行うための装置調整に割り当てている。

産業界ユーザーの支援体制としては、BL08B2、BL24XUの両ビームラインともに、兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構に属するスタッフ体制の下にあり、ユーザーにおける実験計画の相談、実験準備の対応、測定支援、データ解析時のアドバイス等、幅広く対応している。また利用課題の募集、利用開始も随時受け付けている。特にマシンタイムのスケジューリングは、サイクルごとに行うとともに、最大限、ユーザーの要望を反映させている。

企業側における研究開発や課題解決に対して、タイムリーな放射光利用を意識した運営を継続している。

### 3. 実験ステーションの現状

#### (1) 小角X線散乱（SAXS）

2013年度も高分子材料を中心に幅広い分野での材料開発に対して利用された。その中で、ゴム、電池、触媒材料において、目的元素の電子状態やその周りの局所構造と、材料が有する長周期構造との相関性評価を可能とするQuick-XAFS/SAXS/WAXS同時測定（利用可能エネルギー：6～25.5 keV）の利用が増えている。この同時測定系については、今期は利用ユーザーの要望からEXAFS領域までの測定の広域化、ならびにXAFSシグナルが微弱な

試料にも対応すべく、Lytle型検出器を利用した蛍光XAFS測定を追加した。また不活性ガスの雰囲気下で、蛍光XAFS/SAXS/WAXS同時測定を可能とする加熱炉を開発した。以上のように、様々な分野の材料に対してXAFS/SAXS/WAXS同時測定を適応できるよう、ハード・ソフト両面の整備を進めている。

また限られたビームタイム内で様々な実験条件での測定を計画するユーザーが多くなってきており、光学系や実験装置のセッティングを行うための調整時間の短縮化が求められている。2013年度は、8～15 keVのエネルギー範囲においてユーザーが自由に変更可能なシステムを構築した。これにより異常分散測定を容易に実行可能とし、また調整時間を要するカメラ長の変更無しに測定角度域の調整操作をユーザーが行うことが可能となった。しかしながら、上記のような特殊条件下の同時測定や特殊試料台を用いた実験では、いまだ長い調整時間を要しているのが現状である。限られたビームタイム中で、ユーザーがより多くの測定データを取得できるよう、今後も調整時間の短縮化の工夫に取り組む。

#### (2) XAFS

BL08B2のXAFSテーションは、透過法、蛍光法、転換電子収量法および全反射XAFSの測定モードを備えている。光子エネルギーとして4.0～72 keVの範囲でのXAFS測定が可能である。データのクオリティおよびエネルギー分解能の点で高精度測定が行えるよう、標準型シリコン二結晶分光器の前後に長尺タイプのX線全反射ミラーを配した光学系配置を採用している。

蛍光法は、Lytle型検出器と19素子で構成されたゲルマニウム半導体検出器を備え、試料の状況に応じて使い分けられている。またクライオスタットによる低温XAFS測定や、反応性ガス設備を利用した気相・固相間反応の観察、自動試料交換器を利用した多試料の連続測定が利用可能である。

時間分解能に関しては、Quick-XAFS機能の整備に取り組んできた。分光器で設定するX線波長を高速走査させながら、シグナルデータ（試料への入射強度 $I_0$ 、透過強度 $I_1$ と $I_2$ ）と分光器の角度位置データとを同時に記録する。通常の測定法に比べて短時間でデータが取得されるため、XAFSによるその場観察が可能になった。十数秒から数分の測定時間で、局所構造の評価を可能とするスペクトルが取得できる。

高位置分解能 XAFS に関しては、2012 年度から継続している開発案件である。集光素子としてポリキャピラリー光学系を利用したマイクロ XAFS と、CCD カメラを利用した二次元イメージング XAFS の整備に取り組んできた。ポリキャピラリー光学系では、X 線を 25  $\mu\text{m}$  以下のサイズに集光した条件を維持しながら、波長走査による EXAFS スペクトルの取得が可能であることを実証した。二次元イメージング XAFS では、試料上の比較的広い領域に渡る構造情報を一度に取得できるとともに、数ミクロンの空間分解能を有するデータが得られることを実証した。

産業界ユーザーのニーズに応じて、X 線回折、SAXS、イメージングとの複合的分析機能の整備にも着手した。複数の手法を同時に適用して得られるデータから材料構造を評価するための解析方法に関する検討も取り組む予定である。

### (3) イメージング

2013 年度は、平板型試料の三次元構造観察を可能にするため、X 線ラミノグラフィの整備を行った。X 線ラミノグラフィ測定では、試料の回転走査軸を光軸に対して数十度傾ける必要がある。この配置を実現するため、イメージング実験ステーションに備えている CT 測定用の自動回転ステージ下部に、傾斜用自動ステージを組み込むことで、軸の方位調整を可能とした。試料用ホルダーについても CT 用のものと共通化する工夫を施した。以上の整備の結果、CT モードと X 線ラミノグラフィモードとの切り替えが簡単に行えるようになった。

さらに CT および X 線ラミノグラフィの画像再構成処理についても、ハイスループット化の改良を行った。再構成用ワークステーションに対して、GPU (Graphics Processing Unit) を利用した並列演算処理化と、大容量メモリ (DRAM) を利用したデータ転送速度の高速化を施し、従来処理と比較して再構成時間を大幅に短縮することができた。

構成プログラムは、LabVIEW によって開発した GUI 仕様のユーザーインターフェースを作成し、ユーザーに利用提供している。

### (4) X 線トポグラフィ

2013 年度の利用の中で、GaN 結晶試料について、結晶成長の過程を観察する試みが行われた。GaN 結晶の成長過程において生じる結晶性の変化を、トポグラフィ像上で捉えることを目的とした実験である。本実験で評価を行った結晶成長方法では、複数の種結晶を並べ、ナトリウムフラックス法によって各種結晶の領域に分けて結晶成長させ、最終的に領域間を結合させて大面積化を実現することを特長としている。評価用試料として、サイズは 10 mm  $\times$  10 mm、厚さ 360  $\mu\text{m}$  程度に加工したものをを用いた。試料表面および裏面は、Chemical Mechanical Polishing

加工 (CMP) およびダイヤモンドペレット研磨処理 (DP) を施した。DP 処理は表面が 1/20  $\mu\text{m}$  以下の仕上げ精度である。

測定条件は、光子エネルギーが 39.6 keV とし、鉛直および水平方向のビームサイズはそれぞれ 3 mm および 10 mm である。撮像手段は工業用 X 線フィルムである。ビームサイズよりも広い全面のトポグラフィ像を一枚のフィルム上に記録させるため、試料のブラッグ反射条件を維持したまま、試料とフィルムとを同期させて走査させた測定方法を応用した。

また結晶成長の過程での結晶性の変化に注目するため、結晶成長の初期段階の情報を主に含んだ試料表面側 (種結晶が存在する側) と、これとは反対側、すなわち成長の後期段階の情報を主に含んだ表面側とを区別するよう、反射配置のトポグラフィ撮像を試みた。

実験の結果、R 面成長が支配的とされる初期段階に対応した表面側では、トポグラフィ像上でも種結晶の周りの明瞭な六角形形状が観察された。また成長が進むにつれ C 面成長が支配的とされる反対側では、この事実を示すように六角形形状が徐々に消失していることを確認できた。以上より、大面積化の成長方法による GaN 結晶について、結晶成長の過程を反射配置トポグラフィによって観察できることを実証した。

### (5) 粉末 X 線回折

2013 年度も引き続き、リチウムイオン二次電池材料の構造評価への応用があった。ラミネート型電池セルを利用した充放電過程の動的観察が試みられている。この目的で、二次元粉末 X 線回折機能が活用されている。

測定では、 $2\theta$  テーブル上に搭載した二次元検出器 PILATUS 100K が利用された。検出器のカメラ長のセッティングにより、回折チャートの角度分解能性能と、検出面が張る観察エリアが決まる。カメラ長は、カウンターム用のレールを利用してマニュアル操作により可変である。ユーザーが求める条件に応じて、最適な検出器配置を提供している。

撮像では、 $2\theta$  ステージの高速走査により短時間のうちに広角度範囲に渡る二次回折像が連続取得可能である。また走査測定の間、二次回折像から一次回折チャートへの変換処理も自動的に行われ、即座に結果を確認することができる。

電池への応用実験では、充放電過程での回折ピークのシフト、および構造起因の回折ピークの出現を捉えており、構造変化の動的観察に応用可能であることを実証できた。

## 4. 今後の計画

兵庫県ビームラインでは、産業界ユーザーが求めるニーズに応じた機能整備に取り組んでいる。特に、異なる手法

を同時利用とする分析機能の複合化の充実は当面の整備課題としてある。

またBL24XUが備えるSAXS、マイクロビーム機能との相補的利用に加えて、軟X線が利用可能であるNew SUBARUとの連携利用化を進めている。例えば電池材料においては、兵庫県ビームラインでは主に遷移金属に注目した構造評価が行われてきたが、New SUBARUの分析ステーションによって酸素や炭素といった軽元素に注目した構造評価と併せた材料研究が可能となる。このメリットを意識して、兵庫県立大学では兵庫県ビームラインとNew SUBARUとのワンストップ利用体制を構築しているところである。

材料構造研究の手段を強化するため、放射光を利用した構造評価と併せてFOCUS等の高性能コンピュータシステムと計算科学的手法を応用した構造シミュレーションに注目している。材料研究のトレンドと考えられ、放射光分析と計算科学の組み合わせに関する産業界支援の在り方を探りたい。

兵庫県立大学

<sup>1</sup>産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター、

<sup>2</sup>物質理学研究科

横山 和司<sup>1</sup>、桑本 滋生<sup>1</sup>、李 雷<sup>1</sup>、漆原 良昌<sup>1</sup>、

竹田 晋吾<sup>1</sup>、松井 純爾<sup>1</sup>

高野 秀和<sup>1,2</sup>、津坂 佳幸<sup>1,2</sup>、籠島 靖<sup>1,2</sup>