

BL27SU 軟X線光化学ビームライン

BL27SUは、8の字アンジュレータを光源とする直線偏光軟X線ビームラインである^[1]。ビームラインは異なるエネルギー領域の軟X線を供給する二つのブランチから構成されており、広帯域の高輝度軟X線を利用できることが一つの特徴である。高エネルギーブランチ(Bブランチ)では、Si(111)結晶分光器を利用して2.1～3.3 keVの高エネルギー領域の軟X線を、低エネルギーブランチ(Cブランチ)では回折格子型分光器を利用して、0.17～2.2 keVの低エネルギー軟X線が利用可能である。主要な分析手法は、軟X線吸収分光・蛍光X線分析・軟X線発光分光などの分光分析や、軟X線マイクロビームを利用した走査型軟X線顕微測定による軽元素分布の観察、吸収分光と顕微観察を組み合わせた化学状態マッピングなどである。また、差動排気や真空窓を使用することで、大気圧環境(ヘリウムパスもしくは密封試料)から高真空まで、試料特性に合わせて幅広い圧力条件下で測定条件を選択することができる^[2]。本稿では、2016年度のビームラインの利用状況ならびに、整備状況について報告する。

1. 2016年度の課題申請状況

2016年度(2016Aおよび2016B期)に申請された課題は65課題であり、その中から48課題が採択・実施された。図1に、研究分野ごとの申請課題数を示した(長期利用課題は期間を通じて1課題として計上している)。最も課題申請が多い研究分野は、電池材料開発を中心とした電気化学分野(20件:全体の31%)であった。これらの課題は、大部分がoperando観察による動作中の電極や電解液の反応過程解析、あるいは、反応中の活性種を直接分析することを目指した研究である。ここ数年、電池開発に関連する研究課題は継続して高い比率を占めており、今年度も引き続き同様の傾向がみられた。電気化学分野以外では、希少金属を使用しない触媒開発(5件:全体の7.6%)や、軽元素を主原料とした構造材料開発(8件:全体の12.3%)など、近年社会的要請が強い元素戦略や省エネルギー対策を指向した研究課題が高い比率を占めている。

一方で、地球化学分野(14件:全体の21%)や文化財(4件:6.1%)を対象とした課題が多いことは、他施設の軟X線ビームラインとの比較も含めて、このビームラインの特徴となっている。これらの分野の利用申請も、近年では継続して20～30%程度の割合を占めるようになっており、軟X線を利用する新しい研究分野の一つとし

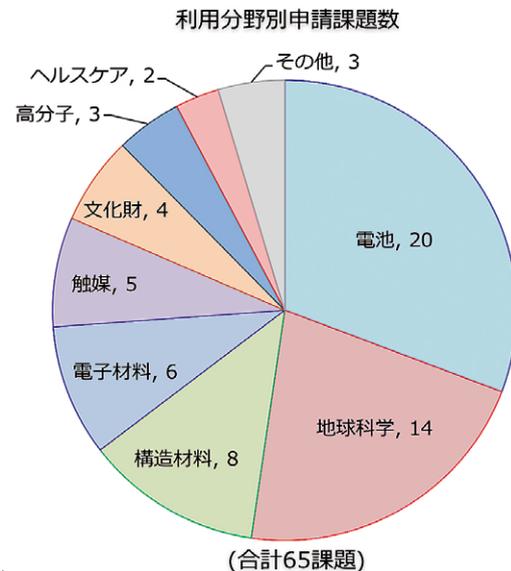


図1 2016Aならびに2016B期に申請された、研究分野毎の課題申請数。図中の数値は、各分野の申請課題数を示す。ここで示すデータは、課題申請書を基にビームライン担当者が分類したものである。なお、長期利用課題は、期間を通して1課題として扱った。

て定着してきたものと思われる。試料環境の自由度が高いことにより、従来の軟X線利用では限定的であった含水試料や制御雰囲気下を必要とする分析など、多彩な分野に対して軟X線分光の利用が波及していることがうかがえる。

2. ビームラインの整備状況

BL27SUは、ビームラインの建設から15年以上が経過している。現在の課題申請やビームラインの利用状況を踏まえて、2013年から段階的に、利用頻度が低い装置の整理統合ならびに廃棄作業を進めてきた。整理統合の対象となった機器は、大部分がビームラインの建設期に導入されたものである。2016年度には、反応性試料の除害装置の撤去・廃棄作業を完了させた。それにより、稼働率が低い大型機器の撤去作業が完了した。光軸上の有効利用スペースが拡大したことにより、今後は利用者による持ち込み装置の受け入れ体制を充実させることを計画している。受け入れ可能な装置の自由度を向上させることにより、最先端の挑戦的な課題の受け入れを積極的に進めてゆく予定である。

また、常設の汎用装置の一つとして、新たに深さ分解

軟X線吸収分光装置の整備をおこなった。本整備では、軟X線の表面感受性を活かして、材料の表面・界面近傍の化学状態をnm分解能で深さ分析することを可能とする。それにより、表面が寄与する高機能材料の開発や、材料の耐久性向上などを指向した研究を積極的に支援することを目的としている。将来的には、二次元の顕微XAFSと組み合わせることにより、三次元ナノ化学状態分析基盤として整備を進めてゆく予定である。本報では、現在の装置の概要および、整備状況について報告する。

2-1 深さ分解吸収分光測定法の開発

内殻正孔の緩和過程で放出される光電子や蛍光X線強度は、正孔を生成するX線の吸収量に比例する。そこで、軟X線の領域ではこれら二次生成物の収量変化を励起エネルギーの関数として計測することで、吸収分光を行うことが一般的である。その際、検出する二次生成物によって試料からの脱出深さが異なることを利用して、試料表面からの深さに応じた化学状態分析が広く普及している。例えば、一般に、全電子収量法による吸収分光測定では試料表面から数nm、蛍光法では表面から数百nm～1μm部分の化学状態が反映されていると言われている。この様に、試料内部を非破壊で分析できるX線分析は、試料の化学状態を深さ方向に分析可能な有力な分析手段の一つである。

一方で、表面から進行する反応の表面・界面の分析や、

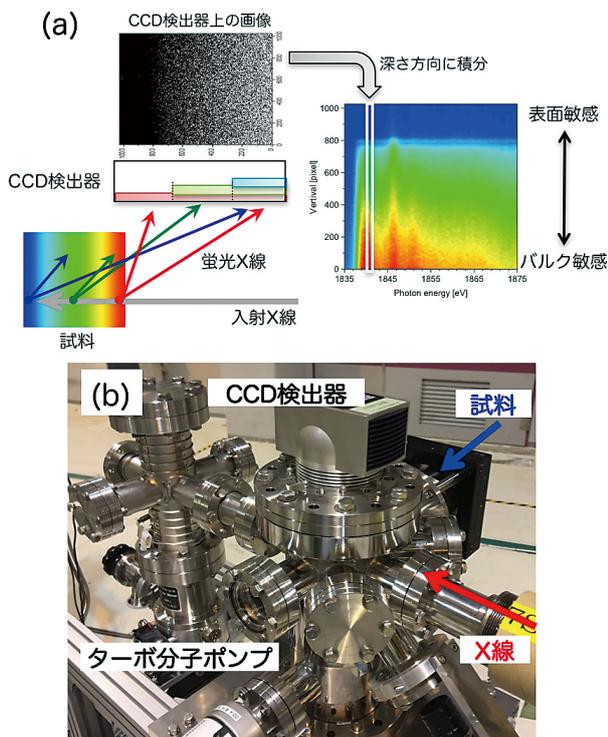


図2 (a) 蛍光X線の脱出深度の角度依存性を利用した深さ分解測定法の原理、(b) 使用した深さ分解測定装置の外観

試料内部に断層構造を有する試料においては、上述の手法では深さ分解能が不足する。高い深さ分解能で表面・界面を観察する手段の一つに、X線励起された試料から放出される二次生成物の角度依存性から、深さ方向の情報を得る方法がある。例えば、オージェ電子の角度分布を利用した吸収分光測定により、表面極近傍の数原子層の磁性薄膜の評価例が報告されている^[3]。ここでは、より分析深度が深い蛍光X線を用いることで、表面からバルク(～数100 nm)に至る試料の化学状態変化を断層的に分析するための基盤整備を行った。

深さ分解測定の原理を図2(a)に、また、整備した装置の外観を図2(b)に示した。本手法では、蛍光X線の出射深さ(すなわち、分析深さ)が、蛍光X線の放出角度に依存することを利用する。測定では、試料に対して垂直にX線を入射し、入射X線に対して直交する位置に位置敏感型軟X線検出器を配置した。位置敏感型検出器には、画素サイズが13μm、有効画素数が1024×1024ピクセルの背面照射型CCD検出器(BITRAN社製BK-501X)を使用した。試料の深部で生じた蛍光X線は試料外への脱出途中で減衰するため、外部に放出される蛍光X線の角度分布は発光点の深さに依存する。そのため、入射X線を基準として蛍光X線の出射角が大きな領域には、主として表面近傍で生じた蛍光X線のみが放出される(図(a)の赤線)。一方、放出される蛍光X線が試料中を透過する距離が短くなる入射X線方向に対しては、試料深部からの蛍光X線も試料外に放出されるため、出射角が小さな領域では試料内のバルク領域で生成した蛍光X線も検知される(図(a)の青線)。これらの特性を利用し、位置敏感型検出器の各ピクセルで検知される蛍光X線強度の差分を解析することにより、深さ方向の化学状態を断層的に解析することを試みた。

図3に、本装置の評価測定の結果を示した。評価試料

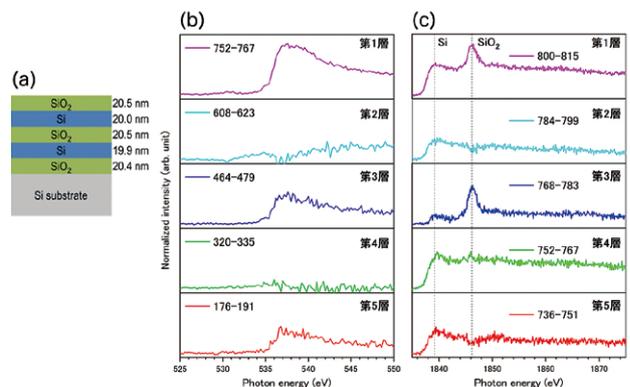


図3 (a) 深さ分解測定用の標準試料(NMIJ CRM5202-A)の概略図、(b) 酸素のK殻領域で測定した深さ分解吸収スペクトル、(c) ケイ素のK殻領域で測定した深さ分解吸収スペクトル

には、産総研が供給している深さ分解測定用の標準試料 (NMIJ CRM5202-A) を使用した。試料の構造は、20 nm 厚の SiO₂ 層と Si 層が交互にシリコン基板上に 5 層積まれた形状である (図 3(a))。図 3(b)(c) には、それぞれ酸素ならびにケイ素の K 殻吸収端で測定した軟 X 線深さ分解吸収測定の結果を示した。各スペクトル中で示した数値は検出器のピクセル番号に対応し、ピクセル番号が増大するにつれてバルクから表面へと対応している。いずれの測定も、16 ピクセルごとにスペクトル強度を積分した後、隣り合った領域との差分を求めることで各層のスペクトルを得た。

酸素の K 殻における測定では、信号を検出するピクセル領域に依存してスペクトルが交互に現れることが確認された [図 3(b)]。この現象は、酸素を含む SiO₂ と含まない Si が交互に積層していることと対応しており、また、得られたスペクトルは SiO₂ の文献とも対応していることから、試料内部を断層的に化学分析できていることが確認された。また、20 nm 厚の各層を 16 ピクセルで検出できていることから、1 ピクセルあたりの深さ分解能は 1.25 nm に相当すると見積もられた。同様に、ケイ素の K 殻領域においても、深さ方向に対してスペクトルが交互に変化する様子が観察された。1846 eV 付近に現れるピークは Si-O 結合に対応する構造であり、SiO₂ と Si が交互に積層している様子を、ケイ素の化学状態からも確認することができた。

一方で、ケイ素の分析では最下層 (表面から第 5 層の SiO₂) を確認することができなかった。また、第 2 層と第 4 層のスペクトルにおいては、Si-O 結合に対応する 1846 eV 付近で、信号強度が減少している。これらの症状は、信号の処理過程において、入射 X 線の飽和効果や放出される X 線の自己吸収などを考慮していないことに起因していると考えられ、今後はこれらの補正を組み込んだ解析法を確立することが課題として残っている。本装置はすでに一般利用に供されており、電池材料の表面・界面分析などの分析に利用され始めた。今後は、各種補正を含めたデータの処理方法を確立するとともに、多様な材料系の表面界面分析へと利用開拓を進める予定である。

参考文献

- [1] T. Tanaka, et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, (1999) 4153 .
- [2] Y. Tamenori, *J. Synchrotron Rad.* **20**, (2013) 419.
- [3] K. Amemiya et al.: *J. Phys.* **15**, (2003) S561 .

利用研究促進部門、分光物性 II グループ
為則 雄祐、鶴田 一樹