

BL16XU サンビームID

1. はじめに

BL16XU (サンビームID) は、BL16B2と共に、産業専用ビームライン建設利用共同体 (略称:サンビーム共同体) が建設し、管理運営を行っているビームラインである。サンビーム共同体は12社と1グループの13企業グループが集まり、SPring-8の供用開始1年前の1996年に発足した任意団体で、代表幹事会社を1年任期の各社輪番制とすることで、全ての参画社が当事者意識を有し、その責任を公平に分配することを特徴としている。発足から現在に至るまで複数の社の交代を経験しているものの、20年超の期間に渡って各社の企業活動において直面する技術課題の解決に寄与し続けている。BL16XUはBL16B2と共に、1998年8月に専用ビームライン据付工事着工申請書が承認され、1999年9月より各社の供用利用が開始され^[1-2]、2008年の再契約を挟んで現在に至っている。再契約を契機に2007年度から2008年度にかけて大規模な設備更新・改造を実施し^[3]、また2013年度の間評価を機に、Pilatus検出器、硬X線光電子分光(HAXPES)装置を導入するなど、各社のニーズに合わせた新技術導入および機能向上を図っている。

2. ビームライン・実験装置の概要

BL16XUの基本仕様を表1に、BL16実験ハッチの概略及び内部の機器配置を図1に示す。アンジュレータは施設標準の磁石周期長32 mmより長い40 mmの周期長を有する真空封止型水平直線偏光X線アンジュレータを、またモノクロメータには液体窒素循環間接冷却方式のSi(111)

表1 BL16XUの基本仕様

項目	事項
光源	真空封止型直線偏光アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112
光子エネルギー	4.5~40 keV
単色器	液体窒素循環間接冷却二結晶 (Si(111))
光子数	~10 ¹² photons/s
ビームサイズ	1.0 mm(H) × 1.0 mm (V)
実験装置	HAXPES装置、8軸回折計、 マイクロビーム形成装置、 蛍光X線分析装置(WDX/EDX) その場計測用ガス設備、加熱ステージ
マイクロビーム形成時	光子数: ~10 ¹⁰ photons/s ビームサイズ: 0.5 mm(H) × 0.5 mm(V) 各マッピング機構 X線回折/蛍光X線分析/XAFS/XMCD

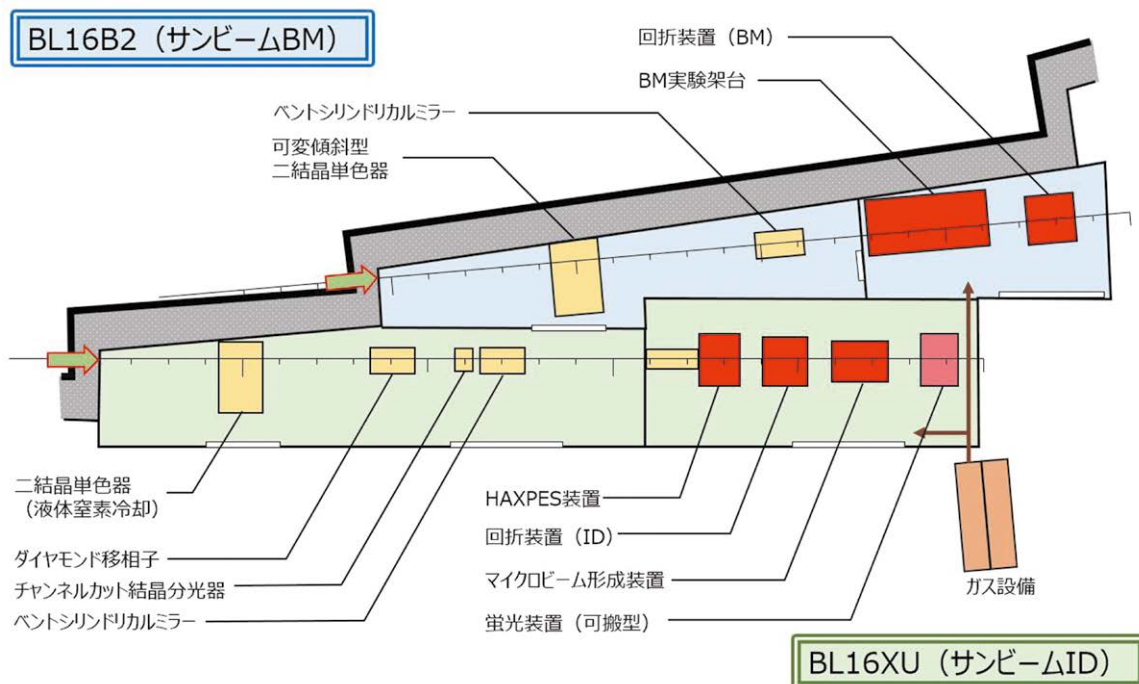


図1 BL16XU およびB2の実験機器配置概略 (2017年3月時点)

二結晶単色器を採用している。アンジュレータの仕様は、標準より低いエネルギー範囲の光を求めた創設当初の措置により、モノクロメータの仕様は、より高輝度の光を得るための改造（2007-2008年）による。本モノクロメータとベントシリンドリカルミラーとの組み合わせにより、実験ハッチにはサイズが1 mm角以下の高い位置安定性を持った高フラックスの光が導入されている。光学ハッチには、他にもX線磁気円二色性（XMCD）実験を行うためのダイヤモンド位相子、HAXPES測定のためのチャンネルカット結晶分光器を備えている。実験ハッチ内の設備は、上流からHAXPES装置、8輪回折計、マイクロビーム形成装置および可搬式の蛍光X線分析装置を設置している。実験ハッチの最上流にはピンホールチャンバーを設け、HAXPES測定用の縦集光のためのシリンドリカルミラーを設置している。

また、ガス雰囲気下や昇温過程のその場測定を行うための、反応性ガス供給・排気装置や試料加熱装置を備え、X線検出器も高エネルギー回折用途のテルル化カドミウム（CdTe）検出器や、実験効率化に資するピクセル検出器（Pilatus 100K, Mythen 1K）を準備している。

3. 利用状況

BL16XUの第Ⅱ契約期間（2008年度以降）の利用状況について、統計データを示す。ここでの各社利用時間とは、サンビーム参加各社が個別に利用した合計時間を指し、共同利用時間とは参加各社が共同で利用し、ビームラインの実験環境整備や性能維持管理に費やした時間を指す。各社利用時間と共同利用時間の推移を図2に示す。近年、各社利用時間が増加傾向であることがとなっている。一方で、共同利用時間が、2014年度以降ほぼ横ばいとなっており、2012年度以降に導入・立上を実施したHAXPES装置が順調に稼働し、運用できていることが読み取れる。

2015年度から2016年度にかけての各社利用分野の変

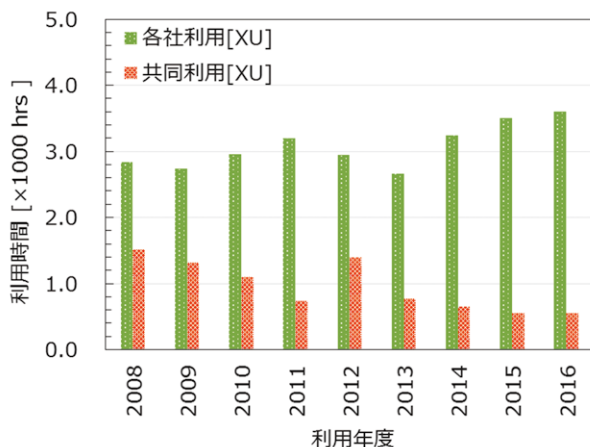


図2 各社利用/共同利用時間の推移

遷を図3に示す。サンビーム共同体の放射光利用適用産業分野を大別すると、半導体、電池、素材、触媒・燃料電池及びその他に分類できる。2016年度は2015年度に比べて、電池利用が減退し、素材及び触媒利用が増加している。図4にはサンビームの各社利用技術分野の割合の推移を示す。前節に示したように、サンビームIDにはX線回折装置、蛍光X線分析装置、マイクロビーム形成装置及びHAXPES装置を保有している。2012年度から立上を行ったHAXPES装置は2014年度から供用を開始し、2015A期にかけて利用割合を増加させている。現在ではX線回折とHAXPESがサンビームID利用の大部分を占めており、今後の利用成果を拡大していくには、X線回折の効率化が特に有効と考えられる。

4. サンビーム共同体の成果公開

本項は後述のBL16B2 サンビームBMの活動も含め、『サンビーム共同体』全体の広報活動の概略を示す。

参加企業の各社利用実験に関する成果公開は、原則的に参画各社の責任でなされることとなっている。しかし、輸送機器や電機機器から化学に至る幅広い事業分野にま

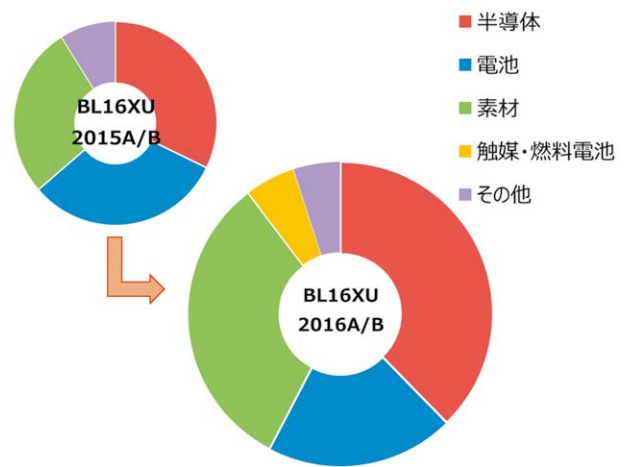


図3 適用産業分野の推移

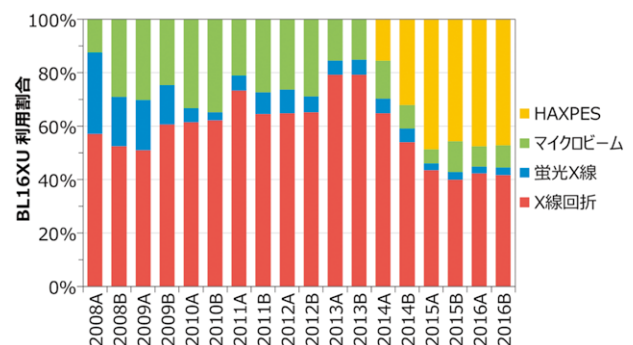


図4 利用技術の利用時間割合の推移

たがるサンビーム共同体が連携してビームライン運営を進めることの相乗効果を示すための広報活動として、SPring-8産業利用報告会に併催する『サンビーム研究発表会』と、2011年から年1巻発行している『サンビーム年報・成果集』を企画している。

『第1回サンビーム研究発表会』は2001年度に開催するなど、SPring-8産業利用報告会（2004年度から）にも先駆けた広報活動を展開している。2016年度は、第13回SPring-8産業利用報告会が9月7日、9月8日にかけて兵庫県民会館にて開催され、セッションオーガナイザとして参画し、『第16回サンビーム研究発表会』を実施した。口頭発表は、共同作業の内容1件を含む5件の報告を実施し、ガスタービン、電池および電線ケーブルに至る幅広い産業に、放射光利用分析技術が有効であることを示した。ポスター発表は全体93件の約30%にあたる27件を報告しており、この報告数は、参加団体として最大数である。

『サンビーム年報・成果集』は、2010年のSPring-8選定委員会の提言^[4]に沿って、共同体独自の論文形式の成果報告書として企画したもので、2011年度末に第1号を発行している。内容は、当年度の共同体幹事会社による活動報告、産業貢献度を重視した各社利用成果の論文形式の報告書、先のサンビーム研究発表会の抄録および年度間で創出された広報活動、査読付き論文及び口頭発表等の一覧から構成されており、2012年度にはSPring-8の成果非専有実験課題の成果公開義務を果たす媒体（公開技術報告書）の一つとして、SPring-8成果審査委員会にて認定された。2016年度は、Vol.6を刊行し、27編の利用成果報告を掲載した。年報・成果集は初版300部の発行に加えて、全ての内容をサンビーム共同体のホームページにて公開している^[5]。

5. 研究・技術検討事例

サンビームIDにおける近年の共同検討事例として、サンビーム年報・成果集Vol.5にも報告^[6]したX線異常分散回折測定に関する進捗状況を報告する。

試料物質構成元素の吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用するMAD (Multi-length Anomalous Diffraction) 法やDAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) 法を用いた測定は、物質の相や原子配置のサイト選択性を備えたXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) に繋がることから、蓄電池、半導体および磁石等への応用が検討されている。図5に、既報のサンビームIDで計測したDAFS測定結果と転換電子収量 (TEY) -XAFS測定結果の比較データを示す。評価試料はシリコン (Si) 基板上白金 (Pt) 配向膜である。得られたEXAFS振動構造が、測定手法に依らず、概ね一致していることから、入射光学系のエネルギー制御と連動させた回折制御システムが構築できている

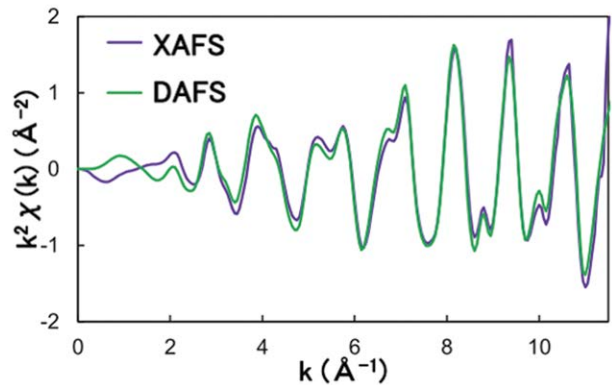
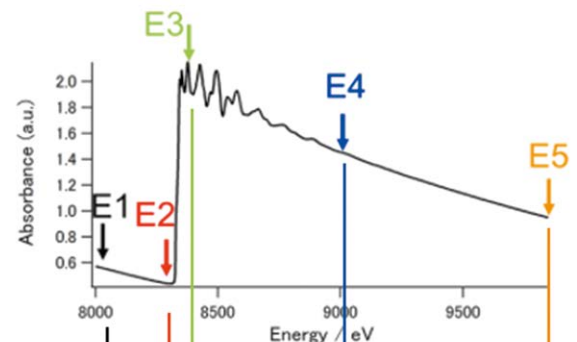


図5 Si基板上Pt膜のEXAFS振動構造TEY-XAFSとPt444-DAFSとの比較

(a) 透過XAFS



(b) 回折ピーク

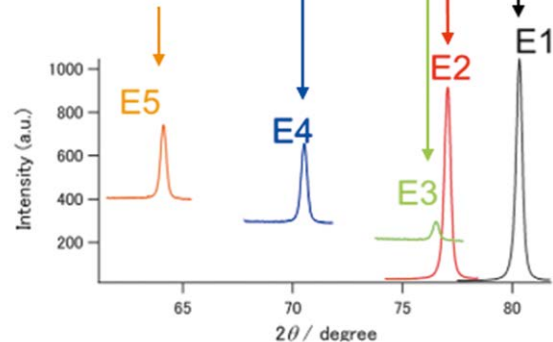


図6 Ni箔を用いたPilatus利用DAFS測定系の検証結果

ことが推定された。しかし、残課題として回折強度の弱い粉末状試料のDAFS測定効率が悪いことが挙げられ、測定効率向上のための活動を進めてきた。

ここでは検出器にDECTRIS社製ピクセルディテクタPilatus 100KをDAFS測定時の検出器として利用した結果を示す。

図6にPilatusを検出器に組み込んだ測定系を用いて測定したニッケル (Ni) 箔の透過XAFS測定結果および、

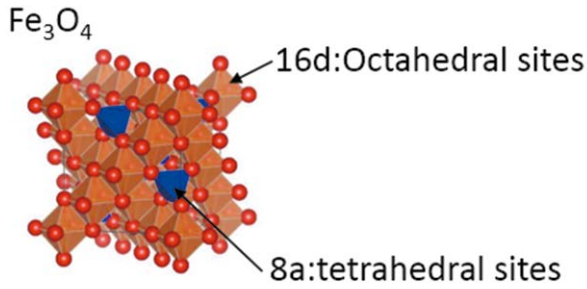


図7 Fe₃O₄の結晶構造概略

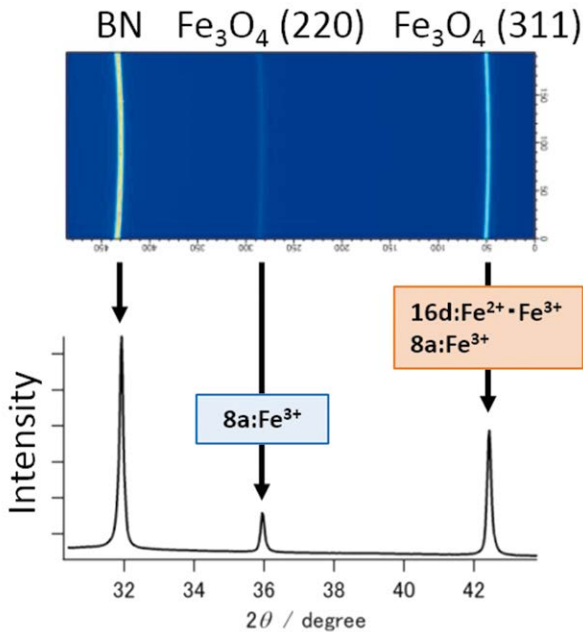


図8 Pilatusによる典型的なX線回折ピーク測定結果

Pilatusを用いて検出した特徴的な任意のエネルギーにおけるNi(220)回折ピークの変化を示す。入射X線エネルギーの変化による回折ピーク位置のシフトとともに、異常分散効果による顕著な強度変化を捉えている。

次に粉末試料を用いた測定系の検証結果を示す。検証用試料には“黒さび”となる酸化鉄 (Fe₃O₄) 粉末と透過率調整用の窒化ホウ素 (BN) 粉末とを混練した試料を用いた。Δμtを1程度に調整したペレットを形成し、測定に供した。Fe₃O₄は図7のようなスピネル構造を有し、Fe原子には2種類のサイト (16d:八面体サイト、8a:四面体サイト) が存在する。これを用いてサイト選択性の検証 (a) 透過XAFS測定結果、(b) 各測定エネルギー位置のNi (220) 回折ピーク位置および回折強度の変化を行った。図8に、Pilatus 100Kの測定視野から得られる典型的な回折ピークを示す。3つの回折ピークが得られ、その回折角から、低角側からBN由来、Fe₃O₄(220)回折

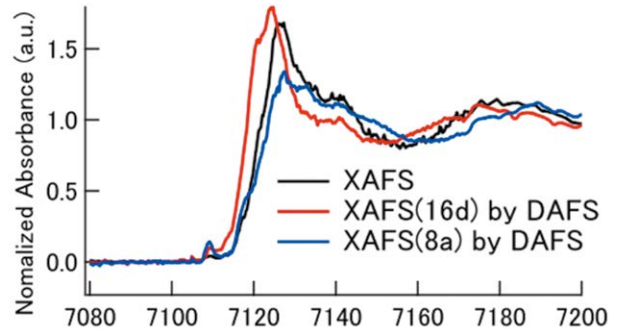


図9 Fe₃O₄粉末のX線吸収スペクトル透過XAFS、16d-DAFS、および8a-DAFS

ピークおよびFe₃O₄(311)回折ピークである。8aのみが寄与するFe₃O₄(220)回折ピークと、8aと16dとが寄与するFe₃O₄(311)回折ピークの強度を、入射エネルギーに対してプロットすることで、図9に示すDAFS測定結果の取得に成功した。この結果は、先行研究を行っているBL28XUにおける実験結果^[7]と同様の傾向であることから、測定系として成立していることが確認できた。

以上のように、サンビームIDにおけるDAFS測定の検出器としてPilatus 100Kを利用可能にし、回折強度の弱い粉末試料に対しても効率的な計測を可能とすることが出来た。

今後は、測定の更なる高精度化及び短時間化等の高度化を目指すと共に、電池・半導体・磁石材料をはじめとする産業応用範囲の広い実験系に対し、DAFSの有する相選択性、サイト選択性の有用性を検証し、その結果を共同体内外に発信していく。

参考文献

- [1] 平井康晴: SPring-8利用者情報, Vol.4, No.4 (1999) p.16-19.
- [2] 久保佳実: SPring-8利用者情報, Vol.6, No.2 (2001), p.p.103-107.
- [3] 飯原順次、他: 第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2009.1.9 ~ 12, 東京大学)11P012.
- [4] 坂田誠: SPring-8利用者情報, Vol.15, No.4 (2010), p.p.313-317.
- [5] 産業用専用ビームライン建設利用共同体研究成果公開ホームページ <https://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [6] 野村健二: サンビーム年報・成果集, Vol.5 (2015), p.p. 14-17.
- [7] T. Kawaguchi *et al.*: J. Synchrotron Rad, Vol.21 (2014), No.6, p.p. 1247-1251.

サンビーム共同体 2017年度合同部会長
三菱電機株式会社 河瀬 和雅