

BL27SU 軟X線光化学

1. 概要

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、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、2017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。

2. 2017年度の利用状況

2017年度（2017Aおよび2017B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

利用課題や新分野創成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（22件:全体の34%）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、2017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、地球科学分野（12件：全体の約18%）の利用が多かった。この分野では、隕石や生物炭酸塩などの試料を対象に、硫黄の化学状態を指標とした環境解析などに利用されている。また、2017年度は、構造材料分野からの利用申請が増加したことが特徴的であり、この分野ではアルミニウム合金中のマグネシウムやケイ素、あるいは、鉄鋼材料中の微量元素の化学状態分析などの利用研究が実施された。これらの分野の利用課題に共通して、アルミニウムや硫黄といった1～3 keV領域の元素吸収端を利用した研究が目立った。この状況から、蓄積エネルギーが高いSPring-8の軟X線ビームラインでは、いわゆるテnder X線領域での高輝度光の利用環境が整備されていることが利用者の間でも認識され、利用が広がりつつあるものと考えられる。

図2には、研究手法ごとの申請課題数を示した。大部分の申請課題は、軽元素の吸収端を利用した吸収分光測



図1 2017Aならびに2017B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。

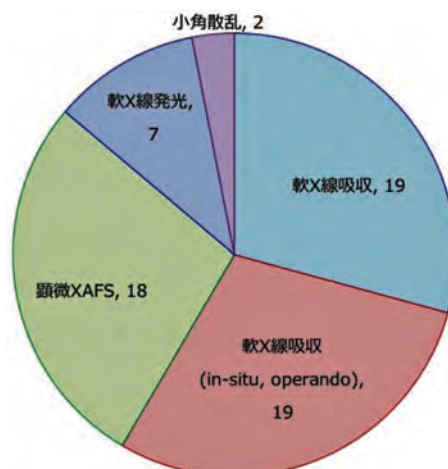


図2 2017Aならびに2017B期に申請された研究手法毎の課題申請数

図中の数値は、各手法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。

定であり、その他では約10%の課題が発光分光測定であった。吸収分光法を利用した課題においては、汎用的な吸収測定の利用は30%程度にとどまる一方で、マイクロビームを利用した顕微分光もしくは μ -XAFSが30%程度を占め、また溶液試料や雰囲気中での計測を行う *in-situ* もしくは *operando* 測定と呼ばれる吸収分光の利用も30%程度であった。BL27SUの特徴である試料環境の自由度の高さを活用し、溶液試料や制御雰囲気下を必要とする試料の分析や、集光ビームを利用する分析など、多彩な分野において先端的な軟X線吸収分光の利用が波及していることがうかがえる。

3. ビームラインの整備状況

BL27SUでは、ビームラインの一次分光器を制御するコンピュータを中心に、各種計測装置や検出器などを一元的に管理するシステムの構築を、建設当初から進めてきた。それにより、ビームラインが提供する計測手法の自動化や装置の複合計測を容易に行うことができるとともに、ビームラインを制御するための機器やソフトを簡便化することで、利用者の利便性の向上を図ってきた。2017年度は、低エネルギーブランチに設置された発光分光器とビームライン制御システムの一元化が完了したので、以下に概要を報告する。

3-1 軟X線発光分光器と一次分光器の同期制御による二次軟X線発光計測システム構築

X線励起には元素選択性があるため、発光スペクトルからは、化合物を構成する元素ごとの部分状態密度に関する情報が得られる。また、吸収スペクトルが非占有準

位を反映する一方で、軟X線発光スペクトルは占有単位を反映する。そのため、両者を組み合わせ解析することで、占有単位から非占有単位にかけて、材料の電子状態の全体像を分析することができる。特に、光電子分光法と比較して軟X線発光は脱出深度が深い（元素吸収端に依存して数100 nm程度）、蛍光収量法による吸収分光と組み合わせた利用によって、バルクに敏感な電子状態の情報を得ることができる。このような軟X線発光分光は、半導体や電池の電極材料の分析などに利用されている。BL27SUではこれまで、軟X線発光分光器を外部制御し、一次分光器やその他の計測機器と同期して計測するための制御システムの開発を進めてきた。本システ

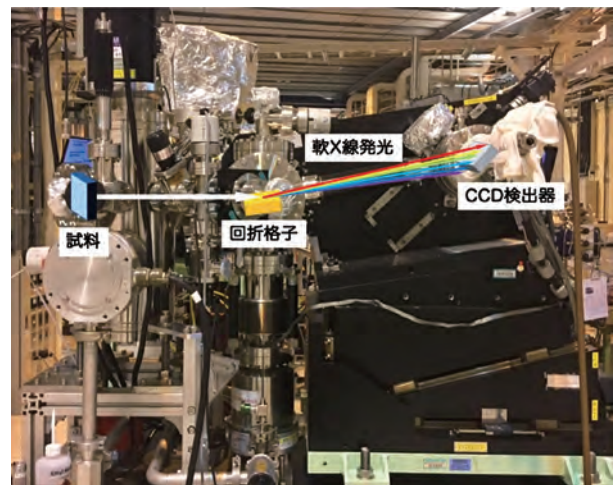


図3 BL27SUの低エネルギーブランチ最下流に設置された軟X線発光分光器の外観写真

なお、同装置を使用する最下流の実験ステーションは、通常はフリーポートとして持ち込み装置の利用に提供している。そのため、軟X線発光分光器は通常はオフラインに収納されており、利用時のみ光軸上に設置されている。

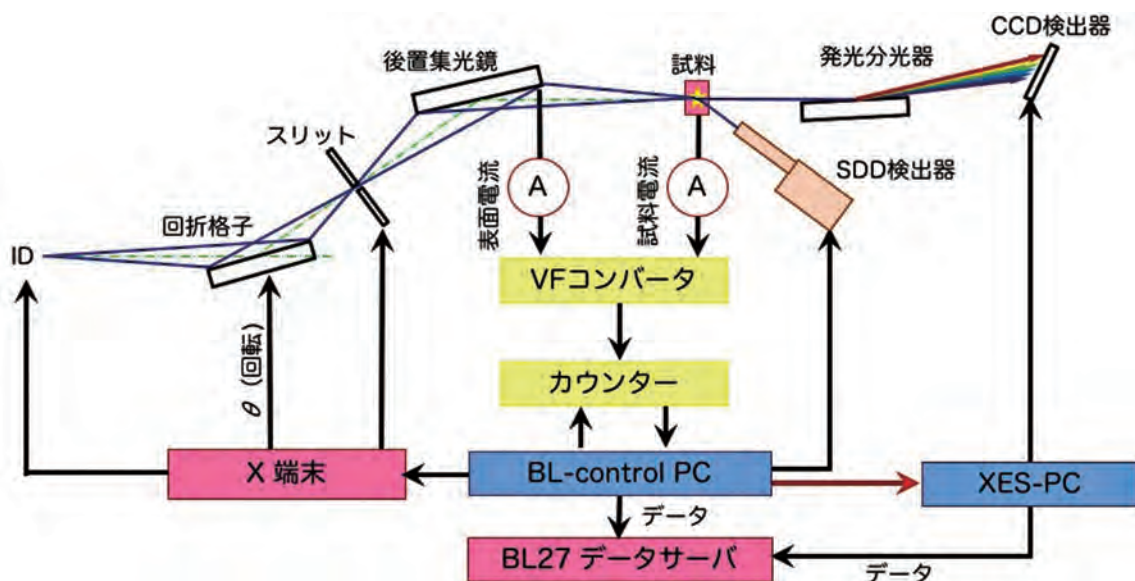


図4 発光分光器を利用する際のビームライン制御システムの概要

本整備では、“BL-control PC”から“XES-PC”を外部制御するためのコマンド・通信システムを開発し、既存のビームライン制御系に組み込む作業を行った。赤矢印は、今回の整備で新たに導入した部分を示した。

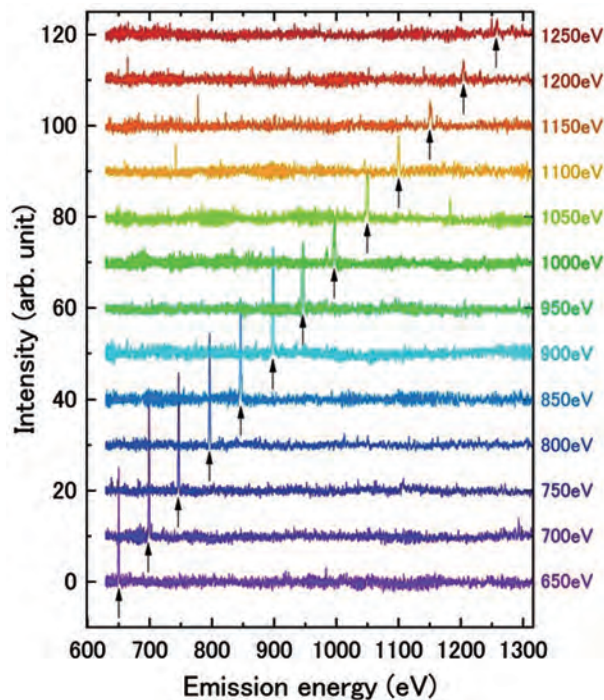


図5 励起エネルギーを変化させながら観測した、金板からの弾性散乱ピークの変化
矢印は、各エネルギーで観測された弾性散乱ピークを示す。

ムの導入により、計測の自動化が図られるだけでなく、励起エネルギーの関数として軟X線発光計測を行う、いわゆる二次元発光分光測定が可能となったので、その概略を報告する。

図3に、発光分光装置の外観を示した。BL27SUに導入された分光器は、分光素子として不等間隔溝刻線回折格子を用いた斜入射平面結像型であり、分散した軟X線を二次元検出器を用いて検出することで、回折格子を固定した状態で発光スペクトルを得ることができる。また、後置集光鏡により縦方向10 μm 程度に入射光を集光し、試料上の光の照射点を発光点とした入射スリットレス構造とすることで、高効率と高分解能の両立を可能にしている。本分光器は、300~1400 eVの軟X線発光を分光することができ、 $E/\Delta E=1,000$ 程度のエネルギー分解能を有している。

図4には、新たに導入した制御システムの概要を示した。今回の整備対象である軟X線発光分光器は、二次元検出器を用いた平面結像型であるため、計測中の発光分光器の制御は二次元検出器の撮像とデータの読み出しのみである。そこで、CCD検出器の制御ソフトがインストールされたPC[XES-PC]を、TCP/IP通信によってコマンドにより外部制御するシステム整備し、ビームラインに既設の吸収分光測定システム[BL control PC]に発光スペクトルの取得機能を追加することで、一次分光器と発光分光器の同期システムを構築した。図5には、本

システムを用いて測定した、金板からの弾性散乱ピークの入射エネルギー依存性を示した。弾性散乱ピークは励起光のエネルギーと一致するため、得られた散乱ピークのエネルギーは、励起エネルギーの変化にตอบสนองして線形に変化している。この結果から、発光分光器のデータ収集は、一次分光器の制御に連動して想定通りに行われていることが確認できた。また、得られたスペクトルから、回折格子を固定した状態で、約600 eVの範囲のスペクトルを一度に観測できることも確認された。

本システムの整備により、ビームライン計測機器の一部として一次分光器を含む他の分析機器と一元的に利用できる環境が整備された。本システムの導入によって簡便に二次元軟X線発光測定を利用できるようになり、2016年度と比較して発光分光の利用希望課題は2倍程度に増加している。今後は、この機能を活用して自動で分光器の調整を行うシステムなどの整備を進め、測定精度と利便性のさらなる向上を図る予定である。また、発光分光器には回折格子を追加できるスペースが残っていることから、刻線密度が異なる回折格子を増設することで測定可能な範囲を高エネルギー側に拡大し、一次分光器との整合性を高めることで発光分光の利用拡大を図る予定である。

参考文献

- [1] T. Tanaka, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4153 (1999) .
- [2] Y. Tamenori, *J. Synchrotron Rad.* **20**, 419 (2013) .

JASRI利用研究促進部門

分光解析Iグループ

為則 雄祐、鶴田 一樹