

# BL15XU

## 広エネルギー帯域先端材料解析

### 1. ビームライン概要

本ビームラインは、独立行政法人 物質・材料研究機構の専用ビームラインとして同機構における新規物質材料開発を物性解析面で推進するため、高輝度放射光を用いたさまざまな結晶構造並びに電子構造の解析を行っている。リボルバー切替方式の4.5m長アンジュレーター光源を用いることにより、一本のビームラインで軟X線から硬X線までの広い範囲（0.5～60keV）で高輝度放射光の発生を実現している。また二結晶分光器も広いエネルギー範囲をカバーするため計算結合方式のゴニオ制御を行い、Si (111) 二結晶分光器の一次光として2.2～20keVのエネルギー領域をカバーしている。

広いエネルギー範囲で高輝度の単色X線を自由に選んで利用できることは複数の分析手法を活用できるだけでなく、ある特定の分析手法に限っても対象物質を広く選択することが可能である。この特徴は、2007年度からスタートした文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク事業においても、より高度化し多彩になった外部利用者のニーズに沿ったビームライン利用を推進することを可能にしている。

加えて2008年夏期停止期間中、更なる高輝度化を目的としてSi二結晶分光器の冷却方式を“ピンポスト結晶を水冷する直接冷却方式”から“液体窒素を用いた間接冷却方式”に変更した。これにより分光結晶の冷却能力を高め、より良質の単色光を2008B期より実験ステーションに導入することが可能になった。

### 2. ビームラインの現状

#### ・Si二結晶分光器の液体窒素冷却化

2008年度夏期停止期間内にSi二結晶分光器の冷却方式を“ピンポスト結晶を水冷する直接冷却方式”から“液体窒素を用いた間接冷却方式”への改造を行った。二結晶分光器としては72°の高Bragg角まで掃引が可能な計算結合型分光器の基本構造は維持しつつ、結晶の冷却方式を液体窒素による間接冷却とした。二結晶の幾何学的配置は、従来の回転傾斜配置から平行平板配置に変更した。また、二結晶分光器のいっそうの広エネルギー帯域化を実現するため、既に日本原子力研究開発機構ビームラインBL11XUで採用されているSi (111) 結晶とSi (311) 結晶の並列配置を採用した（図1参照）。Si (311) 結晶の導入により、二結晶分光器の一次光のエネルギーの上限値を（従来は20keVであったものを）36keVまで拡大することが可能になった。本ビームラインは、高次光の除去方法として、回転傾斜配置によって生じる“一次光と高次光の空間的な分離”を利用してスリットで高次光を除去する簡便な方法を従来採用してきたが、液体窒素化後は平行平板配置となり従来の高次光除去法が適用できないため平行配置の2枚ミラーからなる高次光カット用平板ミラーを新たに導入した。このミラーは、SiO<sub>2</sub>を母材とし、本ビームラインの特徴である広エネルギー帯域に対応するため母材のままの面とCrコート面の二色の面を有している。

本ビームラインの二結晶分光器はBragg角の掃引範囲が

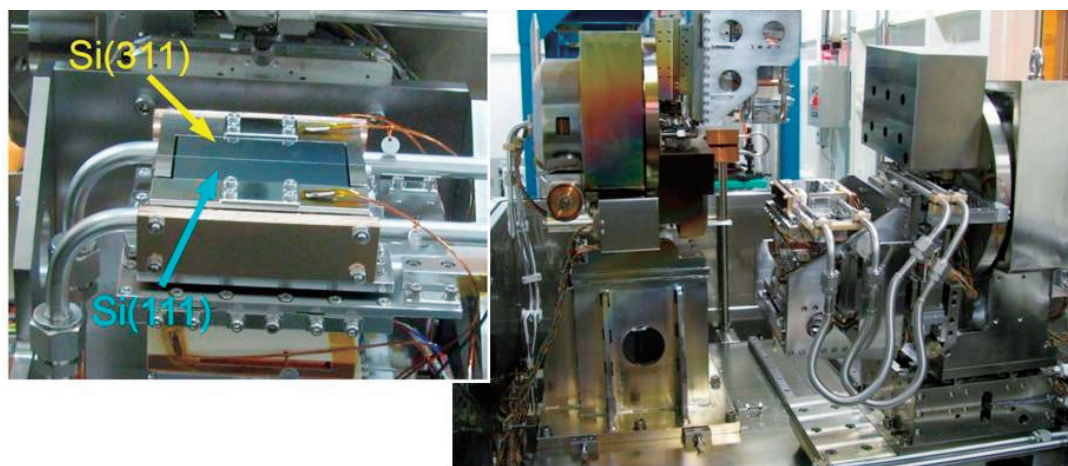


図1 液体窒素冷却化を行った計算結合型Si二結晶分光器の外観  
Si (111) 結晶とSi (311) 結晶を切り替えて使用する

他のビームラインのものに比して大きいため分光器ゴニオ周りの液体窒素配管が長く、液体窒素通液時の配管の振動が分光結晶に伝搬し反射光の角度発散を悪化させる心配があった。鉛毛巻き等による液体窒素配管の除振対策によって、Si (111) からの反射光のRocking curveの幅として全エネルギー範囲でほぼ理論値に等しい値を得ることが出来た。

#### ・多波長のX線を使った硬X線光電子分光系の整備

JASRI、日本原子力研究開発機構、広島大学HiSORの協力の元、2006年度に硬X線光電子分光装置の導入を行い、その後Si (333) チャンネルカット結晶に加えてSi (311)、Si (220) チャンネルカット結晶を導入し、多波長でかつ高エネルギー分解能の硬X線光電子分光系の整備を進めてきた。二結晶分光器の改造に伴う高輝度化により、ベントシリンドリカルミラーで試料上に集光したX線ビームサイズは(改造前の縦、横200 $\mu$ mに比し)、縦40 $\mu$ m、横70 $\mu$ mとなり、より効果的に集光されることが明らかとなった。なお、この時のフォトンフラックスは約 $10^{11}$ photons/secであった。これにより光電子信号強度として4倍のスループット向上を実現している。

#### ・精密粉末X線回折計の整備

ビームラインの改造によって分光器のエネルギー上限値が36keVに拡大したことにより、キャピラリー法X線粉末回折における試料の自己吸収効果を低減することができ、より精密な結晶構造解析が可能となった。また、“高次光カットミラーのベントによる試料上へのビームの垂直集光”、“平板法”、“二次元検出器”の組み合わせによる粉末X線回折実験を試みた。現在、100 $\mu$ mのキャピラリーを使ったキャピラリー法とほぼ同程度の高い角度分解能が2次元検出器を使った平板法で得られることを確認している。

### 3. X線粉末回折実験の実施例

陰イオン交換能を有する新規層状ランタノイド水酸化物( $Ln_8(OH)_{20}Cl_4 \cdot 7.2H_2O$ ;  $Ln=Eu, Tb, etc$ )の構造解析—層状化合物は層内および層間に配置する物質群を制御する事によって、イオン交換能、発光特性、剥離性、超伝導など様々な化学的および物理的物性を示すことから、非常に広い範囲の応用が期待される物質群である。中でも、物質・材料研究機構で新たに開発された層状ランタノイド水酸化物は非常に稀な陰イオン交換特性とともに、高い剥離特性を示す事から陰イオン交換能を有するナノシート材料の母物質として注目されている。本物質は対称性が低く、格子定数が大きい上に二次元構造を有し、単結晶化が困難である。実験室レベルで行う粉末回折実験では選択配向効果が大きい上にピークのオーバーラップが大きく、結晶構造決定は不可能であった。

そこでBL15XUの高角度分解能イメージングプレート大

半径粉末回折カメラにて、キャピラリー法を用いた粉末回折実験を行った。結果、本物質において、層内は陽イオン性を有する $[Ln(OH)_{2.5}/(H_2O)_{0.8}]^{0.5+}$ が二次元構造を持ち、層間は陰イオン( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , 長鎖の有機物であるdodecylsulfonateイオンなど)と水分子が存在する事が解った(図2)。この層間に存在する陰イオンおよび水分子が能動的に作用する事によって本物質の特異な物性が発現していると考えられる。層間に電気陰性度の高い陰イオン基を有する事が、本物質が陰イオン交換能を示す事を説明する直接的な証拠であり、層間に水分子が存在する事が、本物質が有する高い剥離性と直接関係する事を示している。実験室では構造解析が不可能であった物質でもBL15XUの高角度分解粉末回折装置とキャピラリー法との併用で構造を明らかにする事ができ、その物性起源の解明に成功した<sup>[1,2]</sup>。

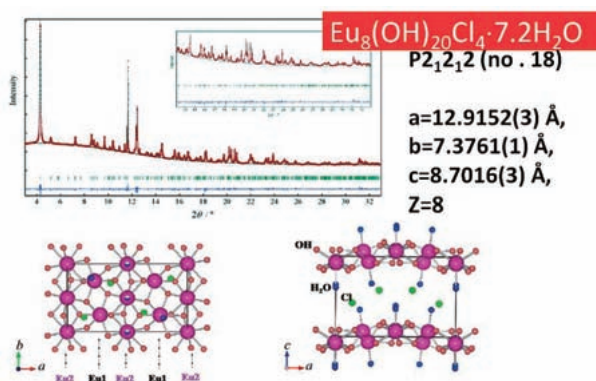


図2 ナノシート $Eu_8(OH)_{20}Cl_4 \cdot 7.2H_2O$ のリートベルト法による結晶構造解析

### 4. 謝辞

BL15XU/SPring-8での光電子分光装置の導入にご尽力いただいた広島大学HiSORの有田将司氏、島田賢也氏、生天目博文氏、および谷口雅樹氏、(独)日本原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニットの竹田幸治氏および齊藤裕児氏、(財)高輝度光科学研究センターの池永英司氏に感謝いたします。

ビームラインの液体窒素化にあたりご指導を頂いた、(財)高輝度光科学研究センターの望月哲朗氏、竹内智之氏、後藤俊治氏、竹下邦和氏、古川行人氏、松下智裕氏、(独)日本原子力研究開発機構の塩飽秀啓氏、桐山幸治氏に感謝いたします。

### 参考文献

- [1] F. Geng, H. Xin, Y. Matsushita, R. Ma, M. Tanaka, F. Izumi, N. Iyi and T. Sasaki: “New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties”, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 9255-9260.

- [2] F. Geng, Y. Matsushita, R. Ma, H. Xin, M. Tanaka, F. Izumi and T. Sasaki : "General synthesis, Reversible humidity-triggered transition and Structural evolution of an anionic layered family  $Ln_8(OH)_{20}Cl_4 \cdot nH_2O$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  and  $Y$ )", *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2008) 16344-16350.

(独) 物質・材料研究機構

吉川 英樹、上田 茂典、山下 良之

田中 雅彦、松下 能孝、小林 啓介

スプリングエイトサービス (株)

勝矢 良雄、石丸 哲