

BL27SU 軟X線光化学ビームライン

軟X線光化学ビームラインは、Si(111) 結晶分光器を配して2.3 keVよりも高エネルギー領域の軟X線を利用可能なBブランチと、回折格子型分光器を配して2.3 keV以下の軟X線を利用可能なCブランチから構成されている(Aブランチは、現在は閉鎖されている)。本稿では、BL27SUの現在の利用状況と、2012年度に実施したビームラインの整備状況について報告する。

1. BL27SUの利用状況

2001～2012年の期間にBL27SUに申請された利用課題の、研究分野毎の比率の推移を図1(左)に示した。なお、図1(左)は、課題申請数に対する統計の推移を示しているが、課題採択数・採択シフト数などを元にした統計もほぼ同様の推移を示している。2000年に利用が開始された時点では、BL27SUの主たる研究テーマは原子・分子分野ならびに軟X線照射実験による基礎光化学研究であった。その後、2001年に固体・表面分光物性装置(当時は理研の持ち込み装置)が導入され、気相・固相・表面さらには界面にいたるまで、軟X線励起によって引き起こされる様々な光化学過程の基礎的理解を目指した研究が行われてきた。2007年頃までは、これらの装置を利用した基礎的な研究が全課題の90%以上を占めており、これまでに300報を超える学術論文が発表されてきた。

2007年度GIGNOプロジェクト「大気圧環境下で窓なしで軟X線を利用するための技術開発」の実施を契機として^[1, 2]、実環境・実材料の分析にも適用可能な新しい分

析手段として軟X線利用を発展・普及させるべく、ビームラインの高度化整備を進めてきた。一般に、軟X線の利用には高真空を必要とする。従って、実験的な困難さを伴うとともに扱える試料が制限されるため、従来の軟X線を利用した研究は、基礎科学的な分野が中心であった。本高度化を通して、高真空を必要としない軟X線分析装置や^[1, 2]、軟X線領域での高感度な蛍光収量法の開発^[3]などを実施してきた結果、ビームラインの利用分野はこの2～3年の間で大きく転換された。現在では、軟X線分光分析の応用利用を中心として、事実上、新しいビームラインとしての利活用が始まっている。

図1(左)が示すように、2009年頃から軟X線分析(軟X線吸収/蛍光X線分析/小角散乱などによる分析)の利用者は急激に増加しており、2012年では全利用実験の約60%を占めるに至っている。図1(右)は、2012年度に利用申請された軟X線分析分野の研究課題を利用分野毎にまとめたものである。環境・地球化学分野など、従来の軟X線利用ではその利用が限定的であった研究分野を含めた多彩な分野へ利用が波及しつつある。特に、電池・触媒分野などでは、軟X線を用いたその場観察実験を中心に、新しい利用者が増加し続けている。

2. 高エネルギー軟X線(結晶分光器)ブランチの整備状況

BL27SUの特徴の一つは、光源である8の字アンジュレータが基本波で0.1～5 keVの広範なエネルギー領域をカバーしていることである^[4]。そのため、広帯域で高輝度

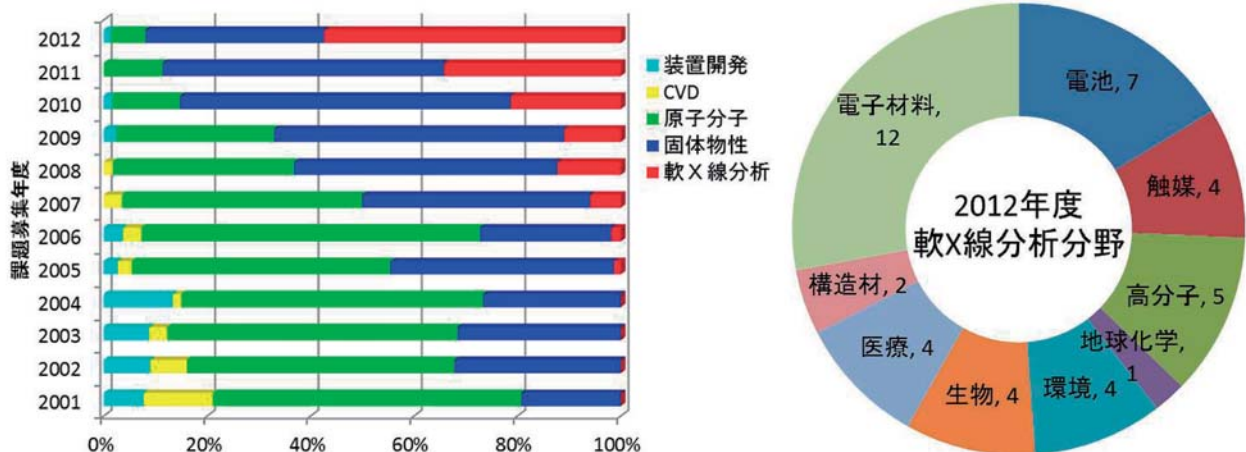


図1 (左) 2001～2012年期間中の利用申請課題の研究分野毎の比率の変化、
(右) 2012年度の課題申請における軟X線分光分析利用の分野別比率。

軟X線を利用できることは、このビームラインの大きな特徴の一つである。この特徴を最大限に活用するべく、2009年度にBブランチ下流にSi(111)結晶分光器を配備し、2.3 keV以上の高い軟X線領域を対象とした分光ステーションとして新たに整備を開始した^[5, 6]。現在では、主に硫黄を対象とした μ -XAS/XRF分析や小角散乱を中心に利用研究が広がりつつある。

2-1 実験ステーションの再配置

2012年度は、ビームラインの建設時に設置された照射実験装置を廃棄し、分光実験ステーションならびに光学系の再配置を実施した。図2に、再配置後（2012年度末）の分光実験ステーションの様子を示した。2009年に分光実験ステーションを建設した当初は、ビームライン建設時に設置された照射実験装置が稼働していたため、そこからさらに下流側へ6.5 mの位置に分光測定ステーションを整備することで、試験的に利用実験を開始した。

しかしながら、分光実験ステーションが設置された場所は、Cブランチと反応性試料の処理装置に挟まれているためにスペースの制約が大きく、実験ステーションの拡張性に欠けるという問題を抱えていた。また、近年ではBブランチを利用するユーザーの比率は30%を超えており、利用実験の種類もXAFS分析・蛍光X線マッピング・小角散乱と多彩になってきた。そこで、分光実験ステーションの利便性と拡張性の向上を目的として、2012年度の夏期点検調整期間にここ数年利用が無い照射実験装置を廃棄し、年度末点検調整期間に分光実験ステーションを上流に移設する作業を行った。同時に、本格的な利用フェーズへの移行に対応するために、これまで両ステーションで共通利用していたビームライン制御PCや信号処理系を完全に独立させ、試料準備環境などもそれぞれのブランチに独立に整備した。放射光を二つのブランチで同時に利用することはできないが、これらの周辺環境の整備によって、ビーム利



図2 移設後のBブランチの光学系ならびに実験ステーションの風景。

用実験と測定準備作業を二つのブランチで並列して進めることが可能となった。また、ユーザー切り替え時の混雑も緩和されたことにより、ビームタイムの効率的な利用にもつながっている。

3. 低エネルギー軟X線（回折格子分光器）ブランチの整備状況

回折格子分光器ブランチでは、0.17～2.3 keVの低いエネルギー領域の軟X線の利用が可能である。本ステーションには、汎用XAS分析装置が常設され、他にも気相試料用光電子分析装置ならびに固体表面分析用光電子・発光分光器が、スライドレールにより切り替え可能な配置で設置されている。また、汎用集光（ $\sim \phi 200 \mu\text{m}$ ）ならびに μ ビーム集光（縦方向： $10 \mu\text{m}$ ）された実験ステーションには、それぞれ利用者の持ち込み装置を設置するスペースが確保されており、ユーザーが持ち込み装置を設置して利用実験を行うことも可能である。

3-1 回折格子分光器の広帯域化 – JASRI重点科目による軽元素戦略ナノビームライン整備–

現在の回折格子分光器は、光学素子のコーティング材による吸収・高エネルギー領域における反射率低下・回折格子の回折効率などが利用可能なエネルギーの上限を制約している。特に、全ての光学素子の表面が金コートされているため、金のM殻吸収端が存在する約2.3 keV付近で反射率が急激に低下し、これ以上のエネルギー領域は実質的に利用できていない。現在は、これよりも高エネルギー領域をBブランチでカバーすることによって利用可能なエネルギー範囲を広帯域化している。

しかしながら、二つのブランチに跨って利用可能なエネルギー範囲を広帯域化しているため、1 keVを超えるエネルギーに吸収端を持つ元素のEXAFS測定が困難であるとともに、試料の組成によっては二つのブランチを行き来しながら測定しなければならないといった利便性の問題も抱えている。

そこで、回折格子型分光器の広帯域化を図るべく、高エネルギー用の光学素子のコーティングの見直し・検討を行った。2012年度は、広帯域用の新たな光学素子（前置鏡・球面鏡・回折格子用平面基板2枚・後置鏡）を製作するとともに、新たなコーティング素材として各種単層膜と多層膜について検討を開始した。単層膜について検討した結果、現状の高エネルギー用光学素子のコーティングをNi単層コートにすることで約1300 eVの広帯域化が可能であり、現状の光学素子の配置では光の入射角条件が制限要因となる、約3.5 keVまでの軟X線を連続的に供給可能になることが分かった。また、回折格子の回折効率の向上を目的として、多層膜回折格子の可能性についても検討を進めている。2013年度には製作した集光鏡にNiコート

施し、広帯域用集光鏡を製作する。また、回折格子については平面基板に刻線加工を施すとともに、多層膜を用いた仕様の検討をさらに進める予定である。これらの光学素子は、2014年度に回折格子分光器にインストールすることを目指して開発を進めている。回折格子分光器の広帯域化を進めることで、CブランチはXAFS分析を中心とした多元素分光分析ブランチ、また、結晶分光器を配置したことで大きな縮小率が得られるBブランチをマイクロ・ナノ分光分析ブランチとして、今後さらに整備を進めて行く計画である。

3-2 光電子・発光分光装置における試料加熱機構の整備

Cブランチの最下流に位置する光電子・発光分光装置では、静電半球型光電子分析器と軟X線発光分光器が同じ測定槽に接続されており、両者を目的に応じて利用することができる。軟X線の光電子分光に関してはBL25SUでも利用できるが、BL25SUの装置は試料の清浄表面を必要とする実験を対象としており、常に 2×10^{-8} Pa以下の超高真空に保たれている。このため、基礎的な物質科学の研究課題が中心となっている。これに対してBL27SUの装置は、表面清浄化を必要としない試料、あるいは、脱ガスが懸念されるような試料を比較的幅広く受け入れている。そのため、BL27SUでの研究課題は、触媒やエレクトロニクス材料といった応用材料開発のテーマが多い。

この装置ではこれまで、試料ホルダーとして循環型冷凍機による試料冷却（約12 Kまで）が可能なものを用いてきた。しかし、BL27SUで提案が多い応用材料研究の場合、低温よりもむしろ、室温以上の高温側での測定が重要になることが多い。この様な背景から、2012年度には、高温用の試料ホルダーの試作とそれを用いた光電子分光のテスト測定を行った。今回は、加熱方法として、1000°C以上の高温加熱が比較的容易な電子衝撃加熱法を採用した。この方法では、試料を固定する金属板（Mo等）の背面にWフィラメントを置き、そこから発生する熱電子を高電圧で加速して金属板に衝突させて加熱を行う。光電子分光では試料を接地する必要があるため、今回はフィラメント側に負の高電圧を印加するようにした。製作した試料ホルダーを用いてオフラインでの加熱テストを行い、1000°Cまでの加熱を確認した後、放射光を用いて光電子分光のテストを行った。試料にはSi基板上に蒸着したFeを用いた。測定を始めてすぐに問題となったのは、フィラメントからの熱電子である。測定した光電子スペクトルに、電子衝撃加熱の加速電圧に対応する運動エネルギー（ E_K ）を持つ熱電子による顕著なピークが観測された。これは設計時から予想された問題であったため、フィラメントの周りにシールドを備えた構造にしていたが、隙間から漏れ出す電子が検出される結果となった。そこで、熱電子のピークをスペクトルの測定範囲外に出すために、励起光のエネルギーを

比較的高い1.5 keVに設定し、かつ、熱電子の加速電圧を0.7 kVまで下げて測定した。その結果、少なくとも800°Cまでの温度で、価電子帯からFe 2p内殻までの光電子スペクトルを問題無く観測することができた。この際の光電子の E_K は、価電子帯で1.5 keV程度、Fe 2p内殻で0.8 keV程度であるため、熱電子のピーク（ $E_K = 0.7$ keV）は測定範囲外となる。

今回の試験から、電子衝撃加熱の場合、熱電子の問題はあるものの、励起光エネルギーと加速電圧を選択することにより、多くの内殻で光電子分光測定が可能であることが分かった。また、今回は試みていないが、発光分光の場合は光検出の測定であるため熱電子は問題とならず、1000°C程度までの測定に電子衝撃加熱法が適用できると期待される。また、500°C以下の比較的低温でよい実験の場合には、セラミックヒーター等による加熱法を採用すれば、熱電子の影響が軽減できると期待される。今後、さらに整備を進めるとともに、利用実験に提供していく予定である。

参考文献

- [1] Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.* **17** (2010) 243.
- [2] Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 419.
- [3] Y. Tamenori, M. Morita and T. Nakamura: *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011) 747.
- [4] T. Tanaka, et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 4153.
- [5] SPring-8年報、2009年度、P72-73
- [6] SPring-8年報、2010年度、P74-75

利用研究促進部門

分光物性IIグループ

為則 雄祐、木下 豊彦

応用分光物性グループ

室 隆桂之