

BL46XU（産業利用Ⅲ）の現状（2014）

Present Status of BL46XU (2014)

陰地 宏、安野 聡、小金澤 智之、梶原 堅太郎、佐藤 眞直

Hiroshi Oji, Satoshi Yasuno, Tomoyuki Koganezawa, Kentaro Kajiwara, Masugu Sato

(公財) 高輝度光科学研究センター・産業利用推進室・産業利用支援グループ

Industrial User Support Group, Industrial Application Division, JASRI

BL46XU は産業界による放射光利用の促進を主な目的とする産業利用ビームラインであり、アンジュレータを光源とする高輝度 X 線を利用することができる。主に硬 X 線光電子分光 (HAXPES) と X 線回折・散乱を測定手法とした利用実験を提供している。BL46XU では 2012 年度末に JASRI 光源・光学系部門、制御・情報部門の協力の下、二結晶分光器の液体窒素冷却化と第 2 実験ハッチの増設を実施した。2013 年度は二結晶分光器の立上げ調整、並びに、第 2 実験ハッチに設置した硬 X 線光電子分光装置の機器整備を中心に行った。

キーワード：X 線回折、硬 X 線光電子分光、データベース、自動化

I. 基本性能と実験装置

(詳細は、

http://www.spring8.or.jp/wkg/BL46XU/instrument/lang/INS-0000000556/instrument_summary_view
を参照)

光源は SPring-8 の標準型真空封止アンジュレータで、液体窒素間接冷却型二結晶 Si(111)モノクロメーターを採用している。使用できる X 線のエネルギー範囲は 6 ~ 35 keV である。高調波除去用の X 線ミラーは 2 枚の Rh 蒸着ミラー (長さ 70 cm 横はね配置) を光学ハッチ内最下流に設置している。これらミラーは湾曲機構を持っており、横方向の集光が可能である。また、モノクロメーターとミラーの間に Si(111)チャンネルカットモノクロメーターを設置しており、硬 X 線光電子分光測定の際にはこれを用いて狭いエネルギー幅の入射 X 線を確保している。

エネルギー領域	6 ~ 35 keV
フラックス	$\sim 10^{13}$ photon/s (ビームサイズ 0.5 mm(H) × 0.5 mm(V))
エネルギー分解能	$\Delta E/E \sim 10^{-4}$
ビームサイズ (半値全幅)	水平：30 μ m (スリット成形) ~ 1.5 mm (最大開口) 垂直：30 μ m (スリット成形) ~ 1.0 mm (最大開口)

使用できる実験装置としては、主に以下のものがある。

- (1) 多軸 X 線回折装置
- (2) 硬 X 線光電子分光装置 (VG Scienta 製 R4000、最大分析可能電子エネルギー: 10 keV)
- (3) 硬 X 線光電子分光装置 (FOCUS 製 HV-CSA 300/15、同: 15 keV)

図 1 に、光学系レイアウトを示す。

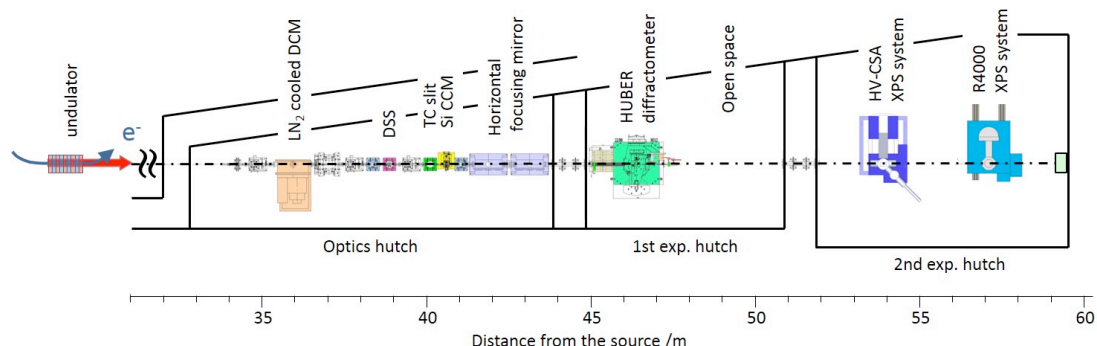


図 1 BL46XU 光学系レイアウト

II. 高度化の実施内容と成果

II-I. 二結晶分光器の液体窒素冷却化

X 線ビームの安定化を図るために傾斜配置直接水冷型二結晶分光器から、液体窒素間接冷却二結晶分光器に変更する改造を行った。図 2 に分光器更新前後のビーム形状の比較を示す。これらの像は CMOS カメラ (浜松ホトニクス社製 Flash2.8 (f = 35)) とビームモニタ (浜松ホトニクス社製 BM2 (f = 50)) を組み合わせた画像検出器で測定した。X 線エネルギーは 8 keV と 20 keV でビームイメージを取得した。

更新前は傾斜配置であったためビーム形状がブロードであったが、更新後はシャープなビーム形状となった。また、更新前は X 線エネルギーを変更するとビーム形状が大きく変化した。更新後はエネルギーを変えてもビーム形状の大きな変化はなく、分光器立上げ時やエネルギー変更時の分光器の調整が効率的に行えるようになった。入射 X 線強度の安定性も大幅に向上した。

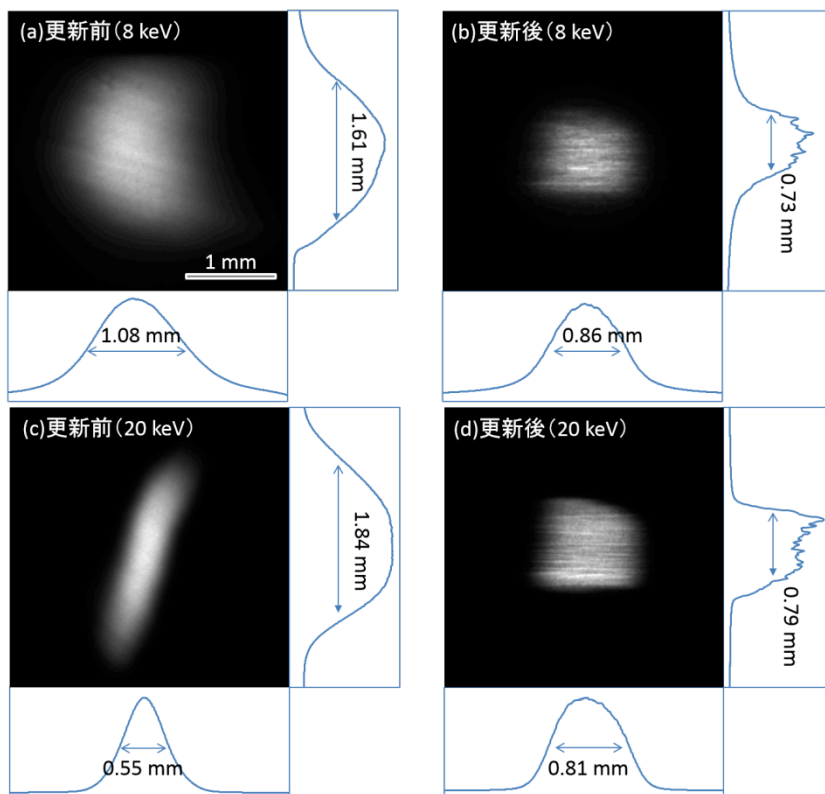


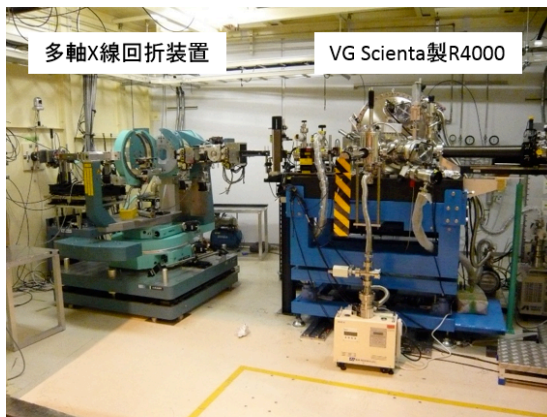
図 2 分光器更新前後のビーム形状。

- (a) 更新前 (8 keV)、(b) 更新後 (8 keV)、
- (c) 更新前 (20 keV)、(d) 更新後 (20 keV)。

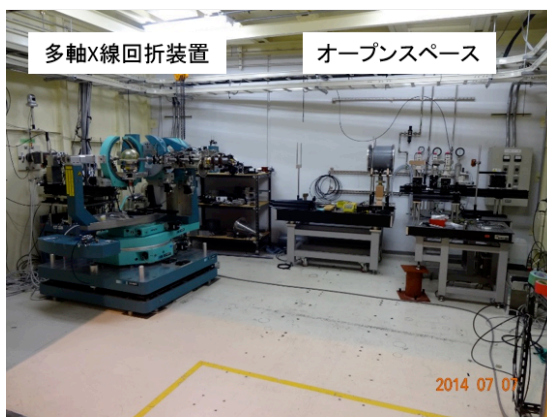
II-II. 第2実験ハッチ増設と実験機器の整備

2012年度末まで、BL46XUは第1実験ハッチのみであり、ハッチ上流側に HUBER 社製多軸 X 線回折装置を常設とし、ハッチ下流側は実験課題に応じて装置を入れ替えて運用していた (図 3 (a))。測定手法の異なる課題開始時には、測定装置の搬出・搬入をする必要があり、ビームタイム中の装置の立上げに多くの時間を必要とした。そこでビームタイムの効率的な運用を図るため第2実験ハッチを増設した。増設した第2実験ハッチは2台の HAXPES 装置をタンデムに常設配置した HAXPES 専用ハッチとして運用している (図 3 (c))。装置を常設することにより、これまで装置切替えに3シフト程度要していたのが、1シフト以下の時間で装置切替えが可能になり、測定代行の受入れ時間が増加した。また第2実験ハッチは第1実験ハッチより大きく、空間的な自由度が高いため、通常の試料導入やトランスファーベッセル使用時の試料導入がやり易くなり、装置に慣れていないユーザーでも容易にかつ効率的に試料導入・交換が行えるようになった。

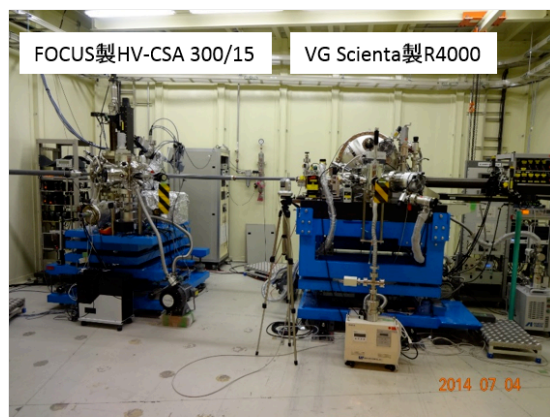
第1実験ハッチ下流側はオープンスペースとして運用し、アンジュレータ光を利用した高分解能イメージングやその場観察測定などの新規測定技術開発を計画している (図 3 (b))。



(a) 2012年度末までの第1実験ハッチ



(b) 第2実験ハッチ建設後の第1実験ハッチ



(c) 増設された第2実験ハッチ

図3 BL46XU 実験ハッチ

II-III. VG Scienta 製 R4000 装置の現状と装置及び測定システムの高度化

本装置の R4000 電子エネルギー分析器は最大 10 keV の光電子を測定できる。励起光のエネルギーとしては、シリコン二結晶分光器とシリコンチャンネルカット結晶分光器により分光した、6、8、10 keV のいずれかを選択できるが、通常は信号強度の点で効率の良い 8 keV を既定の実験条件

としている。本装置は 2012 年度までは第 1 実験ハッチに設置されていたが、2013 年度の初めに、新設した第 2 実験ハッチの下流側に移設した。

2013 年度試料導入機構に対して行った改良について説明する。従来型の試料キャリアはフランジ付のロッド（長さ 1 m 弱）の先端に固定されていたため、試料交換毎にロッドごと試料導入槽から脱着する必要があった。そこで、試料キャリアを脱着式とし（図 4）、試料交換毎にロッドを脱着する必要をなくした。試料キャリアを複数個用意し、あらかじめ試料を予備のキャリアに取り付けて準備しておくことも可能となった。また、第 1 実験ハッチ設置時には十分確保できなかった試料ロッドの退避スペースが、第 2 実験ハッチへの移設時に十分確保できたため、以前は必須であった試料交換時の試料マニピュレータの Z ステージの退避が必要なくなった。以上の改良により、試料導入槽を一度大気開放してから試料交換をして再排気するまで従来 20 分近く要していた時間が 5～10 分に短縮された。

また、測定プログラムの GUI にも改良を加えた。これまで GUI を備えた測定システムを開発してきた^[1-3]が、2013 年度は本システムに、測定時間見積の機能と、ビームアポート時及びシステムトラブル時に PHS に通報する機能を追加した。これらの機能の導入により、長時間の自動測定を計画的に実施することが可能となり、オペレーターが制御卓に張り付いている必要が必ずしもなくなった。深夜は自動測定を仕掛け、PHS を携えて宿舎に戻って休むこともできる。

2012 年度に導入した非大気暴露試料移送機構^[2]は、2013 年度も嫌気性試料、特に二次電池電極材料関連試料の導入において、高頻度で利用された（9 課題）。また、同じく 2012 年度に導入したバイアス印加試料ホルダー^[2]を利用した実験課題も、無機及び有機デバイス関連課題において数度実施された（4 課題）。

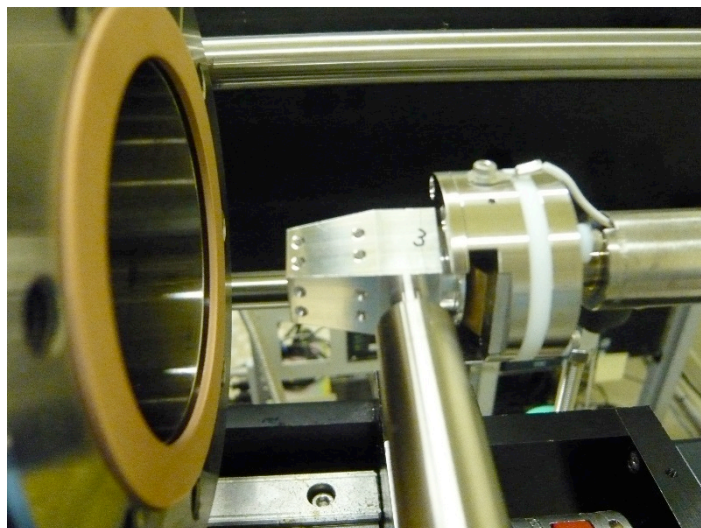


図 4 R4000 装置用改良型試料導入機構

II-IV. FOCUS 製 HV-CSA 装置の性能評価実験と測定システムの高度化

本装置に備えられる HV-CSA 300/15 電子エネルギー分析器は、最大 15 keV の運動エネルギーを持つ光電子の分析ができる。2013 年度には、BL46XU の新設第 2 実験ハッチの上流側に設置され、新ハッチ移設のための調整の後、引き続き性能評価実験を行い、比較的安定して実験を実施することができるようになってきている。

図 5 は、励起光エネルギー 14 keV で測定した Au の HAXPES スペクトルである^[4]。励起光の単

色化にはシリコン二結晶分光器の Si(333) 反射を利用した (Si(333) では 13.3 – 15 keV が利用可能、下限は分光器の可動範囲による)。図 5 (a) は Au 5s ~ Au 5p 領域のスペクトルであるが、既報の同型の電子エネルギー分析器により測定された Au 薄膜の 15 keV 励起 HAXPES スペクトル^[5]と比較すると、彼らのデータでは Au 4f の 2 本のピークが重畳しているのに対し、我々のデータではピークが明瞭に分離しており (図 5 (b)) エネルギー分解能がより高いことを示している。これは主に入射 X 線のバンド幅の違いによると思われる。Au のフェルミ端から見積もった総合エネルギー分解能は、スリットサイズ 0.5 mm × 12 mm、パスエネルギー 100 eV の条件で、0.50 eV であった (図 5 (c))。これは単色化 X 線源を有する汎用 XPS 装置に匹敵する高いエネルギー分解能であるが、同様の分解能を本装置は 14 keV という高い励起エネルギーで達成していることを示している。また、14 keV 励起 HAXPES により、120 nm もの厚みを持つ SiO₂ 層下の Si 層の Si 1s ピークを観測することにも成功し、14 keV 励起 HAXPES の深さ分析能力の高さを示すことができた。さらに、実試料として二次電池電極材料試料の 14 keV 励起 HAXPES 測定を行い、従来の 8 keV 励起では観測が困難であった被膜下の試料からのシグナルがより強く観測された。この結果は、本測定が電極反応で生じる厚い表面被膜越しに電極の電子状態や化学状態を調べるための強力なツールになり得ることを示すものである。

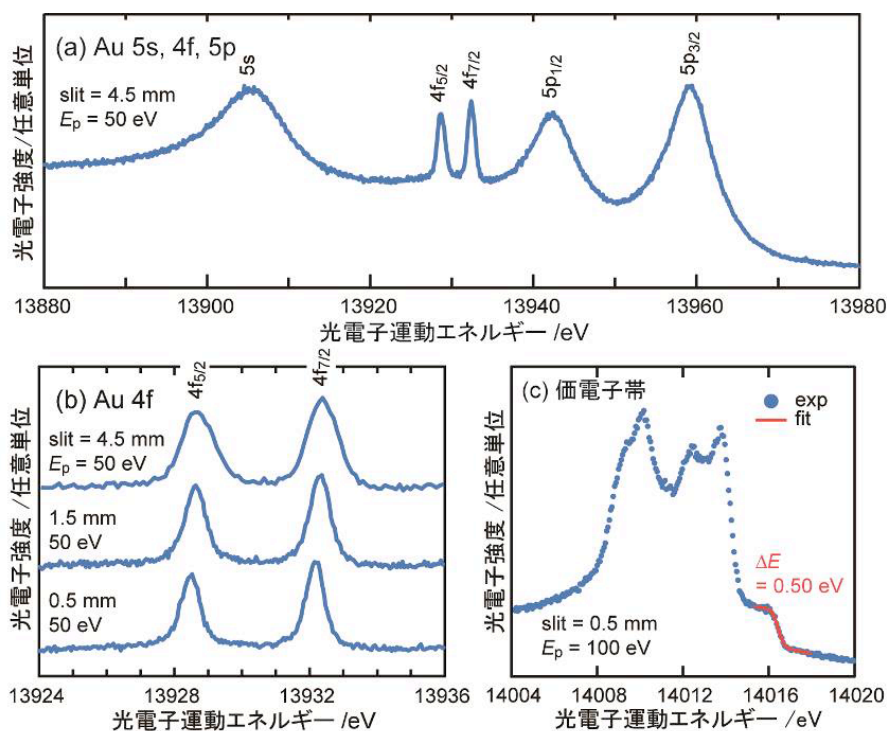


図 5 Au の 14 keV 励起 HAXPES スペクトル

測定系にも改良を加えた。FOCUS 製 HV-CSA 300/15 専用の制御ソフトウェア (ProCSA) には TCP サーバ機能があり、外部からの制御コマンドを受け付けることができる。この機能を利用して、試料位置や架台位置の制御用のソフトウェア spec (Certified Scientific Software 製) から ProCSA にコマンドを送信し、光電子強度の取得ができるようにした。これにより、光電子強度を取得しながらの試料位置や架台位置のスキャンを行うことが可能となり、試料位置調整を効率よく実施することができるようになった。

II-V. HAXPES データベース用スペクトル測定

2012 年度に引き続き、HAXPES スペクトルのデータベースの測定を、R4000 装置を用い入射 X 線エネルギー 8 keV の条件での測定を行った^[6]。2013 年度は、単体試料 12 種 : Sb、Pb、Rh、Re、Ir、Er、Gd、Cd、Yb、Y、Ta、Nb、化合物基板・薄膜試料 5 種 : GaAs (*p*-type)、GaAs (*n*-type)、GaP、InN、Bi_xSb_{2-x}Te₃、化合物粉末試料 12 種 : 2wt% AuO₂、SnO_x、MgO、CsF、CsCl、CsBr、CsI、Al₂O₃、Mn₃O₄、MnO₂、Li₂O、Li₂O₂、について測定を実施した。これらの測定データはデータベースとして利用可能である。但し、一部の試料では酸化等が懸念されるため、それらに関しては再測定を行った上でデータベース登録をする。

参考文献

- [1] H. Oji, T. Matsumoto, Y. -T. Cui, and J. -Y. Son: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **502** (2014) 012005.
- [2] SPring-8・SACLA 年報 2012 年度, p.91-93.
- [3] SPring-8 年報 2011 年度, p.93-95.
- [4] H. Oji, Y. -T. Cui, T. Koganezawa, N. Isomura, K. Dohmae, and J. -Y. Son: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **502** (2014) 012006.
- [5] J. Rubio-Zuazo, M. Escher, M. Merkel, and G. R. Castro: *Rev. Sci. Instr.*, **81** (2010) 043304.
- [6] Y. -T. Cui, G. -L. Li, H. Oji, and J. -Y. Son: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **502** (2014) 012007.

©JASRI

(Received: December 9, 2014; Accepted: January 16, 2015; Published: February 10, 2015)