

2011B2100, 2012A1852, 2013B1902, 2013B1917

BL01B1

BL01B1 (XAFS) の現状 (2014)**Present Status of BL01B1 (2014)**

新田 清文^a、伊奈 稔哲^a、加藤 和男^a、小原 真司^b、宇留賀 朋哉^a
 Kiyofumi Nitta^a, Toshiaki Ina^a, Kazuo Kato^a, Shinji Kohara^b, Tomoya Uruga^a

^a (公財) 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・分光物性 I グループ、
^b 同・構造物性 I グループ

^aSpectroscopy Group I, Research & Utilization Division, JASRI,

^bMaterials Structure Group I, Research & Utilization Division, JASRI

ビームライン BL01B1 (XAFS) は、偏向電磁石を光源としたビームラインで、広いエネルギー領域 (3.8-113 keV) に渡り、様々な環境下にある実試料に対して、in-situ 時間分解計測など多様な計測手法を用いた XAFS 実験に使用されている。本稿では、BL01B1 の現在の利用状況と、近年実施した高度化研究開発について報告する。

キーワード：高温 in-situ XAFS、高エネルギー蛍光法 XAFS、透過法顕微 XAFS

I. 基本性能と実験装置

(詳細は、

http://www.spring8.or.jp/wkg/BL01B1/instrument/lang/INS-0000000401/instrument_summary_view
 を参照)

光源は偏向電磁石である。分光器は SPring-8 標準型の変角傾斜型二結晶分光器であり、Si(111)、Si(311)、Si(511) の各結晶面を真空破断することなく切り替えることにより、3.8 keV から 113 keV までの広いエネルギー領域をカバーしている。前置ミラーにより高エネルギー分解能化と高調波除去、後置ミラーにより垂直集光と高調波除去を行っている^[1,2]。

エネルギー領域	3.8 ~ 37 keV(Si 111), 7 ~ 72 keV(Si 311), 11 ~ 113 keV(Si 511)
エネルギー分解能	$\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$ (Si 111), 4×10^{-5} (Si 311), 2×10^{-5} (Si 511)
フラックス	2×10^{11} phs/s (Si 111, E = 10 keV, 蓄積電流 : 100 mA)
ビームサイズ (半値全幅)	0.2 ~ 10 mm (水平) × 0.2 ~ 3 mm (垂直)

使用できる主な実験装置としては以下のものがある。

- (1) 透過法 XAFS 計測装置
- (2) 蛍光法 XAFS 計測装置 (ライトル検出器、19 素子 Ge 検出器)

(3) 転換電子収量法 XAFS 計測装置

(4) 2 軸回折計、4 K 冷凍機、電気炉、in-situ ガス雰囲気試料セル、ガス供給除害装置

図 1 に、光学系・実験ステーションレイアウトを示す。基本性能と実験装置に昨年度からの大きな変更はない。

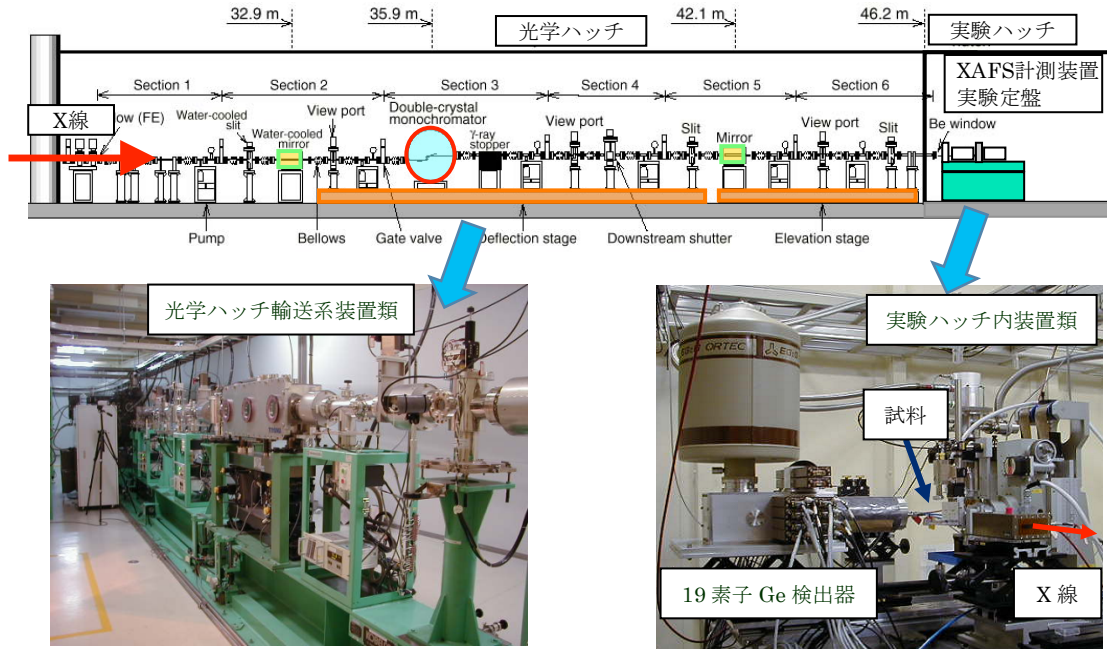


図 1 BL01B1 全体レイアウト

II. 利用状況

2013A 期 2013B 期合わせて 53 課題が実施された。採択率は、2013A 期、2013B 期それぞれ、80%、61%であった。図 2 (a) に、課題種別の割合を示す。20%が萌芽的研究支援課題（萌芽課題）に利用されている（重点課題：重点グリーン／ライフ・イノベーション推進課題）。図 2 (b) に、研究分野別の割合を示す。触媒、材料物質、電池、デバイス、地球環境物質など幅広い研究分野に渡り実験が行われている。図 2 (c) に測定手法別の割合を示す。in-situ XAFS 測定（in-situ 測定）や極希薄・薄膜試料に対する蛍光 XAFS 測定（極希薄試料蛍光測定）の割合が高い。

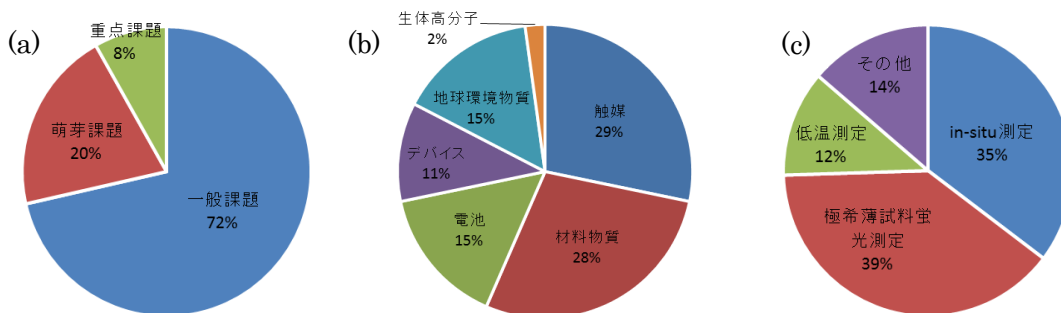


図 2 採択課題に対する (a) 課題種別割合、(b) 研究分野別割合、(c) 計測手法別割合

III. 高度化の実施内容と成果

(1) キャピラリ封入試料に対する高温高精度 in-situ XAFS 測定法の構築

試料セルとしてキャピラリを用いた高温 in-situ XAFS 計測を高精度に行うシステムを構築することを目的としてインハウス課題 (2013B1902) を実施した (図 3)。XAFS 計測では、試料内の X 線の透過距離を均一にすることが必要なため、試料セルのほとんどは入射 X 線に対し表面が平面形状をもつよう設計されている。そのため、キャピラリは従来 XAFS 計測に積極的には利用されてこなかった。しかしながら、粉末試料に対する in-situ 実験の場合、キャピラリを用いると試料容器の設計が容易になり、XAFS 計測が行いやすくなる場合が多い。本課題では、試料粉末のキャピラリへの充填方法、X 線に対するキャピラリの位置調整方法、試料の過熱方法等についてスタディを行った。キャピラリの過熱には、ガス吹付型ヒーターを用いた。キャピラリの位置調整を行う自動ステージが昇温により熱ドリフトしないよう水冷ステージをキャピラリ支持台の下に設置した。テスト計測として、インジウム-スズ酸化物に対して 120~420°C の昇温過程で In K 端 XAFS 計測を行った。得られた XAFS スペクトルは昇温過程の局所構造変化を追跡するには十分な質であったが、 $k > 10 \text{ \AA}^{-1}$ の領域の S/N 比がペレット試料と比べると若干低かった。今後、試料充填方法の改良によるスペクトルの高質化および、同条件での XRD/XAFS 測定システムの構築を計画している。本高度化の進展により、これまで高温 in-situ XAFS 計測が困難であった粉末試料に対する利用が拡大することが期待される。また、同時 XRD 計測により、結晶部分に関する構造情報が得られるため、より高精度な構造モデル構築が期待される。

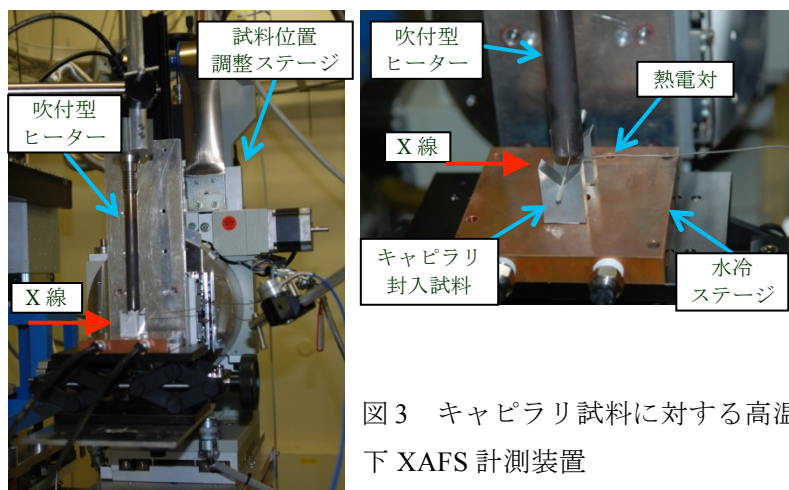


図3 キャピラリ試料に対する高温下 XAFS 計測装置

(2) 高エネルギー領域での蛍光法 XAFS 計測の高度化

高エネルギー領域の蛍光 XAFS スペクトルを高質化することを目的としてインハウス課題 (2013B1917) を実施した。高エネルギー領域 (20 keV 以上) の蛍光法 XAFS 計測では、トムソン散乱に加えてコンプトン散乱の強度が大きく増大する。コンプトン散乱は、目的元素の蛍光 X 線に近いエネルギーをもつため、蛍光 X 線スペクトルにバックグラウンドとして混入し、XAFS スペクトルの S/B 比を劣化させる。特に濃度が希薄な試料ほどそれが顕著である。そこで、19 素子 Ge 検出器の配置を最適化することによりコンプトン散乱の影響を低減するスタディを行った。テスト測定は、 $(\text{FePt})_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{C}$ 薄膜に対して斜入射配置 Ag K 端 XAFS 計測 (25.5 keV 付近) を行った (入射角: 1°)。検出器と入射 X 線のなす角度を変えながら、エネルギースペクトルを計測した。理論から予想されるように、コンプトン散乱のピークエネルギーは低角度になるほど高エ

エネルギー側にシフトし、目的元素の蛍光 X 線エネルギーから離れてバックグラウンドは低減した。

一方、低角度になるほどトムソン散乱の強度は著しく増加し、目的元素の蛍光 X 線量の相対強度が減少した。両散乱の影響を総合的に考慮し、検出器と入射 X 線のなす角度として 60° 程度が適当と判断した (図 4 (a))。この配置で、更に試料薄膜からの回折の影響を低減するため、試料の面内回転 ($\pm 2^\circ$) を行いながら計測を行ったところ、バックグラウンドが低く、回折線の影響のない高質な XAFS スペクトルの計測に成功した (図 4 (b), (c))^[3]。本計測法は、薄膜試料のみでなく、ペレット等の形状の試料に対しても適用できる。今後、本計測手法により、従来よりも高い精度・信頼性をもつ構造・化学状態情報により、材料物質・デバイスの性質・機能発現のメカニズムが解明されると共に、新規開発に役立てられることが期待される。

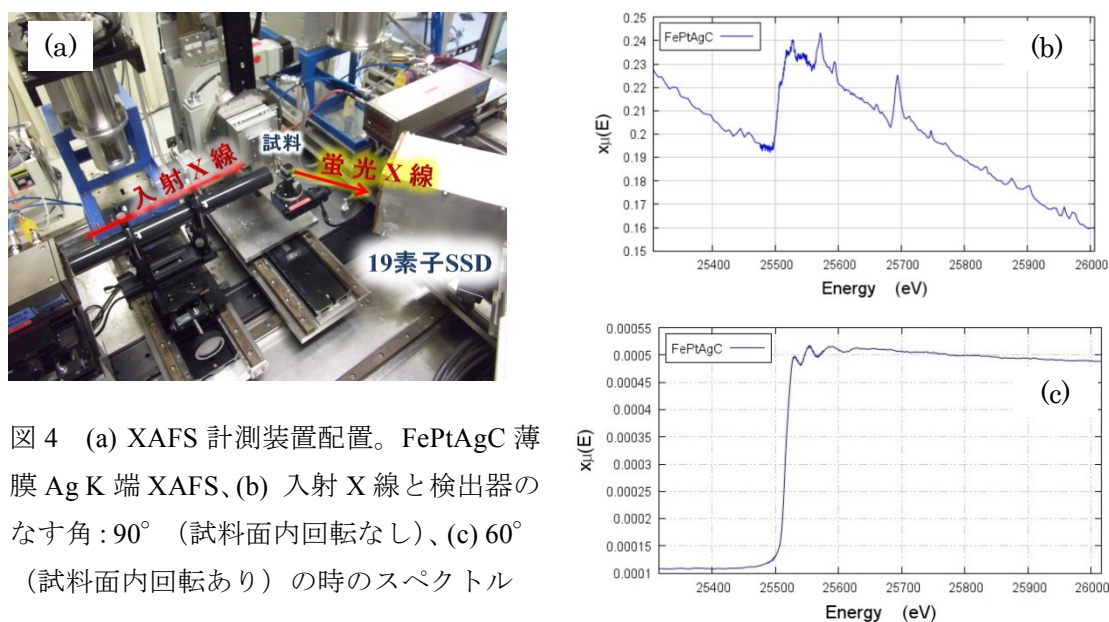


図 4 (a) XAFS 計測装置配置。FePtAgC 薄膜 Ag K 端 XAFS、(b) 入射 X 線と検出器のなす角： 90° (試料面内回転なし)、(c) 60° (試料面内回転あり) の時のスペクトル

(3) ビームプロファイルモニタを用いた透過型顕微 XAFS 計測システムの構築

ミクロンオーダーの空間分解能をもつ透過型顕微 XAFS 計測システムの構築を目的としてインハウス課題 (2011B2100、2012A1852) を実施した。検出器として、50 倍の拡大率をもつ X 線可視化イメージングユニットと高速 CMOS 検出器を組み合わせたビームプロファイルモニタを用いて、X 線エネルギーを変えながら試料からの透過 X 線像を計測することにより顕微 XAFS 像を計測するシステムを構築した (図 5 (a))。テスト測定は、燃料電池電極膜 (MEA) 内の Pt 触媒 (Pt 担持量： 6 mg/cm^2) に対して、Pt L_3 端 XANES 計測を行った (図 5 (b), (c))。高濃度試料の場合、計測時間 30 分程度で視野： $260 \mu\text{m}$ 、空間分解能： $2 \mu\text{m}$ の 2 次元顕微 XANES スペクトルを良好に計測できることが確認できた。本計測手法は、ビームプロファイルモニタの拡大率を変更することにより、例えば、視野： 1 mm 、空間分解能： $10 \mu\text{m}$ の 2 次元顕微 XANES 計測も可能である。また、透過法が適用できる濃度をもつ試料であれば、in-situ 測定にも利用することが可能である。今後、燃料電池・蓄電池など空間的に不均一に反応が起こるデバイス・材料物質に対して広く利用されることが期待される。

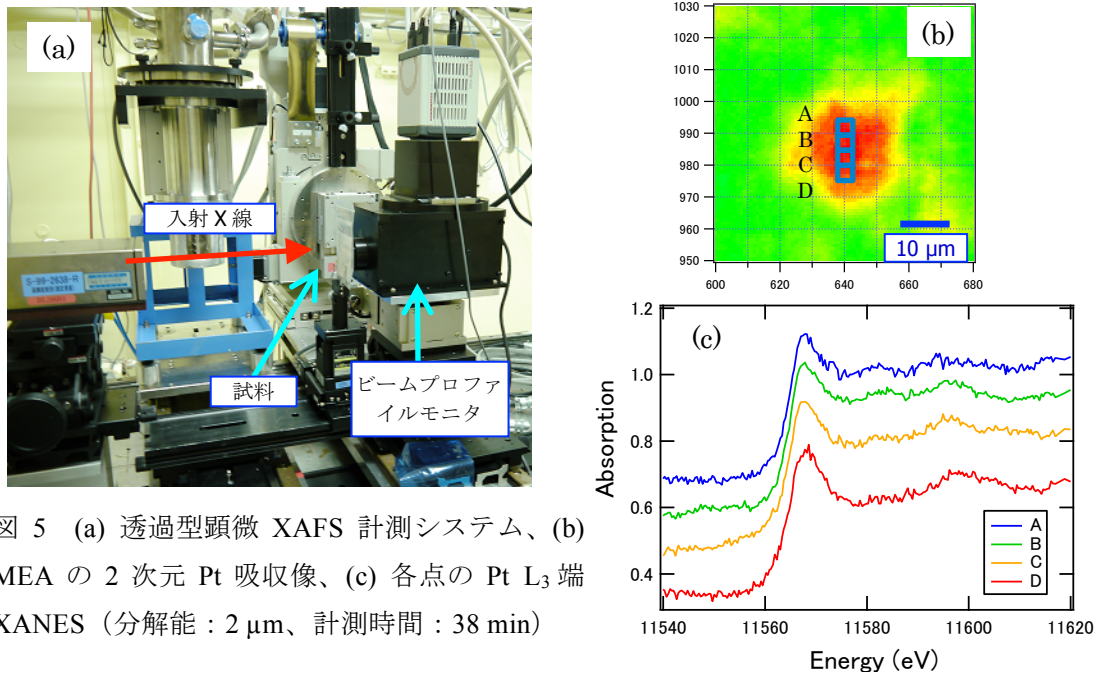


図 5 (a) 透過型顕微 XAFS 計測システム、(b) MEA の 2 次元 Pt 吸収像、(c) 各点の Pt L₃ 端 XANES (分解能 : 2 μm、計測時間 : 38 min)

参考文献

- [1] T. Uruga, *et al.*, *Journal of Synchrotron Radiation*, **6**, 143 (1999).
- [2] T. Uruga, *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series*, **190**, 012041 (2009).
- [3] B. S. D. Ch. S. Varaprasad, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **104**, 222403 (2014).

©JASRI

(Received: August 30, 2014; Early edition: December 25, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)