

要 旨

材料科学の立場から放射光を利用した実験・解析の基礎的な技術要点を概説した。特に回折法，XAFS法に関する実験手法を重点的に取り上げた。

キーワード

放射光，材料科学，回折，XAFS，SPring-8

Abstract

The basic technology method of experiment and analysis using synchrotron radiation was reviewed from the viewpoint of materials science. The experimental techniques concerning the diffraction and XAFS methods were mainly discussed.

Keywords

Synchrotron radiation, Materials science, Diffraction, XAFS, Spring-8

1. はじめに

播磨地区のSPring-8において産業用専用ビームラインが誕生したことにより，われわれ企業の人間にも大型放射光施設は非常に身近な存在になってきた。このような施設は使い方によって得られる結果が石にも玉にもなってしまうという側面を持っている。国立機関の研究者と比較するとこのような基礎知識を習得する機会が少ないわれわれ企業の人間にとっては，その知識を習得することそのものが施設使用に対するひとつのハードルになっているという一面もあると思われる。

本稿は，特に材料科学の立場から大型放射光施設使用に対するこのようなハードルを少しでも下げようという狙いで執筆するものである。筆者自身このような施設を使い始めてまだ2年しか経過しておらず，十分なことが書けないことを最初にお断りしておきたい。筆者は主に回折法を用いて材料解析を行うことを主たる業務としてきたが，最近SPring-8で

の実験を行うようになって多少XAFS法にも親しむようになった。本稿が，このような筆者の経歴を反映した偏りを持っていることは否めない。ただ本稿では通常公表される論文では裏に隠れてしまうような技術的な要点になるべく焦点を合せたつもりである。

2. 放射光の特徴

放射光における光は，光速に近い速度で進行している電子が磁場を通過してその軌道を曲げられるとき，その接線方向に沿って発生する光子を起源としている。SPring-8の場合，多数の磁石によって軌道を曲げられた電子線の通路が周長1436mもの円形を描いており，接線方向に60あまりの実験ポート（ビームライン）が設置されている。

2.1 輝度

放射光は明るい光である，これが放射光に対する一般的な概念であろう。光発生元となっている電子線の非常に概略的な比較を行うと，通常の実験室

でのX線装置とは4桁程度の違いとなる。すなわちSPring-8では電子の加速電圧8GV、蓄積リングの電流100mA、回転対陰極型の実験室装置ではそれがおよそ40kV、400mA、その差約5万倍。しかしながら、放射光の特徴は光の総量（フラックス）の比較ではなく、その密度すなわち輝度の比較により顕著に現れてくるのである。実験室でのX線はターゲットと呼ばれる金属に電子線を当ててその金属中の電子の軌道間遷移を生じさせる結果得られるものである。X線は電子線の当たる部分を起点として放射状に生じるため、特に特殊な機器を配置しなければ数十cm離れた試料部分ですでに10mm程度の幅を有する光となる。すなわち輝度を考えた場合発生源からの距離に応じて極端に減少していく。一方放射光は、非常に大きな半径を持った電子の軌道の接線方向に発生するものであり、その発散角は極めて小さい。アンジュレーターなどの挿入光源が使用されると発散角はさらに抑えられる。SPring-8 BL16XUでの例では、試料部分は光の発生源から20m程度離れているが、光の広がりはずか横2mm、縦0.5mm程度である。Fig. 1¹⁾に実験室でのX線とSPring-8における光の輝度との比較を示しておく。SPring-8での輝度が6～8桁高いことが見て取れる。

2. 2 エネルギー可変

実験室でのX線は、上述のようにターゲットの金属における電子の軌道間遷移に伴って生じるものであるから、当然そのエネルギー値は一定である。ターゲットに照射される電子の制動放射によって生じるエネルギー幅を有したX線を使用することもあるが、その強度は前者より1桁小さくなる。前者が特性X線、後者が連続X線と呼ばれるのは周知の通りである。実験室において任意のエネルギー値を有したX線を得ようとする強度の弱い連続X線を用いる以外に道はない。しかしここで詳細は述べないが、放射光であれば同じ試料位置に任意のエネルギーを有した光を当てることは簡単である。また用いることのできる光のエネルギー範囲についても、実験室であれば、5.4keV (CrK α 線) から17.5keV (MoK α 線) 程度が通常であるが、Fig.1からもわかるようにSPring-8では10eV～100keVもの幅広い範囲の光を利用することができる。

2. 3 平行性・単色性

放射光では光の発散角が小さく抑えられる。アンジュレーター、全反射ミラーなどの設備を加えることにより、放射光の光の平行性はさらに上げることができる。この平行性の問題は光を単色化する場合にも大きく影響してくる。光の単色性は単色器の性

能に依存している。一般的な実験室におけるX線装置には湾曲型のグラファイト製のモノクロメーターがつけられている。これはモノクロメーター結晶を湾曲させることで回折条件を甘く設定し、光源から放射状に発散される光が試料に散乱された後、逆放射状に検出器に集光できるように作られている。グラファイトの結晶を用いているから、当然光の単色化は良好ではない。一方、多くの放射光における単色器はSi単結晶平板であり、十分な単色性を有している。Si標準パウダーの311回折反射スペクトルの比較をFig. 2に示す。放射光の場合、光の平行性が良好なのでこのように厳しい条件のモノクロメーターを設置しても十分な強度を保つことができる。

3. 放射光を用いた実験の例

3. 1 精密回折実験

X線を用いた実験の中で最も普及している方法のひとつが回折法であろう。しかし、放射光を用いて日常的に用いられる通常の粉末回折法を行っても強

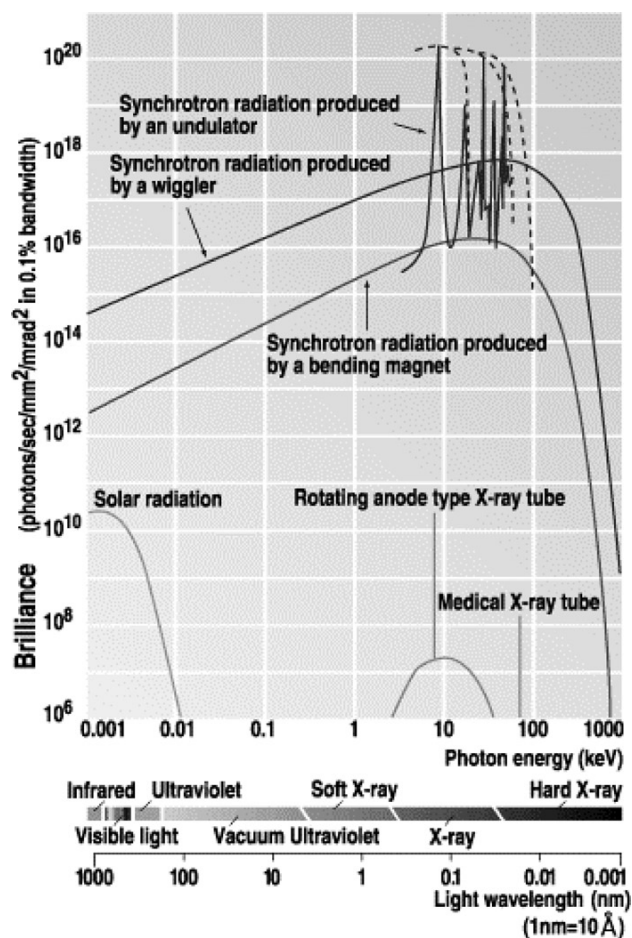


Fig. 1 A comparison of light brilliance between synchrotron radiation and laboratory equipment ¹⁾.

度的にはそれほど大きな利益がないことは注意する必要がある。その理由はふたつある。ひとつは**2. 1**節で述べた試料への照射面積の問題である。実験室とSPring-8 BL16XUを比較すると、照射面積は10mm×10mmに対し2mm×0.5mm程度にしかない。放射光はむしろmm以下の単位で不均一性を有するような試料の部分的な回折に用いられるべきである。もうひとつの理由は放射光の平行性の良さである。通常の実験室におけるX線装置では、**2. 3**節で述べたようにX線は放射状に発生し、逆放射状に検出器へ集光される。 θ - 2θ 回折法では、試料面に平行に存在している結晶面のみが検出の対象になるが、このような実験室でのX線回折装置ではこの制限がゆるく、少し傾斜角を持った結晶面も検出されているのである。放射光においては厳密に平行に存在する結晶面しか測定にかからない。

このような欠点も踏まえて放射光での回折実験を考えると、その特長を生かす方法は限られてくる。ひとつの方法は、正確な回折角や非常にシャープな形状で得られる回折線などの特長をRietveld解析等の精密解析法に生かす方法である。

SPring-8 BL02B2に設置された大型デバイ・シェーラーカメラはこのような目的のためのものである。検出器の代わりに弧状に配置したイメージングプレートを用意し、その中心に細いキャピラリーに詰めた試料を置くような構成になっている。粉末回折法

は言うまでもなく、すべての結晶面の平均化した情報を得る方法であり、このような精密な実験のためには特定結晶面の配向を全く無くする必要がある。すなわち、粉末試料の粒径を数 μm 程度の理想的な小ささにそろえる必要がある。さらに、この試料を0.1～0.2mm径の細いキャピラリーに高密度に充填しなければならない。この制限は実験室でのX線装置でRietveld解析を行うときよりずっと厳しくなるが、光の平行性、単色性、さらには偏光の面で非常に優れたデータが得られる。検出器にイメージングプレートを使用する理由はいくつかある。最も大きな理由は説明は省略するが、放射光の強度が時間とともにわずかながら減少していくことに端を発している。通常X線回折装置に装着されているような走査型の検出器ではこの時間変化をも検出してしまうのである。検出時間を大幅に短縮できるという利点もイメージングプレートを使用する大きな理由のひとつである。

坂田ら²⁾は、このビームラインで得た実験結果と、Rietveld解析・最大エントロピー (MEM) 解析を併用するという解析手法で、結晶の電子密度分布の詳細を求めることに成功している。**Fig. 3**はこの手法を利用して坂田らが求めた金属内包フラーレンの構造である。フラーレンに金属を内包させる試みはかなり古くからなされていたが、金属がフラーレンの中に含まれているのか外に付着しているのかは高分解能の電子顕微鏡で調べてもなかなか結論が出せなかった。この問題をフラーレンの結晶を作製して本方法を適用することにより明らかにしたものである。

また、薄膜構造を解析する反射率測定などにも放射光は有効である。反射率測定は、試料表面すれす

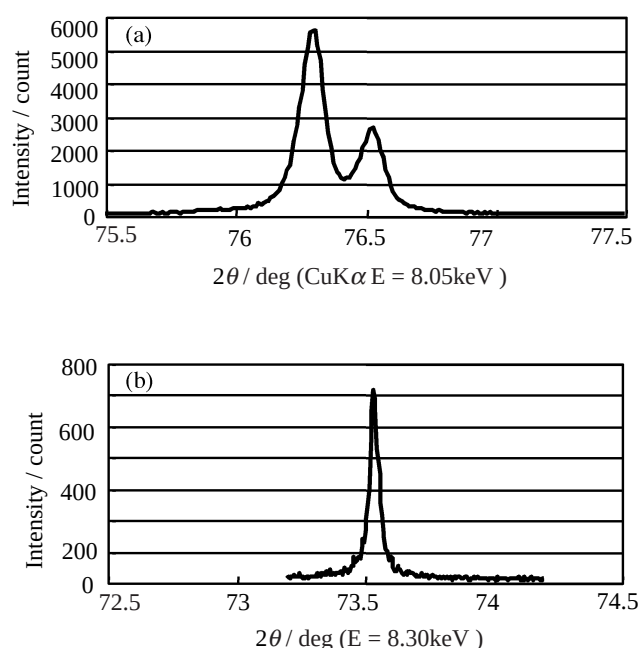


Fig. 2 Si 311 diffraction profiles observed by laboratory equipment (a) and SPring-8 BL16XU (b).

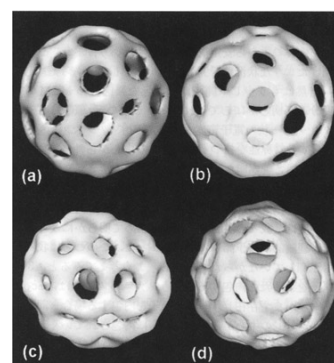


Fig. 3 Equicontour density maps of charge density for the Sc@C₈₄ (a), La@C₈₂ (b), Sc₂@C₈₄ (c) and the Sc₃@C₈₄ (d)²⁾.

れに光を入射し、やはり表面からわずかの角度の中に得られる反射光の干渉による振動を検知する方法であるが、放射光の平行性がこの振動を非常に明確に見せてくれる。

3. 2 XAFS測定

XAFS法は、試料がX線を吸収する吸収端前後のエネルギー領域でそのエネルギースペクトルを得る方法である。各元素固有のこれらのスペクトルを解析することにより、その元素の電子状態やその元素周辺の短範囲の結晶構造に関する情報を得ることができる。高輝度およびエネルギー可変のふたつの点において放射光はXAFS実験に極めて向いている。実験室では半日単位の実験が放射光では30min~1hrで終了してしまう。光の強さは微量の元素に関する実験も可能にしてくれる。Fig. 4³⁾は酵素中にわずかに含まれるFeに着目したXAFSスペクトルである。酵素をFSMの細孔中に配置した場合その安定性が増す原因を調べようとしたもので、FSM中に配置した場合と溶液中に放置した場合とのスペクトルを比較してある。結果の詳細はここでは触れないが、本試料は分子量40000の分子中にFe原子が1個という構造であり、これは放射光がなければ全く考えられない実験である。

実験にあたって注意すべき点はいくつかある。最も一般的なXAFS実験の手法は透過法、すなわち光を試料に照射し、その前後の強度を同時に測定する方法である。この場合、着目元素が吸収する光の量と試料後方で得られる光の量とを勘案し、最も効率良く光の吸収が検出できるように試料の厚みをコントロールすることが重要である。しかし、最適な厚みが必ずしも現実的ではないことも多い。例えば

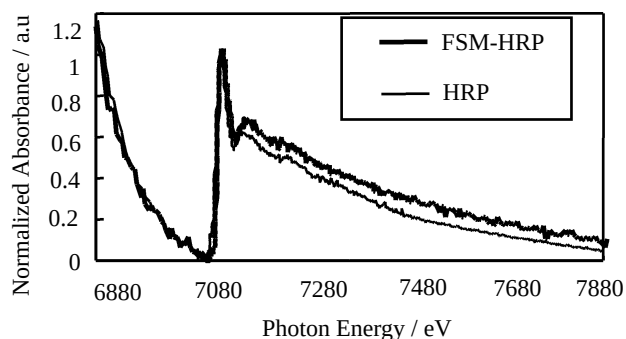


Fig. 4 Fe K-edge XAFS spectra of horseradish peroxidase under the state of “free” (HRP) and immobilized in FSM (FSM-HRP)³⁾.

Al_2O_3 中に0.02wt%の濃度で担持されたPtのL吸収端を測定する場合の最適厚さは、 Al_2O_3 がバルク並の密度を持っているとしても11cmにもなってしまいます。逆に Ti_3Al 合金のTiのK吸収端を測定する場合は合金を4 μm まで薄くする必要があります。後者の場合、試料を粉状に粉碎して粘着テープなどの有機物支持体に配置するような手段も考えられるが、そのような方法も取れない場合は蛍光法を用いることが多い。蛍光法は試料の光照射部分から発生する蛍光X線を検知して透過する光強度の測定に代えるものである。Fig. 4に示した結果も蛍光法で得たものである。透過法に比べると情報が得られる領域はかなり表面の部分に限られてくる。また、EXAFS振動の解析（短範囲の結晶構造解析）にあたっては透過法より不利になる場合が多い。

透過能が低く空気への吸収も大きいエネルギー領域であるAl, Siなどの吸収スペクトル測定についてもSPring-8 BL27で可能である。この場合、試料は真空中に置き、さらに転換電子収量法という特殊な検出法を用いる必要が生じてくる。

3. 3 マイクロビーム法

X線は電子線と異なり有効なレンズ作用を有するものがないため、細線に絞って局所構造の解析に用いるのは容易ではない。通常実験室の場合であれば、X線に対するレンズを作ろうとすると全反射現象を生じ得るような鏡面を持った SiO_2 などの結晶を多段に組合せ、放射状に発散する軌道をゼロコンマ数度ずつ根気良く曲げて集光していくしかない。古い実験室のX線装置では、X線を集光せず単にコリメーターを使って回りのX線をカットしただけのものも多い。このような装置では当然十分なX線強度は得られない。実験室においては20~30 μm 径程度まで入射X線を絞ると検知の方法が非常に大きな問題となってしまう。この点、放射光の場合は光の平行性が良いので効率的に集光することが可能である。単色性の良さは全反射現象あるいは回折現象を利用した集光においてロスが少ないという利点にもつながっている。

SPring-8 BL16XUのマイクロビーム形成装置では全反射ミラーを利用して1 μm □程度のサイズの光を得ることができる。光の上流に25 μm × 40 μm 程度のピンホールを置いて仮想的な点光源を作り、その下流に楕円状に湾曲した面を持つ水平方向、垂直方向ふたつの全反射ミラーを設置してこの細線を得ている。

SPring-8 BL24XUにおいてはSi (001) 面でカットされたSi結晶の115回折反射を非対称な形で利用して

7 μm $\times$ 5 μm 程度のマイクロビームを得ることができる。本ラインでは光のエネルギーが15keV (波長 $\lambda = 0.0827\text{nm}$) に固定されている。Siの(001)面と(115)面のなす角は15.8°, 115反射のBragg角は23.3°であるので、光はSi (001)面に対し23.3° + 15.8° = 38.8°の角度で入射され23.3° - 15.8° = 7.5°の角度で出射される。この場合、入射される光の幅をLとすると出射する光の幅は $(\sin 7.5^\circ / \cos 38.8^\circ) L = 0.17L$ と計算される。Lは50 μm 程度であり、水平方向、垂直方向の2方向で光は絞られる。

前者は光のエネルギーが可変の状態であり、マイクロビームを用いたXAFS実験が可能である。全反射ミラーを用いているのでエネルギーを変えても光の軌道はそれほど大きくは変化しない。後者はエネルギーを一定にしていることから光の軌道をコントロールすることが容易である。本ラインは精密ゴニオを利用して精密回折実験が可能ようになっており、単結晶の局部解析などに用いられている⁴⁾。

多結晶を対象とした局部の回折実験では、回折にかかる結晶の数が少ないので得られるデバイリングは途切れ途切れの点にしかない。したがって2次元の検出器がどうしても必要になってくる。BL24XUにはこのような2次元の検出器が用意されているし、また回折計の設置されていないBL16XUでもイメージングプレートを用いた簡易的な回折実験が可能である。

3. 4 In situ実験

In situ実験も放射光の主要な利用方法のひとつである。その理由は、光が高輝度で実験が短時間で済むことであるが、光が細くその軌道が長いこと、試料室回りの空間が大きいことなども大きな要素になっている。SPring-8 BL04B1のビームラインでは高温高压のIn situ実験が可能である。WC製の8個のアンヴィル、その外に6個のアンヴィルという構成で

25Gpa, 3000K (2700°C) までの環境を作り出すことができる。光をアンヴィルの隙間から入射させ、中の試料からの垂直方向および水平方向への回折反射を $\pm 25\text{deg}$ および $\pm 10\text{deg}$ の範囲で検出できるようになっている。アンヴィルの隙間を利用した回折では角度が非常に限られるので、入射する光を10～150keVの白色光とし、エネルギー分光でも回折実験ができるように工夫されている。本ビームラインにおいては、グラファイト結晶と反応核としての5ppmの $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ を原料とし、ダイヤモンド結晶を合成する過程をIn situ実験によって再現している⁵⁾。9.3Gpaの高圧下で1600°Cより立方晶のダイヤモンドが形成されていることが示されている。

上記のような大掛かりな装置ばかりではなく、個々の実験者が工夫した比較的簡便な装置を用いたIn situ実験も多い。Fig. 5は奥田、野中ら⁶⁾が考案したLi二次電池の正極材料In situ実験用のセルの図である。特にLi二次電池のようなものの材料ではいわゆる「死んだ」状態と「生きた」状態とでは違った結果を出す懸念が十分にある。Fig. 5に示したセルでは電池が充放電可能な状態のままXAFS実験、あるいは回折実験が可能のように考案されている。光が透過しやすいように全体を薄くすること、また内部が外気に触れないようにBe窓でシールすること、セルそのものも狭い試料室に配置できるよう小型にすること、などが工夫点である。LiNiO₂正極材料のNi XAFSスペクトルを得たい場合、窓がBe、セパレーターが有機物、負極が炭素あるいはLiといずれもX線透過能の良好な物質ばかりであるので、透過法で良好なスペクトルを得ることができる。本セルでは通常のサイズの放射光を用いたXAFS実験のほか、BL16XUの1 μm サイズの光を用いたマイクロXAFS実験、回折計を用いた回折実験などが試みられている。充電状態における解析はこのようなIn situ実験を通じて始めて可能となる。

3. 5 その他の応用

ここまで記述してきた放射光の応用は、材料科学という領域に限ってみてもまだほんの一部でしかない。回折の手法に関しては、50 μm □のAu電極下のPZT薄膜の400および004回折反射強度比を比較し、強誘電体メモリーとしての同材料の繰り返し疲労による結晶配向の変化を検知した例⁷⁾、あるいはコンピュータのハードディスク用Co薄膜の膜面に垂直に存在する結晶の配向を面内回折という手法で検知した例⁸⁾などがある。蛍光X線への応用もさまざまななされている。下地にTa₂N (Ta_L線は9.88keVで励起)、その上にCu電極 (Cu_K線は8.98keVで励起) のよう

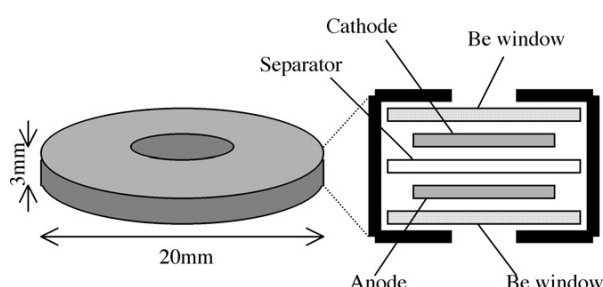


Fig. 5 A coin cell of Li-ion rechargeable battery which is utilized for in-situ experiments in SRing-8⁶⁾.

な薄膜構造において、入射光のエネルギーを9.5keVとすることによりCuのみを検出した例などがある⁹⁾。

3. 3節とは逆に光の幅を広げる技術もある。SPring-8 BL24XUでは、Si(001)面に対する光の入射と出射を**3. 3節**の説明とは逆にし、光の幅を6倍近く広げている。ビームの平行性が良好なことから、イメージングに利用した場合、単なる吸収度の違いによるコントラストばかりでなく光の位相ずれによるコントラストをも得ることができる。

4. まとめに代えて

われわれ企業の人間が放射光を利用する場合、新規な物理現象や測定法を見いだすことよりも、むしろ既存の測定方法にいかにか広範な材料への適用を見いだすか、そのような応用の面に重点が置かれているように思われる。言うまでもなく、応用の観点においても新しい発想、新しい着眼は常に要求されるところであり、これらの発想のためには基本的な知識が不可欠である。本稿がこのような発想の一助になれば大変幸いである。

参考文献

- 1) <URL:http://www.spring8.or.jp/JAPANESE/general_info/overview/>
- 2) 高田昌樹, 西堀英治, 坂田誠: "MEM/Rietveld法による精密構造物性の研究", あたりあ, **40**-3(2001), 267

- 3) Nonaka, T., et al.: "XAFS Study on Local Structure around Heme of Peroxides (2)", SPring-8 User Experiment Report No.7 (2001A), 238
- 4) Tsusaka, Y., et al.: "Formation and Application of a Parallel X-ray Microbeam", SPring-8 Research Frontiers, 1998/1999, 72
- 5) Utsumi, W.: "In situ Observation of Diamond Formation Process under High-Pressure and High-Temperatures", SPring-8 Research Frontiers, 1998/1999, 23
- 6) Nonaka, T.: "In situ XAFS Study on Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **658**(2001), GG9.6.1
- 7) 木村滋: 口頭発表(「サンビーム研究発表会」2001年8月3日)
- 8) 大沢通夫: 口頭発表(「サンビーム研究発表会」2001年8月3日)
- 9) 西野潤一: 口頭発表(「サンビーム研究発表会」2001年8月3日)

(2001年11月29日原稿受付)

著者紹介



妹尾与志木 Yoshiaki Seno

生年: 1955年。

所属: 分析技術研究室。

分野: X線回折法および透過電子顕微鏡法を用いた材料の解析。金属材料および無機材料を主として扱う。
学会等: 日本金属学会, 日本電子顕微鏡学会会員。
工学博士。