

放射光による工業材料評価

～1. 放射光と放射光施設～

廣 沢 一 郎*

1.1 はじめに

放射光は物性物理学や地球科学、生命科学などの学術研究ばかりでなく、多数の民間企業が製品や製造工程の改善・改良に向けて放射光を活用している。現在は国内に複数の放射光施設が稼働し、各施設の特徴を生かした多様な放射光実験が行われるようになった。このように放射光実験は以前より身近になったが、分析技術としての認知度は高いとは言えない。本入門講座では、工業材料評価等に应用された放射光利用事例等の紹介を通じて放射光実験未経験者の方がご自身も放射光利用実験に踏み出す端緒になることを目的とする。

各放射光施設には実験目的に応じた多様なビームラインが複数あり⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾、例えば格子振動を測定できる高分解能非弾性散乱(図1.1)⁽⁹⁾や元素ごとの磁化がわかる磁気円偏向二色性測定⁽¹⁰⁾、軟X線を用いた高精度な電子分光⁽¹¹⁾等々、種々の実験が行われている。これらはいずれも、放射光の特徴を最大限に活用した先進的な実験であるが、本入門講座では最も普及している硬X線を用いた散乱・回折(図1.2)とXAFSを中心に紹介する。その他の放射光技術にご興味がある方は、日本分析化学会機関紙「ぶんせき」の2015年発行の各号に専門家による入門記事が掲載されているので、そちらをご覧ください⁽¹²⁾。

“放射光実験は難しそうで手が出ない”と感じておられる方も多いと思うが、初めて実験される方でも所望のデータが得られるように装置整備が行われている。また、“放射光実験を行いたいけどどこから手をつければよいのかわからない”と戸惑っておられる方には、お近くの放射光実験経験者に相談されることをお奨めしたい。身近に経験者がいない方は最初の相談先の検討に本稿をご活用いただければ幸甚である。



図1.1 SPring-8 BL35XU に設置されている高分解能非弾性散乱測定装置の写真。試料(写真の右側・画面から外れた位置にある)から非弾性散乱されたX線は画面を左右に横断している真空パイプを通りパイプの左端で検出される。真空パイプは測定条件に応じて試料位置を中心に水平面内を走査する。非弾性散乱にともなうX線のエネルギー(運動量)変化を精密に測定するため、試料から検出器までは約10mである。

1.2 放射光施設⁽¹³⁾

日本国内には(西から東の順に)佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)、広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)、大型放射光施設SPring-8、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 ニューズバル放射光施設(NewSUBARU)、立命館大学総合科学技術研究機構SRセンター(以下立命館大学SRセンターと略記)、あいちシンクロトロン光センター(Aichi SR)、自然科学研究機構分子化学研究所 極端紫外光研究施設(UVSOR)、高エネルギー

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター；産業利用推進室長(〒679-5498 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) Synchrotron Radiation as Analytical Tools for Industrial Materials～Synchrotron Radiation and Synchrotron Facilities～; Ichiro Hirose (Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Sayo-gun, Hyogo)
Keywords: synchrotron radiation, brilliance, synchrotron facilities, hard X-ray, industrial materials
2018年3月30日受理[doi:10.2320/materia.58.391]



図1.2 SPring-8 BL19B2に設置されている回折装置. 散乱X線パターンは弧状に配置された1次元半導体検出器で測定される. 試料交換, 試料位置調整, 散乱パターン計測の一連の測定作業が連続的に全自動で行われる.

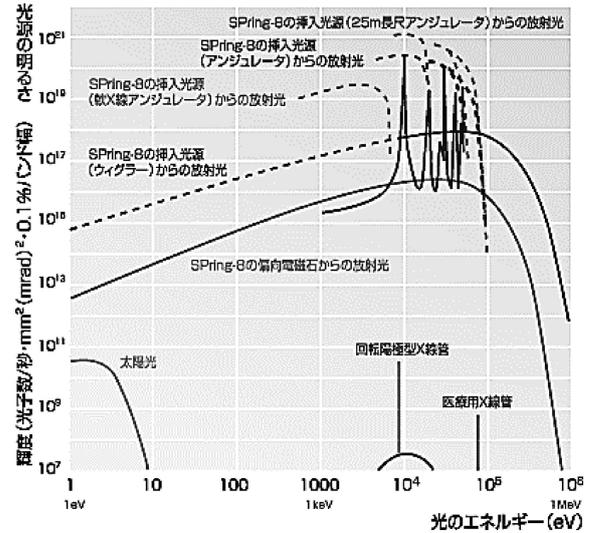


図1.3 SPring-8の輝度スペクトル⁽¹⁵⁾.

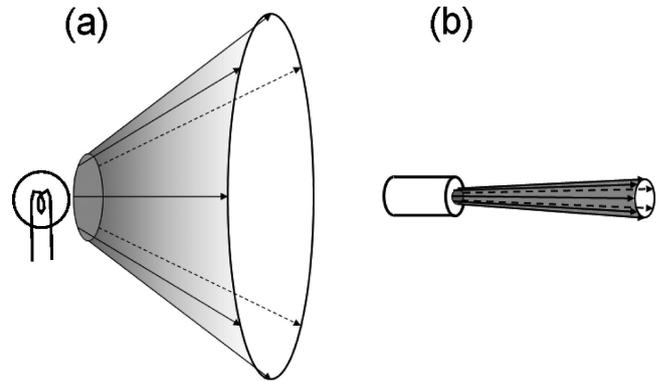


図1.4 (a)輝度が低い光源と(b)輝度が高い光源.

一加速器研究機構 物質科学研究所 放射光科学研究施設 (PF)の8施設が稼働している. 以上の施設のうち硬X線を用いた放射光実験が定期的に行われている施設は, SAGA-LS, SPring-8, 立命館大学SRセンター, AichiSR, PFの5か所である.

放射光は, 高速(高運動エネルギー)で進行する荷電粒子(通常は電子, もしくは陽電子)を磁場で曲げる際に発生するX線から赤外線までの幅広いエネルギー帯域の電磁波(シンクロトロン光)で⁽¹⁴⁾ある. 多くの実験室系X線装置はターゲット元素の特性X線を利用しているため, 使用するX線のエネルギー(波長)が固定されているが, 放射光では実験に適したエネルギーを有するX線を任意に選択することができる. 更に, 荷電粒子の運動エネルギーや磁場の強さに応じて放射光のスペクトルが変化するため, 施設ごとに特徴が異なる光源を利用することができる.

X線エネルギー選択の自由度に加えて高輝度な光源であることも放射光X線の特徴である. 図1.3に示すようにSPring-8のX線の輝度は実験室装置の回転対陰極光源よりも5桁以上高い⁽¹⁵⁾. 放射光の特徴を表すパラメーターである“輝度(brilliance)”は一定のエネルギー幅(0.1%幅, 10 keVでの幅は10 eV)において, 光源単位面積(1/mm²)から発生する放射光のうち, 一定の立体角範囲内(1/rad²)に収まる光子数で定義されるため, 輝度が高いことがそのままX線強度が高いことを意味するとは限らない. 全光子数が同じ場合, 図1.4(a)のように発光部, 発散角が大きい光源(可視光ではハロゲンランプなど)よりも(b)のように発光部, 発散

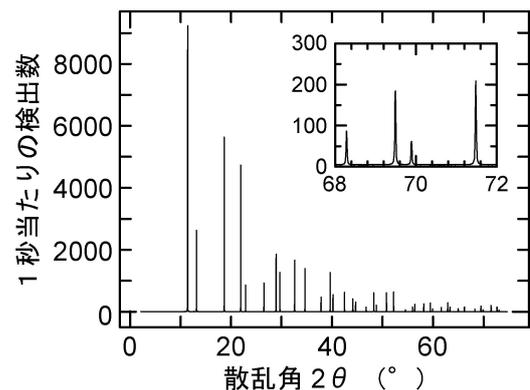


図1.5 BL19B2に設置された回折装置(図1.1)で測定したCeO₂の回折パターン. 挿入図は高角度域の拡大図.

角が小さい光源(レーザーポインタなど)が高輝度な光源となる.

図1.5はSPring-8のBL19B2で測定したCeO₂の回折プロファイルである. この測定は直径0.1 mmのガラスキャピ

ラリに封入した0.1 mgの試料に20 keVのX線を照射して行った。約120秒の積算でCu K α 光源のX線回折装置では測定できない高波数域まで明瞭に分離した回折ピークが観測されている。(散乱角を 2θ , X線のエネルギーをE(keV単位)とした場合、波数は $2\pi E \sin\theta / 1.23986$ (nm $^{-1}$)である。Cu K α 光源は約8 keVであるため、20 keVでの散乱角が47.2°を越える領域は測定することができない。)このように輝度が高い光源は微量もしくは微小な試料に適した光源と言える。

しかし、輝度の高い光源が全ての測定に適した光源とは限らない。図1.6はSPring-8のBL46XUにおいて測定したSi基板上のポリイミドフィルム(PMDA-ODA, 全膜厚約100 nm)表面近傍の002回折プロファイルである。測定開始7.6時間後の回折ピーク(●)は、測定開始直後(○)の2/3程度にまで低下し、連続的なX線照射により試料表面付近の構造が変化していることがわかる。こように、高輝度光源を用いた場合は測定のためのX線照射が試料を変性させてしまう場合があるので、測定の目的や試料の性質に応じた“最適な放射光施設”の選択が大変重要となる。

しかし、最適な放射光施設を選択することは案外と難しい。施設選択において検討する項目は、上記の1) 輝度、に加えて2) 光源の安定性、3) 設置されている測定機器の種類や仕様、4) 試料環境制御のための周辺機器の仕様、5) 試料調製もしくは試料搬送のための装置や設備、6) 施設の所在地、7) 実験提案受付の頻度、8) 施設の運転期間、9) 利用料金 等々多岐にわたり、実験の目的によって優先順位が異なる。例えば、急速な試料温度変化に対する時分割応答の観測では1)から4)の検討が必須であるが、複数の施設で実施可能な測定を一刻も早く行いたい場合は5)や6), 7), 8)のような利用制度が優先されるであろう。技術的事項の紹介は本入門講座の第2, 3回で行うこととして、硬X線を用いた実験を行っている5施設の利用制度概要を紹介する。

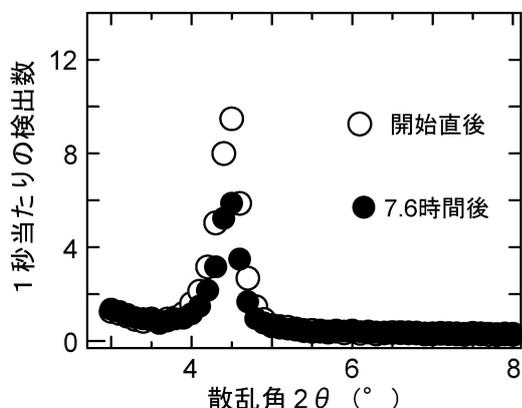


図1.6 SPring-8 BL46XUで測定したSi基板上ポリイミドフィルムの002回折プロファイル。X線エネルギーは10 keVとし、入射X線及び散乱X線の試料面に対する角度は0.120°に設定した。

1・3 硬X線域の放射光施設の利用制度

1・3・1 各施設共通事項

実験は放射線管理区域で実施するため、実験者が所属する機関から教育・訓練の受講や健康診断の受診が法令で義務付けられている放射線業務従事者として認定されていることが必須である。放射線業務従事者の認定や教育・訓練についてわからない場合は、各放射光施設にお問合せいただきたい。

1・3・2 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)

問い合わせ <http://www.saga-ls.jp/?page=9>
riyou@saga-ls.jp

佐賀県鳥栖市に立地し、放射光の産業利用を目指した応用研究により新しい産業の創造や地域産業の高度化に生かすことを目的とした施設で、6本の県有ビームライン(硬X線域は4本)を火曜日から金曜日に10時から21時の1日単位で利用することができる。利用の募集は年3期ごとに各期の利用開始日の3ヶ月程度前からホームページを通じて告知され、利用希望の前々月15日が締切である。利用情報公開が必要なトライアル利用、公共等利用、探索先導利用、先端創成利用、公開が不要な一般利用の5つの利用区分があるが、所属機関と利用目的に応じて利用料金や審査方法が異なるので詳しくは<http://www.saga-ls.jp/?page=56>で知ることができる。

1・3・3 SPring-8

問い合わせ https://user.spring8.or.jp/?page_id=120
sp8jasri@spring8.or.jp

兵庫県西部にある国内最大の放射光施設で共用ビームライン26本のうち23本で硬X線を用いた様々な実験が可能である。多様な課題種が設定され利用制度はやや複雑であるが、主な課題種は1) 有償で成果公開の義務がない成果専有課題、2) 論文誌掲載等による成果公開が必要な無償成果非専有課題、3) 競争的資金を獲得した研究を行う有償の成果公開優先利用課題である。このうち、成果非専有課題は実験計画の審査が課せられる。年2回の利用期ごとに募集が行われるが一部のビームラインでは年6回の募集を行っている。利用期には8時間を単位として24時間連続で実験が行われるが、一部のビームラインでは施設職員が実験者に代わって2時間単位で測定を行う測定代行課題(成果専有課題)も随時受付している。利用制度の詳細な説明は<https://user.spring8.or.jp/>に掲載されている。

1・3・4 立命館大学SRセンター

問い合わせ <http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/guide.html>
sr1@st.ritsumei.ac.jp

立命館大学の草津キャンパスにある軟X線域の実験を主な対象とした施設で同大学の研究・教育活動に利用されると

ともに、学外ユーザーの利用も活発に行われている⁽¹⁶⁾。硬 X 線域では 2 本のビームラインが XAFS 測定に対応し、4.5 時間を 1 単位とし、1 日 2 単位、月曜から金曜に実験が行われている。成果公開型の利用の他に、利用者と同施設が個別に契約して行う研究委託や共同研究、職員が測定を行う委託分析、利用者が測定を行うスポット利用の制度があり、これらは利用成果公開の義務がない。利用料金等の詳細は冒頭の web ページに記載されている。

1・3・5 あいちシンクロトロン光センター(Aichi SR)

問い合わせ <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/about/coordinator.html>

aichisr@astf.or.jp

愛知県瀬戸市にある国内で最も新しい放射光施設で産業利用が主たる目的である。日中 8 時間(4 時間単位 2 回)週 4 日の利用が可能で、硬 X 線実験に対応したビームラインが 7 本設置されている。利用は原則有料で一般利用、中小企業利用、公共等利用、トライアル利用の 4 つの区分がある。公共等利用のみ成果公開が必要で定期利用申込は年 6 回、長期利用申込は年 2 回受け付けている。申込先着順にビームタイムが配分されるが、実験者の所属機関や利用区分に応じて利用料金が異なっている。その他、施設職員が実験者に代わって測定を行う測定代行も実施している。利用制度の詳細は <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/about/> より知ることができる。

1・3・6 高エネルギー加速器研究機構 物質科学研究所 放射光科学研究施設(PF)

問い合わせ 共同利用係 kyodo1@mail.kek.jp

産業利用 共用促進リエゾン pfkyoyo@pfiqst.kek.jp

1983年に茨城県つくば市で稼働を開始した歴史ある放射光施設で硬 X 線を利用した種々の実験が 20 を超える実験ステーションで行われている(利用期は 24 時間連続運転)。大学共同利用機関であるため主として大学や公的研究機関の研究者(科研費申請資格を有する民間企業の研究者も含む)を対象とした共同利用実験が行われている。共同利用実験は複数の申請区分が設定され、年 2 回募集される G 型、S2 型、T

型と随時申請を受け付ける U 型、P 型、S1 型がある。いずれの区分も審査を経て採択された課題は無償で実験ができる。その他、民間企業の研究者の利用を念頭においた施設利用や共同研究、競争的資金を獲得した研究を遂行するための優先施設利用などの有償利用の制度も設けられている。これらの利用制度の詳細は <https://www2.kek.jp/imss/pf/use/program/> をご覧いただきたい。

1・3・7 研修等

以上の放射光施設では施設や学会等が主催して、利用経験が少ない方への研修や教育を目的とした測定実習や講習会を開催している。測定実習は特に有用で参加を強くお奨めしたいが、不定期に開催されることが多いため受講されたい方は各施設のホームページを定期的にご確認いただきたい。

文 献

- (1) http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/facilities/bl/map/
- (2) <http://www.saga-ls.jp/?page=11>
- (3) http://www.hsrc.hiroshima-u.ac.jp/storagering_beamlines/beamlines.html
- (4) <http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/facility/>
- (5) <http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/beamline.html>
- (6) <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/gaiyou/>
- (7) https://www.uvsor.ims.ac.jp/about/beamlines_list.html
- (8) <http://www2.kek.jp/imss/pf/apparatus/bl/>
- (9) S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, M. Mizumaki, N. Kawamura, T. Uruga, H. Sugawara, J. Yamaura, A. Ochiai, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa and H. Sato: Phys. Rev. B, **86**(2012), 195115.
- (10) N. Kawamura, S. Tsutsui, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, H. Sugawara and H. Sato: J. Phys. Conf. Ser., **190**(2009), 012020.
- (11) T. Wakita, *et al.*: Phys. Rev. B, **95**(2017), 085109.
- (12) <http://www.jsac.or.jp/bunseki/bunmokuji.html>
- (13) 後藤俊治: ぶんせき, 2015年1号, (2015), 2-7.
- (14) 廣沢一郎: ぶんせき, 2015年10号, (2015), 416-421.
- (15) http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sr/sp8_features/
- (16) M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and T. Ohta: J. Mat. Chem. A, **4**(2016), 9293-9302.