

# 最先端放射光ナノ計測・解析共用拠点

## (日本原子力研究開発機構)

米田安宏<sup>\*1</sup> 吉越章隆<sup>\*1</sup> 竹田幸治<sup>\*1</sup> 塩飽秀啓<sup>\*2</sup>  
 松村大樹<sup>\*1</sup> 菖蒲敬久<sup>\*1</sup> 田村和久<sup>\*2</sup>

### 1. はじめに

原子力機構は大型放射光施設 SPring-8 に 2 本の専用ビームラインを持ち、6 つの外部共用装置がそれぞれのビームラインに備わっている。原子力機構の装置の特徴は、軟 X 線領域から硬 X 線領域まで広いエネルギーをカバーした分光装置によって元素を選択した上で化学結合状態や磁性を知ることができる。また、汎用性の高い  $\kappa$  型回折計や応力・イメージング測定装置によって結晶構造解析や X 線 CT (computed tomography) を行うことができる。それぞれの装置の特徴とどのようなデータが得られるかを順に紹介する。なお、装置の外観等については JAEA&QST 微細構造解析プラットフォームのホームページ (<http://www.kansai.qst.go.jp/nano/>) も合わせて参照していただきたい。

### 2. 外部共用装置とその利用例

#### (1) 表面化学実験ステーション

ナノテクノロジーの研究開発において、固体の表面・界面で起きる化学反応の観察や分析は、例えば、ナノ電子デバイスの薄膜作成プロセス、触媒反応、材料の防食処理など応用上重要であり、物理化学や新物質探索という基礎科学の研究対象としても興味深い。表面・界面の化学反応の理解や制御には、表面や界面にフォーカスして存在する特定原子に由来する電子状態や化学状態の情報を選択的に抽出することが必須となる。このような目的を達成するために、原子力機構では SPring-8 の軟 X 線ビームラインに表面・界面の化学反応分析専用の装置(表面化学実験ステーション)を整備し、所内

外の研究に利用されている。

表面化学実験ステーションは、(i)反応ガス中および加熱(1150°C)中の表面反応を観察するための反応分析室、(ii)アルゴンイオンスパッターと1150°C程度までの真空アニールおよび低エネルギー電子回折(LEED)を備えたクリーニング室、(iii)走査型プローブ顕微鏡(STM/AFM)室および(iv)試料を大気から真空中に導入するためのロードロック室で構成された複合表面分析装置である。不純物の影響を排除するために、ロードロック室を除く各真空槽は $2 \times 10^{-8}$  Pa 以下の超高真空を維持している。各真空槽はゲートバルブを介して接続され、試料は大気に曝されることなく各真空槽間を往来できる。

本装置の主な分析方法は、挿入光源で得られる高輝度軟 X 線<sup>(1)</sup>を励起光とする光電子分光である。光電子のエネルギー分析器は、オミクロン社製 EA-125(5 個のチャンネルトロン)である。高エネルギー分解能かつエネルギー可変性(400~2000 eV)を利用することで、表面敏感な精密化学分析が可能である。ここで、軟 X 線領域では光イオン化断面積が高エネルギー X 線より大きいので、検出感度(スループット)に優位である。従って、元素の同定に加えて、リアルタイム光電子分光による表面の吸着量、化学状態および電子状態の時間変化を捉えることができる。

表面化学反応の放射光リアルタイム光電子分光を実現するために、差動排気システムを放射光ビームラインに配置し、 $10^{-3}$  Pa 程度までのガス導入中の表面観察を可能としている。可変リークバルブによるガス導入に加えて、ノズル分子ビーム装置が接続されている。加熱ノズル(最高 1400 K)によって、最大 2.3 eV 程度の並進エネルギーを持つ酸素分子ビームの照射が可能である。放射光の持つビーム特性によ

\* 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構; 1) 研究主幹 2) 研究副主幹(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) Synchrotron Radiation-Based Techniques Available at JAEA Advanced Characterization Nanotechnology Platform (Japan Atomic Energy Agency); Yasuhiro Yoneda, Akitaka Yoshigoe, Yukiharu Takeda, Hideaki Shiwaku, Daiju Matsumura, Takahisa Shobu and Kazuhisa Tamura (Materials Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Sayo-gun, Hyogo)  
 Keywords: synchrotron radiation, XPS (x-ray spectroscopy), MCD (magnetic circular dichroism), (XAFS (x-ray absorption fine structure), x-ray diffraction

2019年7月30日受理[doi:10.2320/materia.58.763]

て、分子ビーム照射位置のピンポイント観察を可能としている。反応性気体分子に関しては、これまで  $O_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$  などの酸化剤,  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCOOH$  などの有機分子や  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  などの利用実績がある。毒性や爆発性などを有する気体でも He などによって一定レベルに希釈すれば利用できる。これまで, Si, Ge, SiC, GaN などの半導体, Cu, Ti, Ni や Cu 合金, Ni 合金などの金属, カーボン材料(グラフェン, CNT, ダイヤモンド), ナノ粒子など, 電子デバイス, 触媒, 腐食・防食, ナノバイオなど, 対象と組み合わせはバラエティーに富み, 反応メカニズム(キネティクス, ダイナミクス)の解明や並進エネルギー誘起表面物質相探索といったユニークな研究が展開されている。

ナノテクノロジー解析プラットフォームの支援例としてダイヤモンド(111)表面のグラフェン化の観察を紹介する<sup>(2)</sup>。グラフェンは次世代エレクトロニクスの有力材料であり, 絶縁体表面への直接形成としてグラフェン/ダイヤモンドが注目されている。ダイヤモンドは室温では絶縁体であるため光電子分光で致命的な帯電が起きるが, 熱処理中は伝導電子が熱励起されるので回避できる。この点を活かして, 高温環境中のリアルタイム光電子分光観察から熱処理グラフェン形成を明らかにした(図1)。SiC よりも低温形成できることを証明するとともに, ワイドギャップ材料分析への光電子分光利用の可能性を示した。

さて, ユーザー支援で特に重視していることは, 希望の実験と装置のマッチングである。大学等での事前実験を如何に実現(再現)できるかが, 放射光の魅力を知る必須条件と信じている。また, 試料を作成しながら分析する“その場”観察実験では, 装置特性を十分理解した上でオペレーションすることが要求されるので, 維持管理と同様にこの点を意識してサポートしている。また, 新規テーマを研究開発シーズと捉え, トライアル測定などを通して最先端の課題に対応できる環境を整備している。これらの取り組みによって表面化学実験ステーションは, 高い稼働率, 実施満足度および継続的な利用と成果発信が実現している。

## (2) 軟 X 線磁気円二色性測定装置

X 線磁気円二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD)は, 円偏光 X 線による内殻吸収を活用した元素および電子軌道選択的な磁気プローブである。無偏光 X 線による吸収とは異なり, 試料の磁化方向と平行に入射する円偏光 X 線による吸収強度はスピン電子状態に依存する。よって, 内殻準位からの遷移先である伝導帯においてアップスピンとダウンスピンの状態密度に偏りがあれば左・右円偏光 X 線での吸収強度が異なる。この左・右円偏光 X 線における吸収強度差が XMCD である。特に軟 X 線領域での XMCD 実験では, 遷移金属の 2p-3d( $L_{2,3}$ )吸収端, 希土類の 3d-4f( $M_{4,5}$ )吸収端, アクチノイドの 4d-5f( $N_{4,5}$ )吸収端などを用いることで, 磁性を担う d 電子, f 電子の磁性状態を直接的に調べることができる。また, XMCD スペクトルに総和則を適用することで, スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して定量評価ができることも XMCD 実験の特筆すべき特長であろう。以上をまとめると, XMCD 実験から得られる情報は次のとおりである。吸収(XAS)スペクトルや XMCD スペクトルの形状からターゲット元素の電子状態(価数や結晶場など)の情報が得られる。XMCD 信号の強度や符号からはターゲット元素が有している磁気モーメントの大きさとその向きの情報が得られる。

SPring-8 原子力機構専用ビームラインに設置されている XMCD 装置の写真と概略図を図2に示す。写真の白矢印は放射光 X 線の照射方向および測定試料を大気から超高真空に保たれている超伝導磁石中心(測定位置)まで導入する経路を示している。専用試料ホルダーに取り付けた試料を真空槽に導入するための試料バンクには, 容易に開閉可能なアクセスドアが設けてあり大気開放および真空引きが迅速にできるようになっている。試料の位置調整は電動の装置架台を用いて調整する。測定開始前に試料の清浄表面を得る必要がある場合は試料準備槽において, スパッタ, アニール, ヘキ開などの処理を行うことができる。加えて, ユーザー持ち込みの

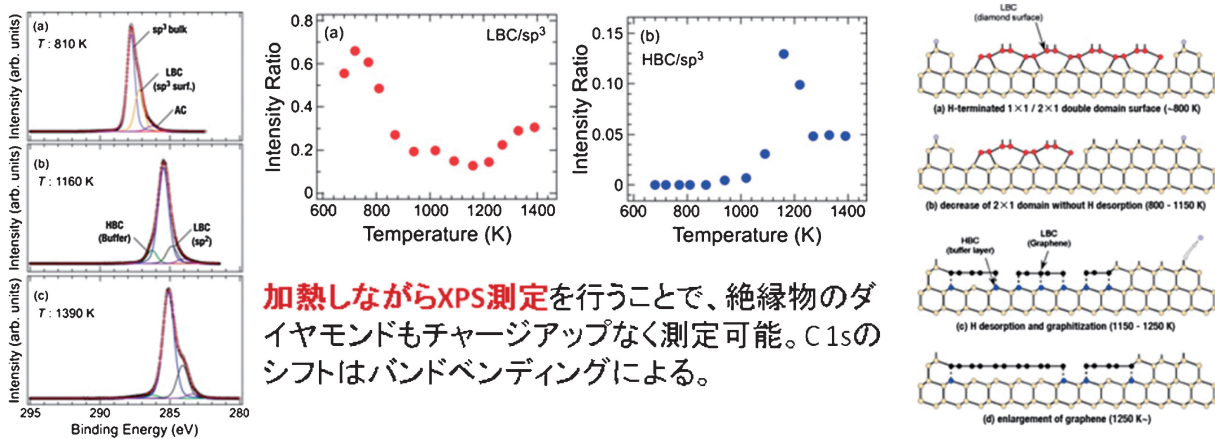


図1 ダイヤモンドの高温加熱中の軟 X 線放射光リアルタイム光電子分光スペクトルとグラフェン由来の成分の温度依存性およびダイヤモンド表面のグラフェン化の反応モデル<sup>(2)</sup>。(オンラインカラー)

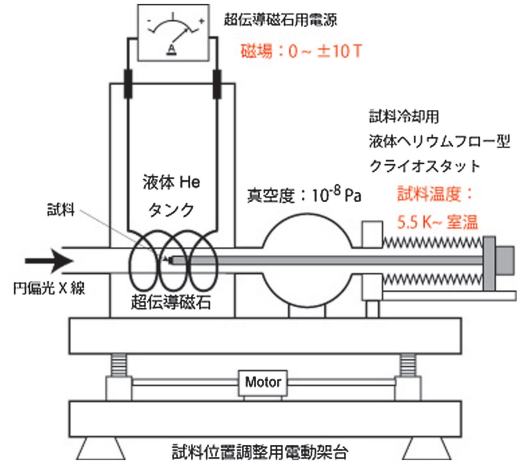
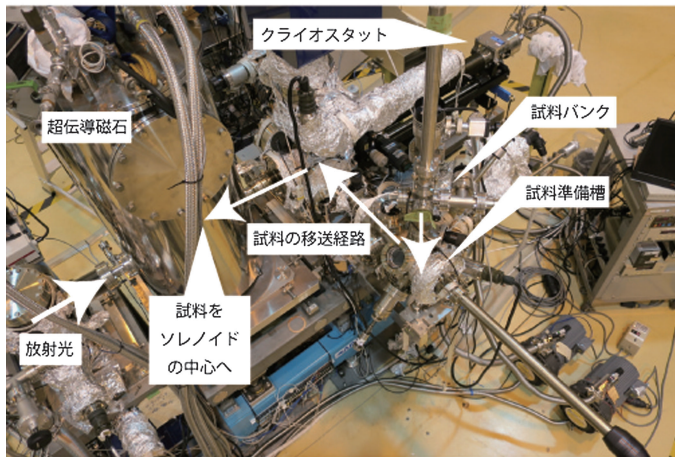


図2 原子力機構専用ビームライン(BL23SU)に設置されている XMCD 測定装置の写真と概略図。(オンラインカラー)

装置も組み込むことができるポートがある。いずれの試料処理においても装置担当者との事前の打ち合わせが必要となる。超伝導磁石の最大印可磁場は $\pm 10$ テスラで、試料温度は室温から 5.5 K の範囲で可変である。XAS の測定は、試料の光電流を測定する Total Electron Yield を採用している。この XMCD 実験装置で XMCD スペクトルを得る方法は二つある<sup>(1)</sup>。ひとつは on-the-fly モードで、もうひとつは 1-Hz 円偏光スイッチングモードである。on-the-fly モードでは、光エネルギー走査速度 40 eV/min 程度で XAS スペクトルが測定できる。一本目の XAS スペクトルを取得したのちに円偏光を切り替えて、二本目の XAS スペクトルを取得して、それらの差分をとることで XMCD スペクトルを得る。一方、1-Hz 円偏光スイッチングモードでは、1 Hz 周期で左・右円偏光を切り替えることで各光エネルギーにおいて XMCD 信号を取得し、逐次的に光エネルギーを走査して XMCD スペクトルを測定する。前者は後者に比べて、高速な XMCD スペクトルの取得が可能である。一方、後者の方が高い XMCD 検出精度が得られる。これらモードには一長一短があり実験内容により効果的に使い分けるとよい。

図 3 に Fe の XMCD 測定例を示す。図 3(a) は Fe  $L_{2,3}$  吸収端における XAS スペクトルで図 3(b) は XMCD スペクトルである。図 3(c) は Fe  $L_3$  吸収端の光エネルギーを固定(図 3(b) 矢印)し、1 Hz 円偏光スイッチングモードにより XMCD 強度の磁場依存性を測定した結果である。XMCD スペクトル形状が磁場や温度によって変化せず、強度のみが変化する場合、XMCD 強度は磁気モーメントの大きさに比例するので、Fe 3d 電子のもつ磁気モーメントの磁場依存性、すなわち元素・電子軌道選択的磁化曲線とみなすことができる。同様の方法で磁化の温度依存性を測定することも可能である。

実際の利用例として、トポロジカル絶縁体(Sb, Bi) $_2$ Te $_3$  に Cr をドーブした物質群における XMCD 研究を紹介する<sup>(3)</sup>。この研究では、すべての構成元素に対して XMCD を行うことで、それぞれの元素における磁化の有無、そして磁

気モーメントがどのように揃っているのかを明らかにした。強磁性転移温度以下において Cr 3d, Sb 5p そして Te 5p には磁気モーメントが存在するが、Bi 6p には存在しないことが分かり、さらに Cr 3d と Sb 5p の磁気モーメントは平行に向くが、Te 5p のそれは反平行に向くことが明らかになった。これら実験結果と理論計算を組み合わせることで、この物質における強磁性は p-d 相互作用により発現していることを明瞭に示した。この成果は軟 X 線による XMCD 実験の特長を活かした好例と言える。

### (3) XAFS 測定装置

放射光を用いた X 線吸収分光(X 線吸収微細構造, X-ray absorption fine structure, XAFS)測定では、低エネルギーから高エネルギーまで広いエネルギー範囲を持ち、入射光強度変化が小さい偏向電磁石ビームラインが通常利用されている。それに対し原子力機構では、偏向電磁石ビームラインよりも 2 桁～3 桁輝度の高いアンジュレータビームラインを利用する高輝度放射光 XAFS 測定装置を構築し、原子力に係る研究に応用している。

アンジュレータ放射光は、エネルギーに対して鋸刃状に強度が変化する特徴を持つため、輝度の高い奇数次光を使うことが多い。エネルギーに合わせてアンジュレータの磁石列間距離を連続的に変えることができれば、輝度が高い状態を保ったまま XAFS 測定が可能となる。しかし、QuickScanXAFS 測定のように短時間に分光器とアンジュレータを同期させて駆動することが難しいため、本装置では偶数次光を使用して QuickScanXAFS 測定を行っている。偶数次光は奇数次光より 1 桁程度輝度が低くなるが、それでも偏向電磁石光と比較すると 2 桁～2.5 桁も輝度が高いため、低濃度試料の測定も可能である。

アンジュレータ放射光による QuickScanXAFS 測定の例を図 4 に示す。およそ 1.5 keV という EXAFS 測定範囲では、偏向電磁石放射光と同様に強度変化の小さい入射光が得られるため、2 分間程度でも測定できる。

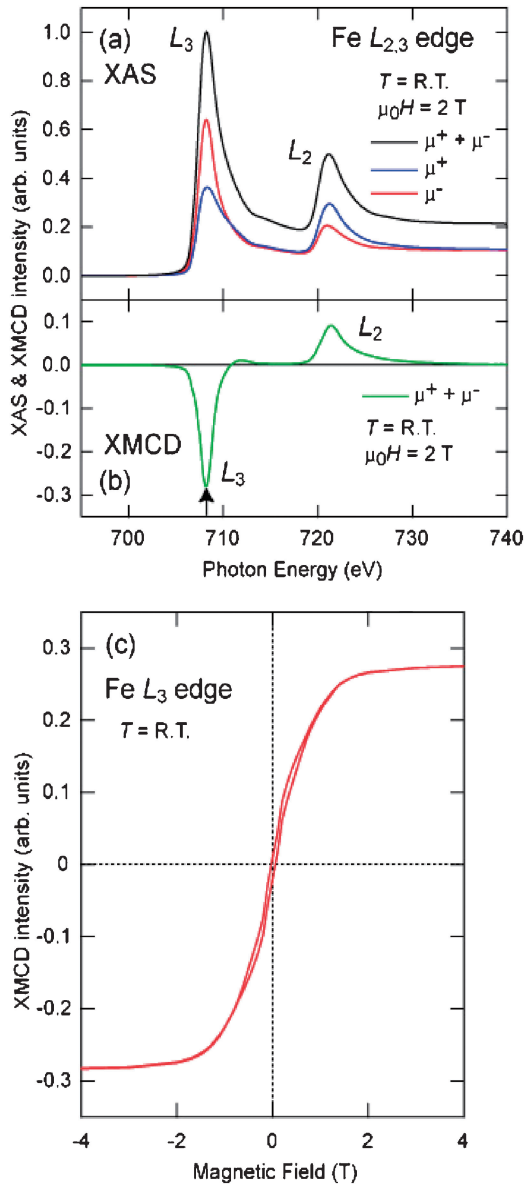


図3 Fe  $L_{2,3}$  吸収端における XMCD 実験(測定温度: 室温, 印可磁場: 2 T)の例. (a) 内殻吸収スペクトル(XAS).  $\mu^+$ ( $\mu^-$ )は磁場の向きと光のヘリシティが平行(反平行)を示している.  $\mu^+\mu^-$ は無偏光による XAS スペクトルとみなせる. (b) XMCD スペクトル. 定義によっては差分の向きが逆の場合もある. (c) Fe  $L_3$  吸収端((b)の矢印)における XMCD 強度の磁場依存性. (オンラインカラー)

本実験装置で使用する分光器には「マルチ結晶交換システム」採用している. 回折面(111)と(311)を持つ二組のシリコン単結晶を並べて配置し, 液体窒素温度かつ高真空下にて, 1軸(X 軸)の並進により, いつでも何度でも簡単に結晶を交換することができる. (111)面では 5~30 keV, (311)面では 10~70 keV まで, 必要とするエネルギー分解能と入射強度を自由に選択することができる. また, 30 keV 以下の X 線を集光と高次光カットのために, X 線ミラーを挿入

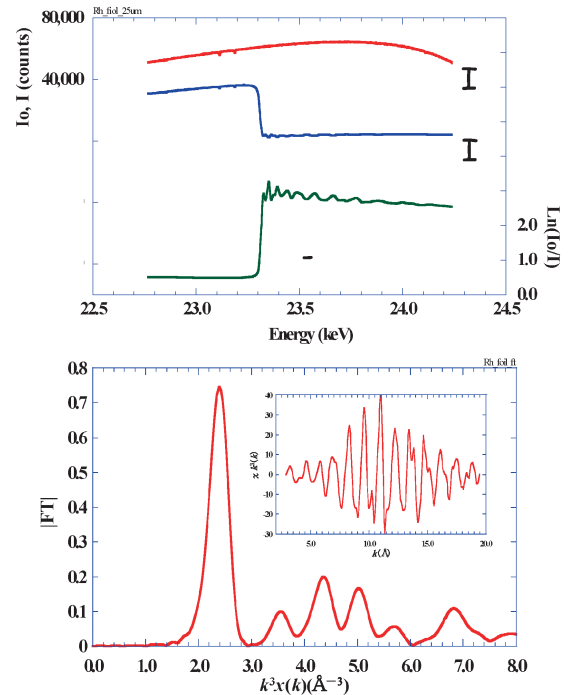


図4 ロジウム箔の XAFS 測定例. (オンラインカラー)

ることも可能である.

XAFS 測定のために, 透過法ではイオンチェンバーを使用し, 充填ガスとして窒素ガス, 窒素+アルゴン(50%)ガス, アルゴンガスを利用できる. 蛍光法では 19 素子半導体検出器を利用できる. RI・アクチノイドを含む試料測定のために, RI 試料専用チェンバーを用意しており, これまでにウラン・トリウムを含む多くの溶媒抽出錯体の構造解析を行ってきた. 既に溶液では濃度 0.1 mmol 試料も, 透過法にて測定可能となっている. 今後は, KB ミラーの導入を予定しており, さらに極微量・微小試料測定を目指している.

高輝度放射光 XAFS 測定装置は, これまで他のビームラインに設置していたが, RI・アクチノイド試料測定を実施するために, SPring-8 の RI 実験棟へ移設した. 一昨年には世界で初めてアインスタイニウムの水和構造の測定に成功した. 今後も, 放射性廃棄物を対象とする分離法や分離技術の開発研究, 次世代再処理ガラス固化技術開発研究, 希少金属の分離回収研究, 金属錯体の構造解析, 地層処分システムの安全性評価に係る研究開発に貢献することを目的としている(4)(5).

#### (4) エネルギー分散型 XAFS 装置

XAFS 法は内殻電子の遷移を利用するが故に, 元素選択性がある. また, 光電子の周辺原子との散乱による干渉効果が微細構造に表れるため局所構造に敏感である. 入射・検出プローブ共に X 線であることから「その場」観察や「オペランド」測定への適用が比較的容易であること, 限界検出感度が数 ppm 程度と比較的感度が高いなどの特徴も併せ持っている.

原子力機構の提供している XAFS 測定装置においては,

通常の XAFS 測定装置と共に、分散型の XAFS 測定装置が設置されている。分散型 XAFS 測定装置は物理的に動く機構が無いという特徴により、通常型 XAFS 測定よりも高い時間分解能や高い相対精度が期待できる。分散型 XAFS 測定の欠点としては、異なるエネルギーの X 線が異なる光路を通ることによって試料ムラがスペクトルの歪として乗りやすいこと、入射光強度との同時測定が困難であるが故に光の変調がスペクトルの質を劣化させやすいということが挙げられる。

XAFS 測定は SPring-8 の多くのビームラインで利用可能であるが、特に原子力機構においては、分散型 XAFS 測定による化学反応の「その場」観察に重点を置いて研究を実施しており、「その場」観察用の各種雰囲気制御装置が備え付けられている。固体/気体反応系においては、可燃性・毒性ガス利用のためのシリンダーキャビネット(水素、炭化水素、一酸化炭素、一酸化窒素等使用可能)、マスフローコントローラ(0-100 cc/min)、遠隔バルブ制御装置(XAFS 測定装置と連動可能)、フロー型およびバッチ型試料セル(最大温度 700°C、最大圧力 10気圧)、四重極型質量分析計、などが利用できる<sup>(6)</sup>。燃料電池などの電極触媒観察のためのポテンショスタットや液体循環装置、液相反応観察のための遠隔溶液導入装置等も常時使用可能である。また、パルスレーザーと連動しての観測も利用例がある。

測定例として、燃料電池電極触媒としての Pt 金属微粒子に対して、電位を走査させながら XAFS 測定を行い、各電位における Pt 金属の酸化・還元挙動を解明した例を記す<sup>(7)</sup>。燃料電池の電極触媒には主に Pt が利用されているが、貴金属である Pt の利用量を削減するために、反応中の Pt の構造変化を詳細に把握することが求められている。電極の評価には電位を走査しながら電流の変化を観測するサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)がよく用いられているが、電流応答は触媒反応、触媒表面への吸着脱離、触媒自身の酸化還元等が混ざり合ったものであり、触媒自身が電位を変化させた際にどう構造変化を起こしているかを理解することは CV のみからは困難である。原子力機構では、CV 法と分散型光学系を用いた時分割 XAFS 測定とを同時測定する CV-XAFS 法を開発して、その問題解決に取り組んだ。図 5 は、Pt/C 電極触媒に対し、1M KOH 水溶液を循環させながら CV-XAFS 測定を行い、その結果を示したものである。このように新たな「その場」観察手法である CV-XAFS 法を適用することで、電極触媒の反応時における触媒構造を決定することができた。

### (5) $\kappa$ 型 X 線回折計

$\kappa$  型 X 線回折計は高エネルギー X 線回折実験と表面 X 線回折実験を行っている。

大型の  $2\theta$  アームを有する  $\kappa$  型回折計は短波長の X 線( $\lambda \sim 0.2 \text{ \AA}$  (0.02 nm))を用いても精度良く回折ピークをスキャンすることができるため、粉末 X 線回折が可能である。実験室系の X 線源(Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$  (0.15 nm))では乳鉢です

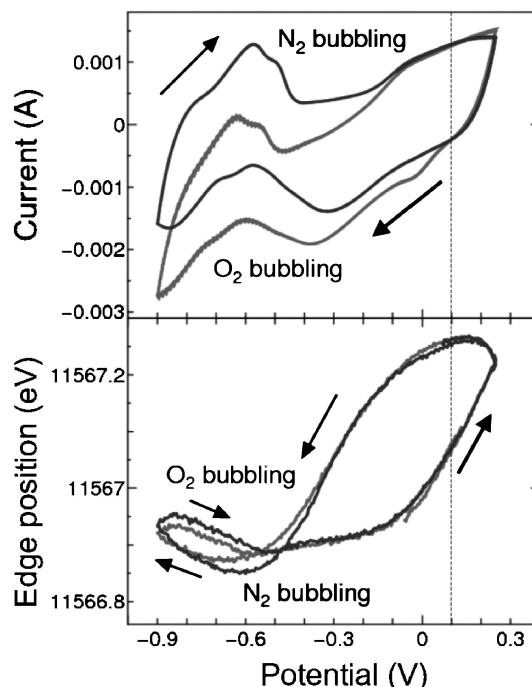


図 5 Pt/C 電極触媒に対する CV-XAFS 測定結果。

りつぶした程度の粒径( $\sim 2 \mu\text{m}$ )を透過することができずに、粒子の薄皮部分だけを評価することになる。高エネルギー X 線回折を用いると粒子全体を調べることができるため、実験室系では抽出できないような不純物も同定することができる。

高エネルギー X 線回折のもう一つの使い道は 2 体相関分布関数(pair distribution function, PDF)を使った局所構造解析である。リートベルト解析などの従来型の結晶構造解析は周期的構造を仮定したモデルフィットを行うため、ドメインやグレイン、欠陥や不純物によって生じた変調構造を抽出することができない。PDF 解析では周期性を仮定せずに実験的に得られた局所構造をモデリングするために、平均構造からのズレを抽出することができる。特に、 $\kappa$  型 X 線回折計で得られた回折パターンでは、同一データセットを用いてリートベルト解析と PDF 解析の両方を行うことができるため、平均構造からのズレを可視化することができる。

PDF 解析の利用例としては、ペロブスカイト型酸化物の局所構造解析例を示す。 $\kappa$  型 X 線回折計で精密に測定された PDF 解析のデータは、実空間分解能に優れているだけでなく、 $r \sim 200 \text{ \AA}$  (20 nm)程度までの原子相関を明らかにすることができる。

図 6 はセラミックコンデンサなどの電子部品にも使われている強誘電体のチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )を用いて PDF 解析を行った結果である<sup>(8)</sup>。それぞれの領域においてモデルフィッティングを行った結果、菱面体晶構造のマイクロ構造領域から、ナノコンジット領域を経て、ドメイン構造によるモジュレーションを受けて平均構造である正方晶構造へと変化していく様子が明らかになった。 $\kappa$  型回折計を利用した高エ

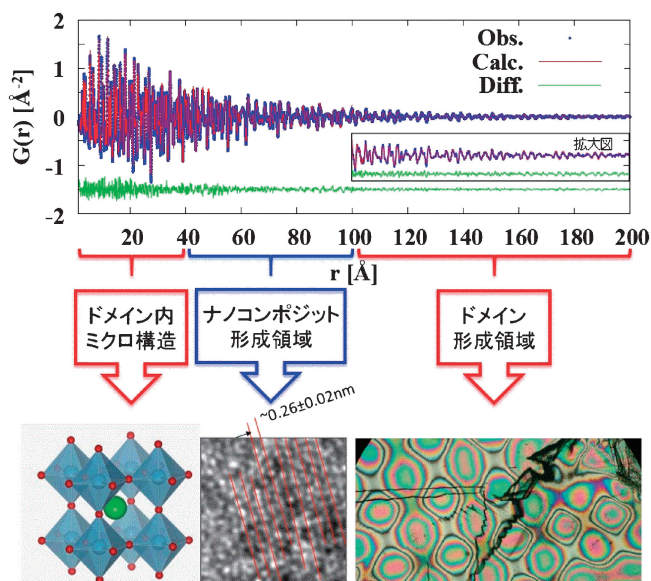


図6 放射光高エネルギーX線回折実験で得られたチタン酸バリウムの2体相関分布関数(PDF)。(オンラインカラー)

エネルギーX線回折実験は、ドメインや欠陥、添加物を含んだ酸化物強誘電体や超伝導体の研究に利用されている。また、周期的構造を仮定しないPDF解析を利用して、並進対称性の欠損した微粒子やアモルファスとの共存相の構造解析に用いられることもある。

また、 $\kappa$ 型X線回折計を利用した表面X線回折実験の支援も行っている。表面X線回折法は、最表面の面内構造、表面近傍の各原子層の組成や層間距離、積層構造などを調べるための手法である。

表面X線回折実験で支援しているテーマは、主として電気化学を扱うものが中心となっており、電極/電解液(質)界面の構造解析が主な支援内容である。今回折計では、上で述べた特徴を生かし、それぞれの実験に適した表面X線回折実験用電気化学セルを自由度高くデザイン可能であり、従って電極/水溶液・有機溶媒・イオン液体・固体電解質と様々な界面の構造解析が可能である。さらに、今回折計の制御ソフト(spec)から直接、電気化学測定装置を制御できるようになっており、電気化学反応を制御しながら、界面・表面の構造がどのように変化していくかを追跡することができる。

実際の利用例として、リチウムイオン電池の正極表面の構造解析について紹介する<sup>(9)</sup>。リチウムイオン電池は、リチウムイオンが電極と電解液の間を移動する反応を利用した電池であり、反応場である電極/電解液界面の構造が電池反応の反応速度に影響を与えると予想される。そこで、SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に正極材料であるLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>の薄膜を成膜し電極として、リチウムイオン電池の充放電反応と電極表面構造の関係性を調べた。電極電位を変化させながら、正極の表面構造とバルク構造の変化を追跡したところ、電池反応では、電極表面にLi層が露出していることが重要であり、ま

さにリチウムイオン電池の性能と電極表面の結晶構造との間には大きな相関があることを明らかにした。

## (6) 応力・イメージング測定装置

本装置では、金属を中心とした構造材料における材料強度それに伴う変形状態を明らかにするために、イメージング法とX線回折法を利用し、ひずみ、応力測定、転位密度が単独、もしくは融合した実験が可能である。本装置では70 keVまでの高エネルギーX線が利用できることから「できるだけ実機に近い大きさの材料」、「実加工中の変化」を中心に研究を行うことが可能である。

基本的には定盤上に様々なステージと2次元検出器を組み合わせることで前述の測定を可能としている。イメージング測定では、画質重視の測定では16ビット、6  $\mu$ mの空間分解能を有する2次元検出器、速度重視の測定では12ビット、2000 Hzの時間分解能を有する2次元検出器を利用することが可能である。一方、X線回折測定では、30 keV以下に対してはPilatus 300 K、それ以上に対してはCCDカメラを利用している。また、最大荷重5 kN、最高温度900°Cまで制御が可能な高温負荷装置を整備しており、前述の検出器らとリンクさせすべてコンピューター制御により動作することが可能である。さらに、材料内部の特定の場所からのX線回折を測定するためのスパイラルスリットの利用が可能である<sup>(10)</sup>。

これらの装置を活用した測定例を紹介する。金属の表面に異なる性質の金属を肉盛りする溶接技術をさらに薄く、どのような材料でも対応可能にするためのレーザーコーティング技術の開発を目指し、レーザー照射中の金属粉の振る舞いを高速イメージング技術により観察した<sup>(11)</sup>。図7は真空容器中のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304基板上的 $\phi$ 0.2 mmチタン球にレーザーを照射したときのチタン球の時間変化を示している。図7(a), (b)はそれぞれ基板の温度を25度、500度に設定している。レーザーはIRレーザーを使用、入熱量 $4 \times 10^4$  W/mm<sup>2</sup>で数秒間チタン球にのみ照射した。その結果、基板の温度が低い場合には金属球が溶けているものの基板に広がらず、基板の温度が高い場合には基板に広がりだしていることがわかる。つまり、金属球が基盤に広がるためには金属球が溶けていることは当然であるが、溶け広がる基板の温度が高いことが重要であることがわかる。この結果は、レーザーコーティングの現象を解明する非常に重要な成果であり、レーザーコーティング膜表面に金属球の状態が残存するのは、膜の温度が低くなっているレーザー照射直下から外れた場所に落下した金属球であり、その理由を解明したこととなる。

高エネルギー放射光X線は材料に対する透過力が高いため、材料内部の観察も可能である。原子炉容器などの溶接構造物の設計・施工では、溶接に伴う強度低下などを的確に防止することが求められる。この強度低下の主要因としては、欠陥の生成や引張り型の残留応力の発生が挙げられている。残留応力形成の主要因の1つが溶接後の温度降下中の温度

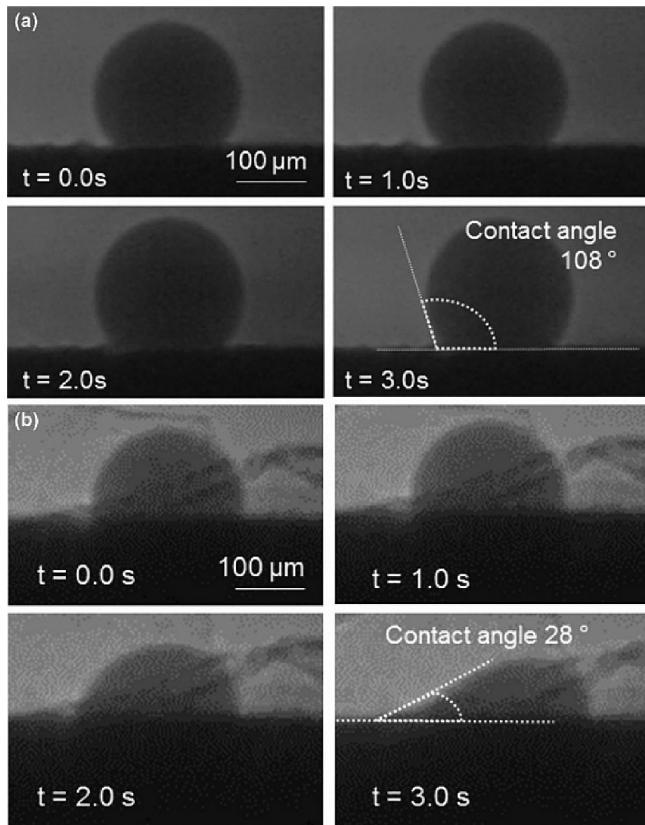


図7 SUS304 基板上的チタン球のレーザー照射下での変化。基板の温度は、(a) 25度、(b) 500度。

分布であることからその温度を推察するために今回のような対流観察から温度を推察することは大変重要である。今後はこの研究成果を応力導出のための数値シミュレーションに活用することで、最適な加工条件の導出に貢献することが期待できる。

### 3. 終わりに

日本原子力研究開発機構の専用ビームラインは RI 実験棟に引き込まれている。今回、紹介した装置の多くを RI 実験棟に集約し、燃料デブリの分析に備えている。また装置の移設に加えて、硬 X 線光電子分光装置 (HAXPES) や走査型 X 線顕微鏡 (STXM) などの立ち上げ作業も行なっており、共用装置のラインナップを今後も充実させていく予定である。

### 文 献

- (1) Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka and H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.*, **19** (2012), 388.
- (2) S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012), 11PF02.
- (3) M. Ye, W. Li, S. Zhu, Y. Takeda, Y. Saitoh, J. Wang, H. Pan, M. Nurmamat, K. Sumida, F. Ji, Z. Liu, H. Yang, Z. Liu, D. Shen, A. Kimura, S. Qiao and X. Xie: *Nature Communications* **6** (2015), 8913.
- (4) 岡本芳浩, 永井崇之, 塩飽秀啓: *放射光*, **31** (2018), 274-280.
- (5) T. Kobayashi, S. Suzuki, H. Shiwaku *et al.*: *Proc. Nucl. Sci. Tech.*, **5** (2018), 74-77.
- (6) D. Matsumura, M. Taniguchi, H. Tanaka and Y. Nishihata: *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017), 7749-7754.
- (7) S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka and J. Mizuki: *J. Electronic Mater.*, **46** (2017), 3634-3638.
- (8) 米田安宏: *日本結晶学会誌*, **54** (2012), 155-158.
- (9) K. Sakamoto, *et al.*: *Chem. Mater.*, **21** (2009), 2632-2640.
- (10) 鈴木賢治, 菖蒲敬久, 城 鮎美, 豊川秀訓: *保全学*, **11** (2012), 99-106.
- (11) Y. Sato, M. Tsukamoto, T. Shobu, Y. Yamashita, S. Yamagata, T. Nishi, R. Higashino, T. Ohkubo, H. Nakano and N. Abe: *Appl. Phys. A*, **124** (2018), 288.