

成 果 集

本成果集は、SPring-8 成果審査委員会において公開技術報告書の認定を受けております。

BL08B2 における空間分解 XAFS 整備現状

Recent Developments of Spatially Resolved XAFS at BL08B2

李 雷¹, 漆原 良昌¹, 野瀬 惣市², 横山 和司¹, 桑本 滋生¹, 竹田 晋吾², 松井 純爾¹
 Lei Li¹, Yoshimasa Urushibara¹, Souici Nose², Kazushi Yokoyama¹, Shigeo Kuwamoto¹,
 Shingo Takeda², Junji Matsui¹

¹ 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター, ² スプリングエイトサービス株式会社

¹Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo, ²Spring-8 Service Co. Ltd.

概要: 材料開発のニーズに応じて, 空間分解 XAFS システムとして BL08B2 においてポリキャピラリー光学系を採用してマイクロ XAFS および CCD カメラを用いて 2D イメージング XAFS を整備した. ポリキャピラリーにより X 線を 25 μm 以下のビームに集光し, 数十 μm 範囲での EXAFS スペクトルが得られることが示された. また, イメージング XAFS は比較的広い視野の構造情報を数ミクロン空間分解能で測定できることが確認した.

キーワード: ポリキャピラリー, マイクロ XAFS, イメージング XAFS

背景と研究目的

各種蓄電池などのエネルギー分野における材料開発において, 空間分解 XAFS による構造解析の必要性が認識されている. 微小領域の構造情報を得るために, X 線集光ビームを試料上の所望の位置に照射させることで XAFS 測定が行われる. 同様に構造情報を高位置分解能で取得可能とする方法として, 二次元検出器を使用したイメージング XAFS も有効である.

X 線の集光にはミラーや, ゾーンプレートや, キャピラリーなどの集光素子を用いた方法がある. 最近では K-B ミラーやゾーンプレートによる集光方法が主に採用されているが, BL08B2 では, 偏向電磁石を光源として実用的なビーム強度も意識しつつ, 集光光学系の検討を行った. ESRF の BM26A [1] を参考として, ポリキャピラリー集光素子を採用した.

イメージング XAFS の場合, 比較的均一な断面強度分布を持ったブロードビームをプローブとして用いる. 高位置分解能性能を有する二次元 X 線検出器を試料後方に配して, 透過 X 線の二次元強度分布を取得することで実現される. 二次元 X 線検出器として, BL08B2 では CCD カメラ素子とビームモニタとを組み合わせたタイプのものを採用した. Fig. 1 に, BL08B2 で整備した測定システム部分を示す.

光学系および測定系の性能評価

ポリキャピラリー集光素子は, X-ray Optics 社の製品を選択した. 適用するエネルギーを 6 keV から 15 keV の範囲として, 光学系の性能評価を行った. 具体的な評価方法として, 200 μm 径の白金ワイヤを用いたナイフエッジスキャン法によるビームサイズ測定や, 通過率, 焦点位置 (ワーキングディスタンス) を確認した. 形成した集光ビームを用い, 光子エネルギー走査における光軸の安定性評価も行った. また標準試料として銅メッシュを使用して得られた X 線透過率の

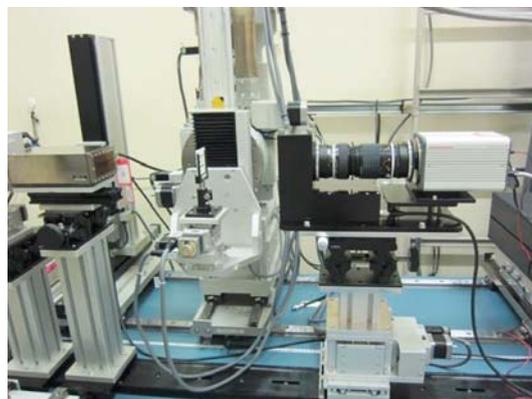


Fig. 1. 2D imaging XAFS measurement system.

Table 1. Characteristics of Polycapillary Focusing Optics

Useful X-ray Energy Range	6~10 keV
Size	8 mm, 50 mm
Working Distance	5 mm
Focused Beam Size	FWHM $25 \mu\text{m} \geq (6 \text{ keV})$
Transmission Efficiency	Up to 25% (6~10 keV)

測定データを検討し、EXAFS データ補正の妥当性も検証した。

イメージング XAFS 測定系の評価用試料として、銅メッシュを使用した（ピッチ $42 \mu\text{m}$ 、線幅 $5 \mu\text{m}$ ）。また、マンガンの価数が異なる、 MnO と LiMnO_2 の微粒子を混合した試料も準備した。二次元 X 線検出器のビームモニタ部分に採用した蛍光体としては、P43 ($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$) と YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) であり、それぞれについて EXAFS 測定に適用し比較検討した。

結果および考察

ポリキャピラリー集光素子の製品仕様を Table 1 に示す。仕様範囲の光子エネルギーを超えて、15 keV においても評価を行っている。光子エネルギー 6 keV の評価結果では、集光点における鉛直方向におけるビームサイズとしては、半値幅として $20 \mu\text{m}$ であることを確認した。水平方向については、 $23 \mu\text{m}$ であった。通過率も 40%以上あることを確認した。

Fig. 2 は集光光学系の性能評価の結果である。また銅の K 吸収端近傍における光子エネルギー範囲において EXAFS 測定を行った結果も示している。

光軸の安定性とポリキャピラリー集光素子の通過率を評価した実験結果を、それぞれ Fig. 2a および Fig. 2b に示す。光軸の重心位置は、光子エネルギー走査の間、大きな位置のドリフトは生じなかった。ビームが有する半値幅と比べても、僅かなドリフト量である。集光素子が示す通過率については、光子エネルギー範囲において大きな変化は確認できなかった。以上の結果より、銅の K 吸収端近傍において、実用的な位置分解 XAFS が可能であることが確認できた。

銅箔を用いた EXAFS 測定結果および振動抽出した結果を Fig. 2c および Fig. 2d に示す。EXAFS スペクトルは、バックグラウンド処理を施していないものを示している。黒線が通常の XAFS 測定光学系を用いた場合であり、赤線がキャピラリー集光素子を使用

した光学系での測定結果である。両方の光学系で測定された結果には、大きな違いは無かった。

以上により、ポリキャピラリー集光素子による銅の位置分解 XAFS が可能であることを実証できた。現在は、その他の光子エネルギー領域における実証実験や、蛍光 XAFS や Quick XAFS への応用、化学状態マッピング測定などの実用性の検証を行っている段階である。

イメージング XAFS は XANES 領域に限ると、蛍光体 P43 が YAG に比べて、可視光変換効率の点で有利であり、迅速な測定が可能であることを実験により確認した。蛍光体が YAG の場合、1 素子あたりの感度の点では実用性が乏しいものの、 $20 \text{ピクセル} \times 20 \text{ピクセル}$ の範囲を指定した binning 処理を施すことにより、EXAFS 領域におよぶ実用的な測定が可能であることを確認した。ここで、CCD 素子のピクセルサイズとしては、1 素子あたり $1.73 \mu\text{m} \times 1.73 \mu\text{m}$ である。Fig. 3 は MnO と LiMnO_2 混合物の測定結果である。Fig. 3a は、各酸化物単体で測定した XANES スペクトルを重ねて表示したものである。このスペクトル上で、混合試料の場合の光子エネルギー条件を決定した。

Fig. 3b は、K 吸収端位置が示すエネルギーよりも高い 6.565 keV 条件に固定して取得した、透過 X 線強度のイメージング像である。二次元 X 線検出器において使用した蛍光体は YAG である。

同じ検出システムを用い、別のエネルギー条件で取得した結果を Fig. 3c および 3d に示す。入射 X 線の二次元強度分布については試料を光軸上より退避させることで取得し、これを吸収度の二次元分布計算に使用した。なお吸収量が高くなる領域での統計精度を高めるために、 $20 \text{ピクセル} \times 20 \text{ピクセル}$ 範囲の binning 処理を施している。

Fig. 3c は、 MnO の K 吸収端よりも高く、 LiMnO_2 の K 吸収端の位置立ち上がり位置にあたる光子エネ

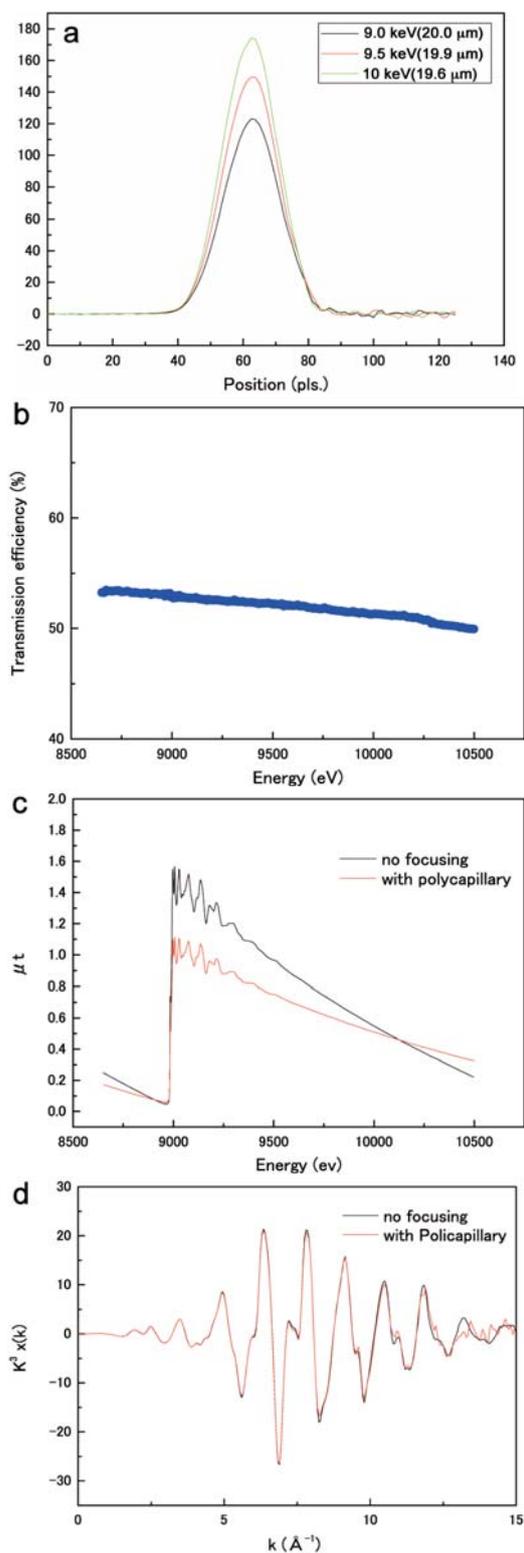


Fig. 2. a) Vertical knife-edge scans for incident X-ray energy from 9 keV to 10 keV, b) Transmission efficiency of the polycapillary as a function of X-ray energy for the energy range scanned for the Cu foil, c), d) Transmission XAFS spectra for Cu foil recorded with and without polycapillary

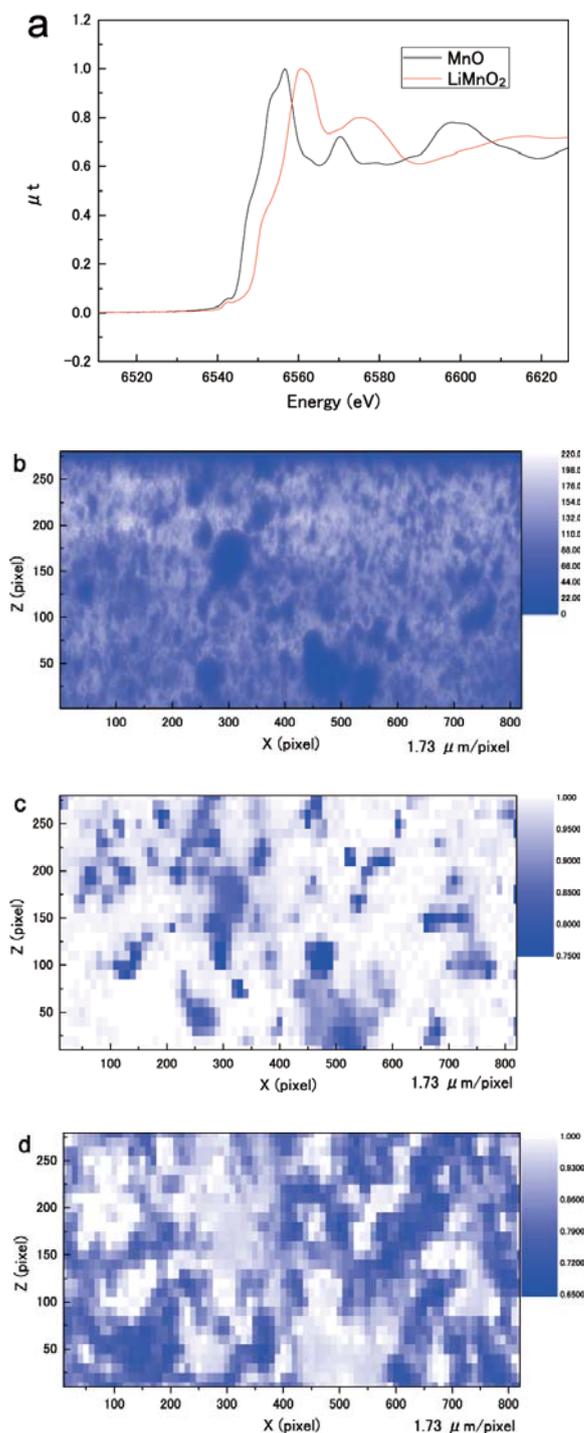


Fig. 3. a) K edge XANES spectrum of MnO and LiMnO₂, b) X-ray CCD images of the sample at X-ray energy of 6.565 keV, c) Mapping of the normalized absorption coefficient at X-ray energy 6.555 keV, d) Mapping of the normalized absorption coefficient at X-ray energy 6.560 keV

ルギー条件に固定して撮像した透過 X 線のイメージ像である。光子エネルギーは 6.555 keV である。Fig. 3d は、MnO および LiMnO₂ の両方の K 吸収端よりも高いエネルギー位置で撮像した結果である。光子エネルギーは 6.560 keV である。化学状態の異なる 2 種類の酸化マンガンを混合した場合において、K 吸収端付近での光子エネルギー条件の僅かな違いを、コントラストの二次元分布の違いとして鮮明に捉えることができた。同様にして異なる光子エネルギー条件でデータを取得し、相互の差分処理を施すことで、MnO と LiMnO₂ それぞれの状態分布を区別して二次元分布として捉えることが可能であると考えられる。

今後の課題

イメージング XAFS に関する、蛍光体種類および測定条件を検討しながら、EXAFS の測定 S/N を改善していく。また、今後は、産業界ユーザーのニーズに応じて測定系の最適化を施し、性能実証を行った上で供用する予定である。

参考文献

- [1] G. Silversmit, B. Vekemans, S. Nikitenko, W. Bras, V. Czhech, G. Zaray, I. Szaloki, and L. Vincze, *J. Synchrotron Rad.* **16**, 237-246 (2009).

有機薄膜材料の X 線散乱構造解析

Structural Analysis of Organic Thin Films by X-ray Scattering

鈴木 拓也, 岡部 崇志, 小島 優子*
Takuya Suzuki, Takashi Okabe¹, Yuko Kojima*

三菱化学科学技術研究センター

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

概要: リオトロピッククロモニク液晶を示す材料として知られる sunset yellow FCF (the disodium salt 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalenesulfonic acid) における, せん断誘起による分子配向および構造形成過程の機構に着目し, 塗布によるせん断後の水の蒸発に伴う分子の配向と凝集過程を, 時分割 GI-WAXS により評価した.

キーワード: chromonic, liquid crystals, aggregation

背景と研究目的

イオン基を有する分子の自発的な高次構造形成により実現されるリオトロピッククロモニク液晶(LCLC)は, 広く研究されてはいるものの構造形成機構そのものがよく理解されていないソフトマターの分類に位置づけられる [1]. 水中では, LCLC 分子は互いに面同士が向かい合い水との界面にイオン基を配置したスタック型の凝集構造(H-aggregation)を形成することが知られている. しかしながら, 凝集構造の形成機構, 分子の濃度や温度, イオン強度の影響といった, LCLC の構造形成に関する根本的なメカニズムは, 未だ未解明な部分が多い.

我々は, LCLC 材料としてよく知られる sunset yellow FCF (SSY)(the disodium salt 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalenesulfonic acid) における, せん断誘起による分子配向および構造形成過程の機構に着目した. SSY 分子の構造をナノオーダーで定量的に評価する有力な手法が X 線散乱/回折法であり, これまでに, H-aggregation 構造やスタックした分子間における相互作用の評価に関する研究例などが報告されている [1, 2]. 本研究では, BL08B2 を用い, 塗布によるせん断後の水の蒸発に伴う SSY 分子の配向と凝集過程を, 時分割 GI-WAXS により評価した.

実験

試料

sunset yellow FCF 水溶液 (濃度; 31 wt%)

装置

BL08B2

測定条件

- ・波長; 1.0 Å
- ・カメラ長; 158.7 mm
- ・検出器; PILATUS
- ・入射角; 0.20°
- ・露光時間; 2.5 秒 (インターバル; 3.0 秒)

自動塗布機を用いて試料液を塗布し, 塗布方向と垂直方向に X 線を照射した. 塗布直後から 1 測定時間 3.0 秒での連続測定を行った.

結果および考察

Fig. 1 に, (a) in-plane, (b) out-of-plane の 3D プロファイルを示す. 塗布直後は明瞭なピークが見られず, SSY 分子は比較的ランダムに分散していると推定される. 時間とともに, in-plane では 2 つのピーク, out-of-plane では 1 つのシャープなピークが現れた. これは, 水の蒸発とともに, SSY 分子の面と平行および垂直方向における凝集構造の形成が進展したことを示している.

*三菱化学科学技術研究センター分析物性センター
Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc. Materials Analysis Center

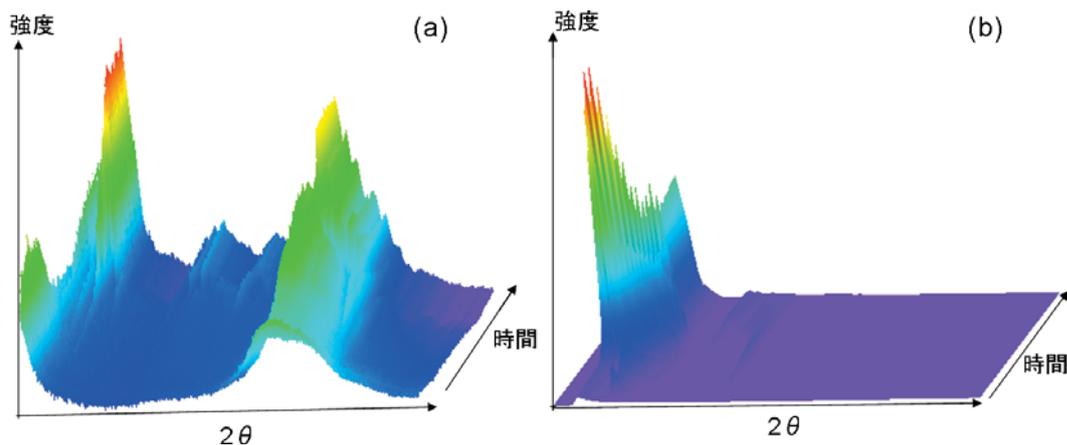


Fig. 1. 3D GI-WAXS results of (a) in-plane, (b) out-of-plane profiles.

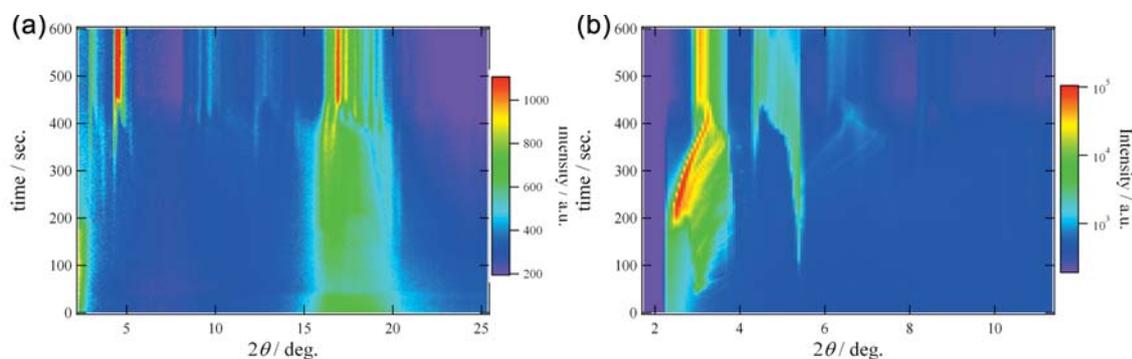


Fig. 2. 2D GI-WAXS results of (a) in-plane, (b) out-of-plane profiles.

Fig. 2 に、(a) in-plane, (b) out-of-plane の 2D プロファイルを示す. in-plane に関して、広角側のピークは $d=3.4 \text{ \AA}$ に対応しており、SSY 分子の π 相互作用による面同士のスタックを反映している. 低角側のピークは $d=12.6 \text{ \AA}$ に対応する長周期構造の形成を示唆している. Out-of-plane に関して、最終的に $d=18.7 \text{ \AA}$ に対応するピークが観測された. これは、SSY 分子のイオン基同士の静電反発による周期構造と推定される. また時間と共に広角シフトしており、水の蒸発による周期サイズが減少したと考えられる.

Fig. 3 に、色素の面同士のスタックに対応するピークの方角プロファイルを示す. $\phi=0^\circ$ が赤道方向である. 赤道方向の強度は、塗布直後はやや高く、時間とともに増大しているのがわかる. これは、塗布直後はせん断による配向がわずかに生じており、水の蒸発に伴い配向が顕著に進展したことを示している.

今後の課題

今回、SSY 分子のせん断誘起による配向および溶媒の蒸発に伴う構造形成過程の機構を時分割 GI-WAXS を用いて推定できた. 今後は、せん断速度の影響や濃

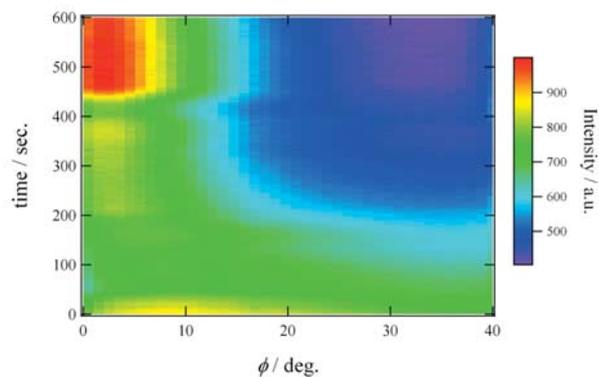


Fig. 3. 2D azimuthal angle profiles evaluated from the face-to-face aggregation peak.

度・温度に着目し、LCLC の構造形成に関するメカニズムの詳細を把握することが課題と考える。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、LCLC 材料の薄膜中におけるせん断誘起の構造形成機構を示したことであり、新規な LCLC 材料の設計指針を提示するという意味で事業に貢献した。

参考文献

- [1] H-S. Park *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **112** 16307-16319 (2008).
- [2] J. Lydon, *Liquid Crystals* **38**, 1663-1681 (2011).

4次元 X線 CT を用いたポリマーフォームの気泡形成挙動観察 Cell Growth Observation of Polymer Foam by 4D X-Ray CT

中野 真也
Shinya Nakano

日東電工株式会社 機能設計技術センター
Functional Design Technology Center, Nitto Denko Corporation

概要： 熱をトリガとして発泡することで気泡構造を形成するポリマーフォームにおいて、気泡が生成・成長・合一するメカニズムについてはよく知られてない。本検討では4次元 X線 CT を用いて、加熱によるポリマーフォームの気泡形成過程を動的観察した。その結果、昇温速度によって発泡開始温度や気泡径が変化することが示された。これにより、気泡の構造を任意に制御した発泡体を設計できる可能性が示唆された。

キーワード： X線 CT, ポリマーフォーム, 加熱発泡, 気泡構造制御

背景と研究目的

自動車に使用される部材として、水・音・振動などを防止する目的で、種々のポリマーフォーム材料が用いられている。これら材料の多くは熱をトリガとして化学的に発泡し、多孔質構造を形成する。ポリマーフォームの構造パラメータは要求される機能に応じて設計されることが望ましいが、現状では気泡が生成・成長・合一するメカニズムは明確になっておらず、経験的な指標に依存する部分が多い。今後の製品展開としては、例えば気泡の微細化など従来制御できていな

かった範囲での製品設計が求められており、より高度な設計指針の獲得が望まれる。そこで本検討では、4次元 CT を利用してポリマーの加熱発泡挙動を動的に観察することにより、発泡メカニズムの解明を目指している。ここでは、昇温速度による気泡形成挙動の違いについて比較した結果を報告する。

実験

観察対象としてゴム系発泡体材料を選択し、実験では発泡前の樹脂混和物を試料に用いた。樹脂混和物

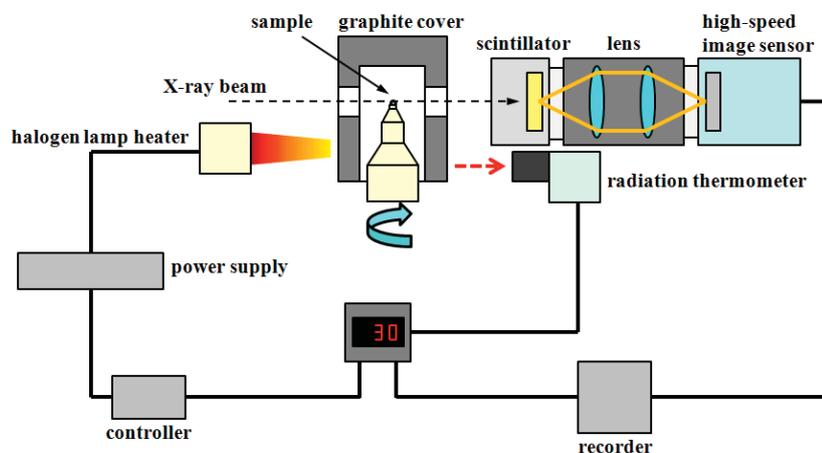


Fig. 1. Schematic illustration of the X-ray CT observation system.

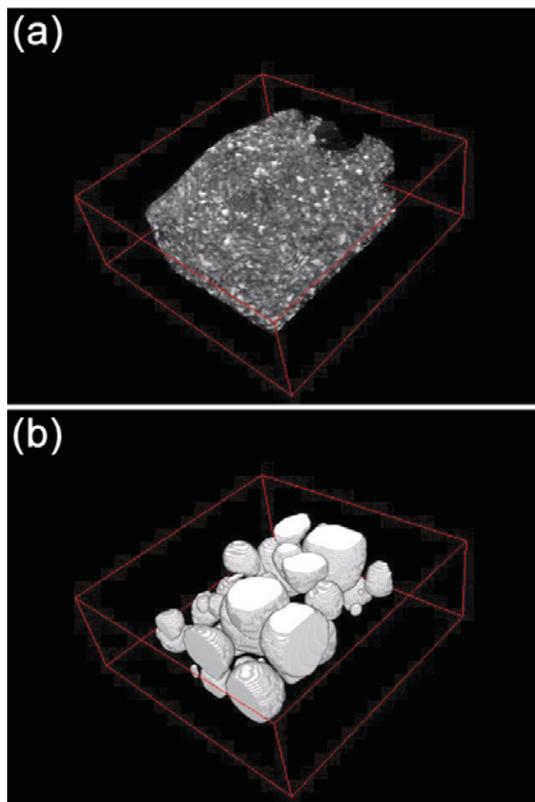


Fig. 2. CT image of foam forming behavior, (a) normal stereoisometric image and (b) extracted cells by image processing.

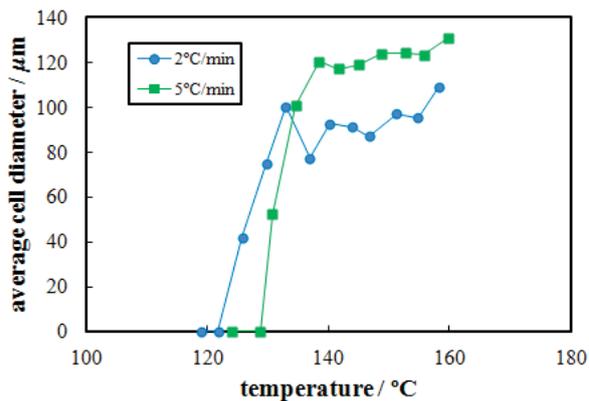


Fig. 3. Average cell diameter trend with rising temperature.

には発泡剤が配合されており、加熱によって分解し、発生するガスによって気泡を生成する。BL24XU の B ブランチ [1] に構築した実験系の概要を Fig. 1 に示す。放射光 X 線ビーム (10 keV) による最大視野

は縦 1.2 mm, 横 1.7 mm であることから、発泡による膨張を考慮して 0.5 mm 角程度の大きさに試料を切り出して回転ステージに設置した。試料を透過したビームを CWO 蛍光体で可視光に変換し、リレーレンズで高速度 CMOS イメージセンサ (フォトロン FASTCAM SA5) に導入した。このときの観察分解能は $2 \mu\text{m}/\text{pixel}$ であった。試料を設置したステージをグラフィイトのカバーで覆い、外部よりハロゲンランプヒーターで加熱した。放射温度計を用いてグラフィイトカバーの外表面温度を測定し、フィードバック制御によりハロゲンランプヒーターの出力を制御し、昇温速度を調節した。昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ および $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。なお内部と外表面とでは温度差があることから、あらかじめ熱電対を用いて温度検量線を作成し、外表面温度からの換算値を内部温度として用いた。

試料を 0.1 rps で回転させ、放射光 X 線ビームを照射しながら所定の昇温速度となるように加熱を行った。撮影速度は 125 fps (露光時間 8 ms) であるが、今回の系では比較的低速で発泡が進行するため、昇温速度に応じて数十秒間隔ごとに CT 構成に必要な投影像 (本条件では半回転あたり 625 枚) を取得した。得られた投影像から 3 次元再構成計算を行い、CT 像を得た。さらに CT 像に対して二値化処理を行い、内部気泡の直径を定量的に解析した。

結果および考察

Fig. 2 に、再構成像および二値化により抽出した気泡の例を示す。これらの画像により経時すなわち昇温による気泡成長や、それに伴う合一・破裂などの動的挙動を初めて可視化することができた。また生成後間もない数 μm の微小な気泡を観察出来ることから、高い空間分解能が得られたと言える。Fig. 3 に二値化像から求めた平均気泡径の、温度上昇に伴う推移を示す。 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ に比べて $5^\circ\text{C}/\text{min}$ では気泡が生成を始める温度が高く、また気泡が大きく成長することがわかる。このように、昇温速度によって気泡の直径を制御できる可能性が示唆された。気泡は、まず発泡剤が熱分解してガスが発生し、次に周囲の樹脂が膨張することで生成・成長する。このことから、昇温速度の違いが発泡剤の分解と樹脂の膨張それぞれにどのように影響を及ぼすのかを精査することが、今後の製品設計のために重要と考えられる。

今後の課題

発泡剤や樹脂の物性を評価し，発泡挙動と比較考察していく．また異なる材料系の発泡挙動観察も併せて，発泡を精密に制御出来る理論の構築を目指す．

事業への貢献

本研究で得られた成果は，従来よく知られていな

かったポリマーフォームの加熱発泡挙動に対して，基礎的かつ重要な知見を与えるものであり，今後の弊社事業に対して多大な貢献をもたらすことが期待される．

参考文献

- [1] 高野秀和：兵庫県ビームライン年報・成果集 **1**, 61-66 (2012).

小角 X 線散乱法と逆モンテカルロ法を用いた構造発色フィルムの構造解析 Small Angle X-ray Scattering and Reverse Monte Carlo Analysis of Colloidal Silica Arrays in Cross-Linked Polyacrylate Films

首藤 靖幸¹, 妹尾 政宣¹, 横山 和司², 李 雷², 桑本 滋生², 漆原 良昌², 竹田 晋吾²,
中前 勝彦², 松井 純爾²

Yasuyuki Shudo¹, Kazunobu Senoo¹, Kazushi Yokoyama², Lei Li², Shigeo Kuwamoto²,
Yoshimasa Urushihara², Shingo Takeda², Katsuhiko Nakamae², Junji Matsui²

¹ 住友ベークライト株式会社, ² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Sumitomo Bakelite Co., Ltd.,

²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要： ナノシリカ粒子を充填した構造発色透明複合基板の構造と光学特性の関係を解明するため、複合フィルムの小角 X 線散乱 (SAXS) 測定と逆モンテカルロ法 (RMC) による三次元的な粒子分散状態の解析を検討した。RMC により得られたナノ粒子の動径分布関数を解析した結果、粒子充填量の増加に伴い粒子間の短距離秩序が形成されていることが示唆される結果を得た。また動径分布関数の第一ピーク位置から算出した粒子間距離は FE-SEM の観察結果と概ね一致した。

キーワード： 小角 X 線散乱, 極小角 X 線散乱, Bonse-Hart USAXS, 構造発色, ナノコンポジット, 逆モンテカルロ法

背景と研究目的

我々は架橋ポリマーネットワーク中にナノシリカ粒子を充填させることによって、高耐熱性と低線膨張率係数を両立する透明プラスチック複合フィルムを開発した [1-3]。更に、我々は特定の粒子径および粒子充填量において、色素等を含有していないにも関わらず可視光の特定波長のみを反射するような発色性フィルムを得た。この発色現象は構造発色として知られ、コロイド粒子の結晶配列による光の回折反射は構造発色の代表例である [4]。これまでの検討で、我々は複合フィルム中のナノ粒子の分散状態の解析には SPring-8 における高輝度放射光を利用した小角 X 線散乱 (SAXS) 測定および構造因子解析が有効であることを確認した。しかしながら 3 次元パラクリスタル理論 [5] を用いて SAXS プロファイルの解析をおこなった結果、我々の開発した材料はコロイド結晶型の長距離秩序構造は形成していないことが示唆された。近年の研究では、コロイド粒子の短距離秩序構造やコロイド粒子自身の Mie 散乱なども構造発色、つまり可視光領域のフォト

ニックバンドギャップ形成の要因となりうるということが明らかになり [6]、我々の材料においても光学特性の発現には幾つかの機構が複雑に絡みあっているものと考えられる。したがって光学特性発現機構を解明しその特性を制御するためには材料の三次元構造を明らかにすることが必要である。

ナノフィラー分散系における三次元的なフィラー配置の推定手法として、逆モンテカルロ法 (RMC) は有効な手法の一つである [7]。本来、RMC は無機系材料の不規則構造解析手法として開発されたが、近年ではナノフィラー系へも適用範囲が拡大されている [8]。本研究ではナノシリカ粒子を架橋ポリマーネットワーク中に固定させて得た複合フィルムにおける粒子分散状態と構造発色性の関係を解明するため、SAXS と RMC を用いた粒子の三次元分散状態の解析を検討した。

実験

本検討で使用した試料は次に記載する方法で作成した。まず、二官能アクリレートモノマー、イソプ

ロパノール分散型コロイダルシリカ（平均粒子径約 120 nm）および光重合開始剤を配合し、溶媒を減圧下にて除去した。その後、シート成形し積算光量約 700 mJ/cm² の紫外光により架橋し、さらに 230°C で 3 時間アニール処理することにより、膜厚約 200 μm のフィルムを得た。シリカの体積分率 η は $\eta = 0.001\text{--}0.50$ とし、種々の充填量のサンプルを調整した。

SAXS 実験は兵庫県ビームライン BL08B2 の第 2 ハッチにて実施した。検出器には 2 次元検出器 PILATUS を用い、カメラ長および波長は 6.2 m, 1.5 Å と 1.6 m, 1.0 Å の 2 条件でおこなった。USAXS 実験は兵庫県ビームライン BL24XU の A1 実験ハッチにて実施した。Bonse-Hart 光学系と 1 次元シンチレーション検出器を用い、10 keV のエネルギーの X 線を利用し測定した。

RMC シミュレーションは RMC++ (ver.1.6.1) [9] を用い、FOCUS スパコン A システム（財団法人 計算科学振興財団）にて実施した。計算条件等の詳細は以下に述べる。

結果および考察

SAXS および USAXS 実験より得られた連結後の一次元プロファイルを図 1 に示す。いずれのサンプルについても SAXS の二次元散乱プロファイルは等方的であり、配向性や強い結晶的秩序性を有していないことから、Bonse-Hart USAXS の一次元プロファイルとの連結には問題ないものと考えた。フィルム中に含まれるシリカ粒子の平均粒径およびその粒度分布は以前に検討した手法 [3] により $\eta = 0.001$ のサンプルの SAXS プロファイルから算出した。得られた平均粒子半径 R_0 は 60 nm, CV 値 (= σ/R_0) は 6.3 % とほぼ単分散とみなせることがわかった。また、各充填量における構造因子 $S(q)$ は $\eta = 0.001$ のサンプルの SAXS プロファイルで除し規格化することによって導出した。

RMC シミュレーションは以下の順で実施した。まず、上記手続きにより得られた構造因子について MCGR [10] を用いてバックグラウンド、規格化定数等の補正をおこない、得られた構造因子プロファイルを RMC の入力として供した。RMC においてはナノ粒子を単位粒子として直接扱うことはできないため、系全体のスケールを 1/1000 に縮小し、シリカ粒子を擬似原子

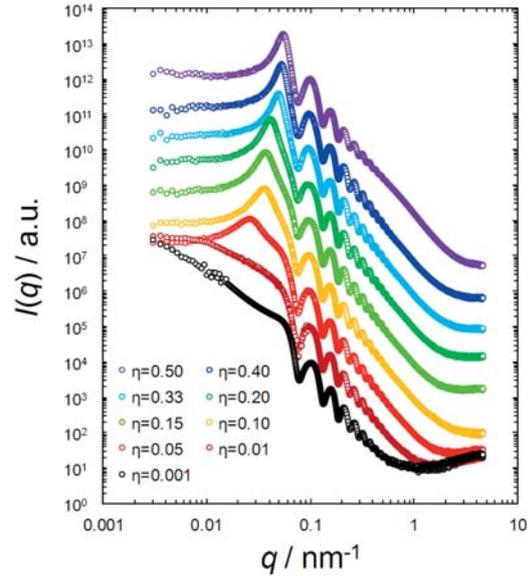


Fig. 1. SAXS and USAXS profiles of composite films containing various volume fractions η of silica particles.

として扱った。シリカ粒子の数密度 ρ は、粒子の体積分率 η と粒子の平均体積 v から

$$\eta = \rho v$$

によって得た値を用いた。ここで、平均体積 v は

$$v = \int_0^{\infty} \frac{4}{3} \pi R^3 p(R) dR$$

である。粒子半径 R の分布関数 $p(R)$ は Gauss 分布を仮定し、平均粒子半径 R_0 と標準偏差 σ は前述の SAXS プロファイルに関するフィッティング結果を用いた。RMC においては粒子同士の重なりを防ぐためにカットオフ距離 $rcut$ を設定することができ、本検討では $rcut = 2R_0$ とした。また、系中の全粒子数は 4000, 初期配置は FCC 構造とした。

Fig. 2 に補正後の構造因子 $S(q)$ と RMC によるフィッティングの結果を示す。いずれの充填量 η においても、入力に用いた $S(q)$ をほぼ再現する三次元構造が得られた。 $\eta = 0.33, 0.40$ の高充填量では極小角領域においてフィッティングが悪くなっているが、これは系のシステムサイズの不足に由来する問題であり、粒子数を大きくすることで改善可能と考えられる。

Fig. 3 に各構造に対応する粒子間の動径分布関数 $g(r)$ を示す。 $\eta > 0.20$ においては動径分布関数に鋭い第一ピークが現れているが、 $\eta < 0.20$ では第一ピーク

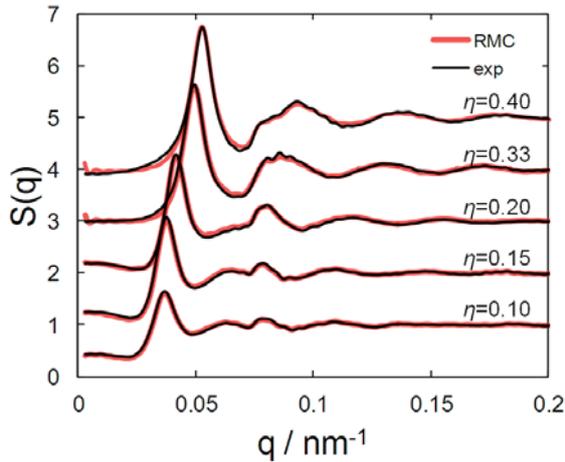


Fig. 2. Structure factor $S(q)$ for individual samples obtained from SAXS and USAXS experiments after refinement using MCGR and their fitting results by RMC simulation.

はブロード化しており、粒子充填量 η の増加に伴って短距離秩序構造が形成されていることがわかる。また、いずれもカットオフ距離近傍で小さなピークが現れているが、これは実験値とのパラメータの誤差や RMC のアルゴリズムに由来するノイズと思われる。

Fig. 4 に $g(r)$ の第一ピーク位置から求めた最近接粒子間距離と、フィルム表面の FE-SEM 観察結果から算出した最近接粒子間の関係を示す。両者の値は概ね一致していることから、RMC シミュレーションの結果がある程度妥当なものであることが示唆される。低充填量においては値の乖離が大きいが、これは粒子位置および粒子間距離のばらつきが大きいことによるものと考えられ、詳細な比較評価には Voronoi 領域解析などを検討する必要があると思われる。

今後の課題

本研究では SAXS および RMC によるナノシリカ粒子の三次元分散状態の解析を検討した。今後の課題としてはシミュレーションの妥当性検証、高精度化および光学特性との相関解明手法の検討が挙げられる。シミュレーションの高精度化には、形状因子と構造因子の分離方法の再検討、RMC のパラメータの十分な吟味をおこなう必要がある。また、USAXS 測定結果を十分に反映させるためには今回検討した粒子数では不足であり、セルサイズを数 μm 立方、粒子数を十万程度とする大規模シミュレーションを実施する必要がある。

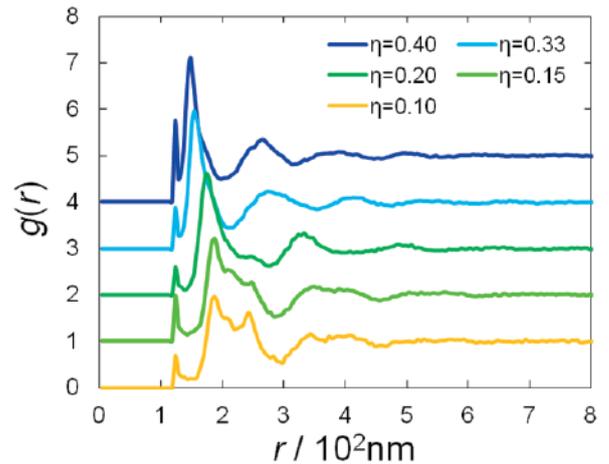


Fig. 3. Pair distribution function $g(r)$ of silica particles for various volume fractions η obtained from RMC simulation.

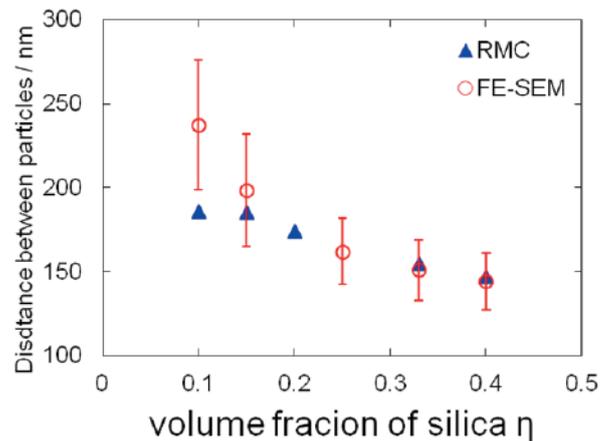


Fig. 4. Distance between particles from RMC simulation and calculated from FE-SEM images on sample surfaces.

ある。光学特性と構造の相関解明には、数値解析等による三次元構造の秩序性評価や FDTD 法などによる電磁界シミュレーションが有効と考えられる。

今後は極小角領域の構造の追検証や実空間像の観察等も実施し、X 線構造解析と実空間構造解析、各種シミュレーションを交えた構造と光学特性の相関解明をおこなっていく。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、住友ベークライト株式会社における透明ナノコンポジットフィルム開発におい

て、材料中の構造形成および制御に関する要素技術の構築に貢献があった。

参考文献

- [1] K. Senoo, T. Takeuchi, W. Oka, Y. Shimobe, S. Kuwamoto, Y. Urushihara, J. Matsui, and K. Nakamae, *J. Network Polym., Jpn.* **30**, 16 (2009).
- [2] K. Senoo, T. Takeuchi, W. Oka, Y. Shimobe, S. Kuwamoto, Y. Urushihara, J. Matsui, and K. Nakamae, *J. Network Polym., Jpn.* **31**, 19 (2010).
- [3] Y. Shudo, M. Miyake, K. Sato, K. Senoo, S. Kuwamoto, 兵庫県ビームライン年報・成果集 Vol. 1, 44 (2011).
- [4] S.-H. Kim, S. Y. Lee, S.-M. Yang, G.-R. Yi, *NPG Asia Mater.* **3**, 25 (2011).
- [5] H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, and N. Ise, *Phys. Rev. B* **36**, 1754 (1987).
- [6] S. F. Liew, J.-K. Yang, H. Noh, C. F. Schreck, E. R. Dufresne, C. S. O'Hern, H. Cao, *Phys. Rev. A* **84**, 063818 (2011).
- [7] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988).
- [8] K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 330017 (2007).
- [9] <http://www.szfki.hu/nphys/rmc++/opening.htm>
- [10] L. Pusztai, and R. L. McGreevy, *Physica B* **234-236**, 357 (1997).

Inclined-incidence Microprism-array Optical Device for Prefocusing Hard X-ray Beams

Y. Kagoshima¹, H. Takano¹ and S. Takeda²

¹Center for Novel Material Science under Multi-Extreme Conditions,
Graduate School of Material Science, University of Hyogo,

²Spring-8 Service Co., Ltd.

Abstract : A microprism-array optical device has been developed that can roughly focus a hard X-ray beam to increase the photon flux density at the sample position. As it operates in a transmission arrangement that produces negligible beam deflection, the need for additional equipment is minimal when it is introduced in existing facilities. The effective apex angles of the microprisms can be changed by varying the inclination angle; this allows the focal point to be easily changed. A prototype device is fabricated from a 300- μm -thick acrylic resin plate. It consists of 20 50- μm -wide right-angle microprisms whose apex angles gradually decrease to 22.2° at the outer side. The effective apex angle can be reduced to 3.6° at an inclination angle of 80.5° . Its focusing performance was numerically evaluated by ray tracing that accounted for absorption. The results predict a gain in the photon flux density of ~ 25 for a crossed tandem arrangement. In experiments using an X-ray energy of 10 keV, a 680 μm (V) \times 660 μm (H) beam was focused to a spot size of 130 μm (V) \times 380 μm (H), resulting in a photon flux density gain of ~ 3 . The present microprism-array optical device can be used to improve beamlines for experiments that do not require microfocusing such as X-ray absorption fine structure spectroscopy, powder diffraction, and small-angle scattering experiments.

本報告書は原著論文 (Y. Kagoshima *et al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 214314 (2013).) を拡充・改編したものである。

Keywords : X-ray refraction, X-ray microprism, X-ray focusing, prefocusing, microprism array

Introduction

Grazing-incidence total-reflection mirrors are widely used as optical prefocusing devices in many beamlines at synchrotron radiation facilities throughout the world to increase the photon flux density of beams irradiated onto samples. However, if a total-reflection mirror is added to an existing beamline to increase the photon flux density, the reflected beam is intrinsically deflected, necessitating a major reconstruction of the beamline. If a two-mirror system is used to ensure that the reflected beam remains parallel to the original beam, the beam will be offset. Furthermore, introducing total-

reflection mirrors is expensive since they require a vacuum chamber and a precision alignment system. Therefore, an optical device that operates in a transmission arrangement is preferable for increasing the photon flux density of existing beamlines with as little reconstruction as possible. One solution, which was first experimentally demonstrated by Snigirev *et al.* [1], is to use a compound refractive lens (CRL). It has a relatively simple operation principle and is useful for beam focusing. Lengeler *et al.* [2] and Schroer *et al.* [3] extended the concept by employing parabolic-shaped microlenses. Although CRLs are effective as a nano- and microfocusing lenses,

they are not particularly suitable as optical pre-focusing devices for beamlines because they have small apertures and non-negligible absorption (especially in their outer regions). Other refractive X-ray lenses have been developed. Ohishi *et al.* [4] developed a refractive X-ray lens consisting of many plastic lens chips fabricated by molding as an optical pre-focusing device for beamlines for high-pressure X-ray diffraction experiments. Kohmura *et al.* [5] used a thin glass microcapillary filled with an adhesive or glycerol containing bubbles. Since it employs the same operation principle as a CRL, it has a non-negligible absorption in the outer regions. Another solution is to use a Fresnel zone plate. Fresnel zone plates have been used as microscope objectives with a spatial resolution of almost 10 nm (Chao *et al.* [6] and Vila-Comamala *et al.* [7]). However, they are not particularly suitable as beamline pre-focusing devices because they have intrinsically low diffraction efficiencies.

In this paper, we propose a simple refractive optical pre-focusing device to enhance existing synchrotron radiation beamlines. It consists of an array of right-angle microprisms whose apex angles gradually decrease toward the outer side. Since it operates in a transmission arrangement with negligible beam deflection, minimal additional equipment is required when it is introduced into existing facilities. The present device is effective for beamlines that do not require microfocusing such as X-ray absorption fine structure, powder diffraction and small-angle scattering experiments.

Structure of Microprism Array and Optical Design of Prototype

1) Operation principle

The microprism array employs a very simple focusing principle that is depicted in Fig. 1. Like visible light, X-ray refraction obeys Snell's law. However, since most materials have X-ray refraction indices of almost unity, an X-ray beam will be deflected very little by prisms with conventional apex angles. By inclining a microprism, its effective apex angle can

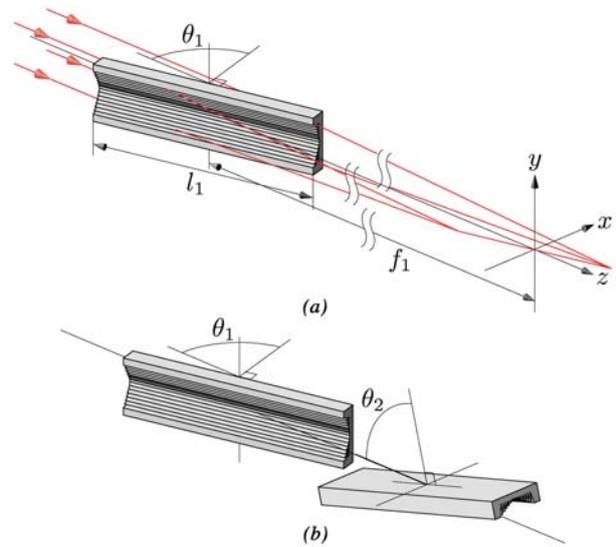


Fig. 1. Illustration of microprism array. (a) One-dimensional focusing by a single array and (b) crossed tandem arrangement for two-dimensional focusing.

be greatly reduced from that for normal incidence (see Fig. 1(a)). Furthermore, by arranging two microprism arrays in a crossed tandem arrangement, two-dimensional focusing can be achieved (see Fig. 1(b)). An incident X-ray beam is refracted twice when it passes through a right-angle microprism (see Fig. 2). The microprism is assumed to be inclined at an angle of θ relative to the incident beam. The complex refraction index, n , of the microprism material is expressed by $n = 1 - \delta + i\beta$ and that of air is assumed to be unity. The prism has dimensions of $w \times t \times l$ and an apex angle of ϕ_a . The incident beam impinges on the microprism at P with an angle of incidence θ and is refracted with an angle of refraction θ' . The beam is refracted again at the microprism surface at Q with an angle of incidence σ_{in} and exits the microprism with an angle of refraction σ_{out} . All these processes obey Snell's law:

$$\sin \theta = (1 - \delta) \sin \theta' \quad (1)$$

$$(1 - \delta) \sin \sigma_{\text{in}} = \sin \sigma_{\text{out}}. \quad (2)$$

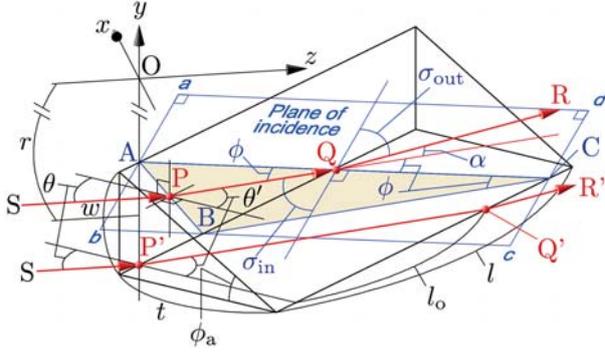


Fig. 2. Optical path of incident ray in a single right-angle microprism.

the deflection angle at Q is α (i.e., the angle between \overrightarrow{PQ} and \overrightarrow{QR}). Regarding refraction at Q, P, Q, and R lie in the plane of incidence, which is denoted by the rectangle $abcd$. A section of the microprism that contains the plane of incidence is denoted by the triangle ABC. By inclining the microprism, the effective apex angle can be reduced to ϕ . ϕ can be geometrically derived to be

$$\tan \phi = \frac{\tan \phi_a}{F(\theta', \phi_a)}, F(\theta', \phi_a) = \sqrt{1 + \frac{\tan^2 \theta'}{\cos^2 \phi_a}}, \quad (3)$$

where θ' can be obtained from eq. (1). For normal incidence, θ' is zero, and thus $\phi = \phi_a$. When used as a prefocusing device, the absorption must also be considered. The average transmission $\langle T \rangle$ is given by

$$\langle T \rangle = \frac{1 - \exp(-\mu \sqrt{l_0^2 + t^2})}{\mu \sqrt{l_0^2 + t^2}}, \quad (4)$$

assuming that the incident beam is parallel to the optical axis, where $\mu (= 4\pi\beta/\lambda)$ is the linear absorption coefficient of the microprism material and l_0 is the effective microprism length, which is determined by the angle of incidence θ . The focal length is assumed to be long since the microprism array is to be used as a prefocusing device. The focal length f can be approximated by

$$f \sim \frac{r}{\tan \alpha} \cos \theta' \cdot F, \quad (5)$$

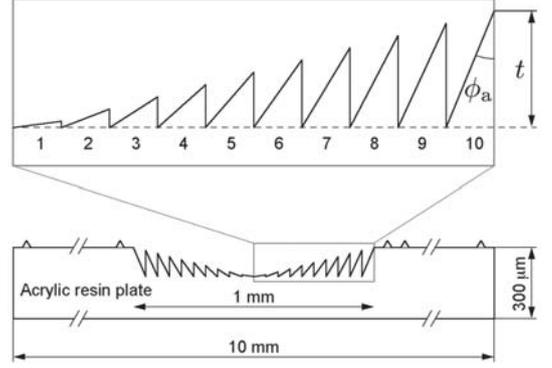


Fig. 3. Structure of prototype microprism array.

where r is the distance from the center of the microprism array O to the corresponding microprism under the assumption that the microprism array is much smaller than f .

2) Design and fabrication of prototype microprism array

To suppress absorption as much as possible, the microprism array should be minimized. The microprism array was fabricated by a company that produces custom-made optical Fresnel lenses. The microprism arrays were fabricated by sheet-press forming using acrylic resin sheets as the microprism material. The minimum microprism size and the apex angle were limited by the precision of the translation stages and the sharpness of the tool bit used to machine the metal mold. We employed a constant-width microprism array for the prototype. The width w was designed to be $50 \mu\text{m}$ and the minimum (outermost) apex angle ϕ_a was designed to be 22.2° based on the present manufacturing limitations. Fig. 3 shows the designed structure of the microprism array. Table 1 lists the apex angles ϕ_a and the corresponding thicknesses t of the microprisms, which are numbered 1 to 10 in Fig. 3.

The acrylic resin sheet was $300 \mu\text{m}$ thick. The total width was 1 mm ($= 20 \times 50 \mu\text{m}$), which was designed to match the incident beam height of the Hyogo ID-BL (BL24XU) beamline (Tsusaka *et al.* [8]) of SPring-8. The total length l was designed

Table 1. Apex angles and thicknesses of prisms in Fig. 3.

Prism number	Apex angle: ϕ_a ($^\circ$)	Thickness: t (μm)
1	82.66	6
2	68.89	19
3	57.22	32
4	48.01	45
5	40.81	58
6	35.23	71
7	30.85	84
8	27.39	97
9	24.58	109
10	22.22	122

to be 20 mm, which is long enough for a large inclination angle. Fig. 4 shows a scanning electron micrograph of the fabricated microprism array. It reveals that good microprism structures with comparatively smooth surfaces were obtained, although the apexes are not perfectly sharp.

Numerical Evaluation of Focusing Performance by Ray Tracing

1) Ray emission of undulator radiation

We employ three Cartesian axes to describe the synchrotron radiation optics [9]. The y -axis is taken to be normal to the plane of the electron orbit and the z -axis is taken to be tangential to the orbit. The angles that a ray makes to the z -axis in the horizontal xz and vertical yz planes are denoted by x' and y' , respectively. The $x - x'$ and $y - y'$ spaces are termed horizontal and vertical phase spaces. The Hyogo ID-BL (BL24XU) employs a figure-8 undulator developed by Tanaka and Kitamura [10]. The undulator radiation source has Gaussian distributions in the $x - y$, $x' - y'$, $x - x'$, and $y - y'$ spaces. In this study, we used a ray emission algorithm developed by Muramatsu *et al.* [11].

In the following, σ_x and σ_y denote the standard deviations of the horizontal and vertical electron beam dimensions, respectively. Similarly, $\sigma_{x'}$ and $\sigma_{y'}$ denote the standard deviations of the horizontal and

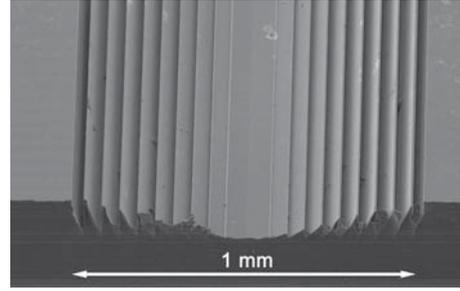


Fig. 4. Scanning electron micrograph of fabricated microprism array.

vertical angular beam divergences, respectively. The effective size $\Sigma_{x,y}$ and angular divergence $\Sigma_{x',y'}$ of the photon beam are $\Sigma_{x,y} = \sqrt{\sigma_{x,y}^2 + \sigma_p^2}$ and $\Sigma_{x',y'} = \sqrt{\sigma_{x',y'}^2 + \sigma_{p'}^2}$, respectively, where σ_p and $\sigma_{p'}$ are respectively the natural size and divergence of the photon beam. The natural size (divergence) is the photon beam size (divergence) emitted from a single electron (or a zero-emittance electron beam). σ_p and $\sigma_{p'}$ are expressed by $\sigma_p = \sqrt{\lambda L}/4\pi$ and $\sigma_{p'} = \sqrt{\lambda/L}$, where λ is the photon wavelength and L is the total length of the undulator (Kim [12]). Table 2 lists the relevant electron beam parameters of BL24XU and the effective photon beam parameters used in ray tracing. The photon energy E was set to 10 keV ($\lambda=0.124$ nm) and the total undulator length L was taken to be 4.48 m (26 mm \times 172 periods). Figs. 5(a)-(d) show spot diagrams at the source points of the $x - y$, $x' - y'$, $x - x'$, and $y - y'$, respectively. As mentioned above, they all have Gaussian distributions with the standard deviations, $\Sigma_{x,y}$ and $\Sigma_{x',y'}$, listed in Table 2. The number of emitted rays was 100,000.

2) Potential focusing ability of designed microprism array

The focusing properties of the prototype microprism array were investigated by ray tracing. The complex refraction index, n , of acrylic resin ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) was obtained from the Center for X-ray Optics (Gullikson [13]) as $\delta = 2.67150153 \times 10^{-6}$ and $\beta = 3.71373554 \times 10^{-9}$. First, only the vertical direction was assumed

Table 2. Relevant electron beam parameters for BL24XU and effective photon beam parameters used in ray tracing.

Notation	Parameter	Unit
σ_x	297.9	μm
σ_y	6.170	μm
$\sigma_{x'}$	12.26	μrad
$\sigma_{y'}$	1.100	μrad
E	10	keV
σ_p	1.875	μm
$\sigma_{p'}$	5.261	μrad
Σ_x	297.9	μm
Σ_y	6.449	μm
$\Sigma_{x'}$	13.34	μrad
$\Sigma_{y'}$	5.375	μrad

to be focused (see Fig. 1(a)). The optical system of BL24XU is shown in Fig. 6. There are two pairs of experimental hutches: A1-A2 and B2-B1 (Takano [14]). The microprism array was located in experimental hutch A1 and the incident beam was focused in hutch A2. A four-quadrant front-end slit (height: 1 mm; width: 1 mm) was located 30 m from the source point and the microprism array was located 46 m (z_1) from the source point. The microprism array was inclined at an angle of 80.5° (θ_1) relative to the incident beam; its focal length f was 12 m according to eq. 5. Therefore, the beam will be focused at a point 16.235 m (z_2) from the microprism array according to the thin-lens formula, $1/z_1 + 1/z_2 = 1/f$.

A double-crystal monochromator (monochromator A) with diamond crystals was employed for experimental hutches A1 and A2. Fig. 7 shows the focusing properties for three different values of z_2 . Figs. 7(a), (c), and (e) show the real-space ($x - y$) spot diagrams, while Figs. 7(b), (d), and (f) show phase-space ($y - y'$) spot diagrams. Figs. 7(a) and (b), Figs. 7(c) and (d), and Figs. 7(e) and (f) show spot diagrams for $z_2 = 11.235$ m (5 m upstream), 16.235 m (the focal point), and 21.235 m (5 m downstream), respectively. Figure 7 clearly confirms that the beam is focused at $z_2 = 16.235$ m, as predicted

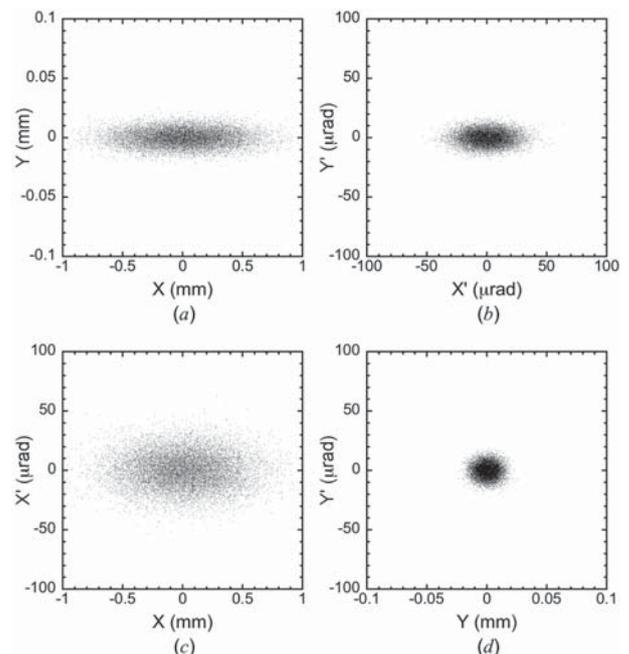
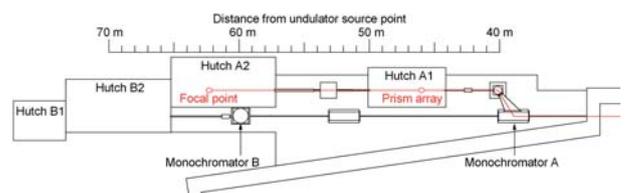

 Fig. 5. Spot diagrams at the source point: (a) $x - y$, (b) $x' - y'$, (c) $x - x'$, and (d) $y - y'$ spaces.


Fig. 6. Optical system of BL24XU of SPring-8.

by the thin-lens formula. The focused beam size was $\sim 68 \mu\text{m}$. In the phase-space spot diagrams, each cluster corresponds to a refracted beam from one microprism. Absorption was accounted for in the ray tracing. The transmission (i.e., the ratio of the number of transmitted rays to the number of incident rays) was 63.7%. As shown in Fig. 3, the average absorption increased with increasing number of the microprisms. The average transmission for all the microprisms was calculated to be 62.1% using eq. 4. These two values for the transmission are in good agreement with each other.

Next, both the vertical and horizontal directions were assumed to be focused (see Fig. 1(b)). The distance between the two microprism arrays was set

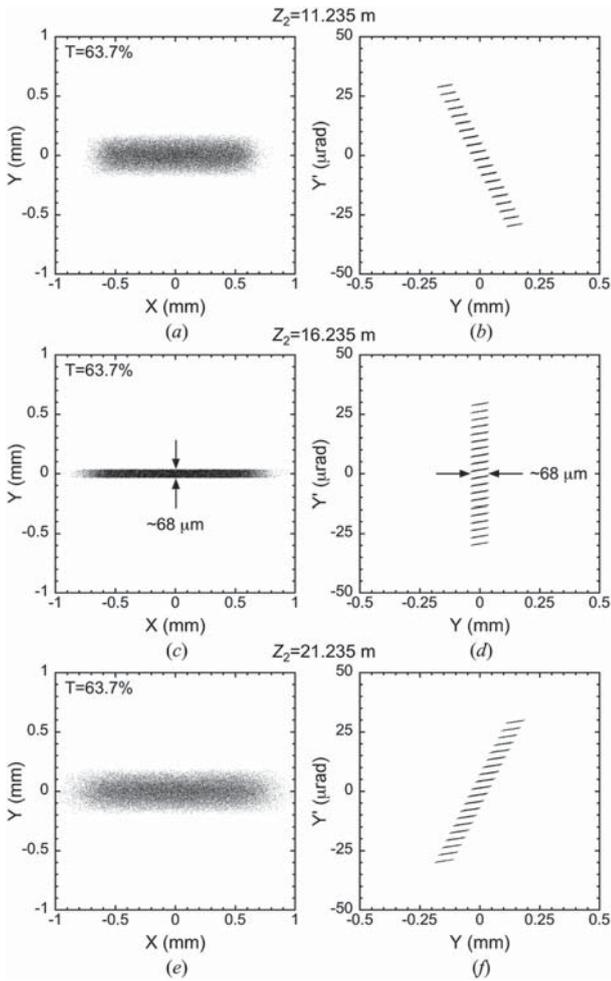


Fig. 7. Spot diagrams of (a), (c), and (e) real space ($x - y$) and (b), (d), and (f) vertical phase space ($y - y'$) at $z_2 =$ (a) and (b) 11.235, (c) and (d) 16.235, and (e) and (f) 21.235 m.

to 0.2 m and the angle at which the second microprism array was inclined, θ_2 , was set to 80.5° . Fig. 8 shows real-space spot diagrams at $z_2 = 16.235$ m (the focal point). Figs. 8(a), (b), and (c) respectively show real-space spot diagrams obtained with no microprism arrays, with only the vertical microprism array, and with both prism arrays. The microprism arrays reduced the beam size (defined as the full width at half maximum, FWHM) from 0.78 mm to $67 \mu\text{m}$ in the vertical direction and from 1.23 mm to $225 \mu\text{m}$ in the horizontal direction. The total number of rays was 50,856 in Fig. 8(a), 32,388 in Fig. 8(b), and 20,169 in Fig. 8(c) and thus the

transmission was 63.7% in Fig. 8(b) and 39.7% in Fig. 8(c). Here, we define the flux density in ray tracing as the total number of rays divided by the beam area (which is equal to the product of the vertical and horizontal FWHMs). Inserting perfectly formed microprism arrays would increase the flux density by factors of ~ 7.3 in Fig. 8(b) and ~ 25 in Fig. 8(c). If the beam area is restricted to $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (red in Fig. 8), the flux density will be increased by factors of ~ 7.9 (Fig. 8(b)) and ~ 23 (Fig. 8(c)). Figs. 9(a)-(d) show the spot diagrams for a focused beam in $x - y$, $x' - y'$, $x - x'$, and $y - y'$ spaces, respectively. The beam patterns are upright in both phase space directions (Figs. 9(c) and (d)), which confirms that the beam is focused in both directions at $z_2 = 16.235$ m.

Feasibility Tests of Prototype Microprism Arrays

The focusing properties of prototype microprism arrays were experimentally evaluated. A similar optical set to that shown in Fig. 6 was used. In hutch A1, a four-quadrant slit (height: 1 mm; width: 1 mm) was placed 80 cm in front of the front microprism array. Hutches A1 and A2 were connected by a 7.3-m-long vacuum path. To suppress air absorption, 4.3-m-long and 3.4-m-long vacuum paths were aligned with the optical axes in hutches A1 and A2, respectively. The air path was 1.3 m long and 53% of the incident x-rays were absorbed along it. An X-ray charge-coupled device (CCD) camera installed after the focal point was used for optical alignment. When measuring the intensity, a PIN photodiode detector was placed immediately in front of the CCD camera. To measure the two-dimensional beam profile, a rectangular aperture (height: $20 \mu\text{m}$; width: $50 \mu\text{m}$) was installed at the focal point. While scanning the rectangular aperture in two dimensions, the intensity after the aperture was measured by the PIN detector. The PIN photodiode current was converted into photon flux. Figs. 10(a)-(d) show the measured two-dimensional beam profiles without microprism

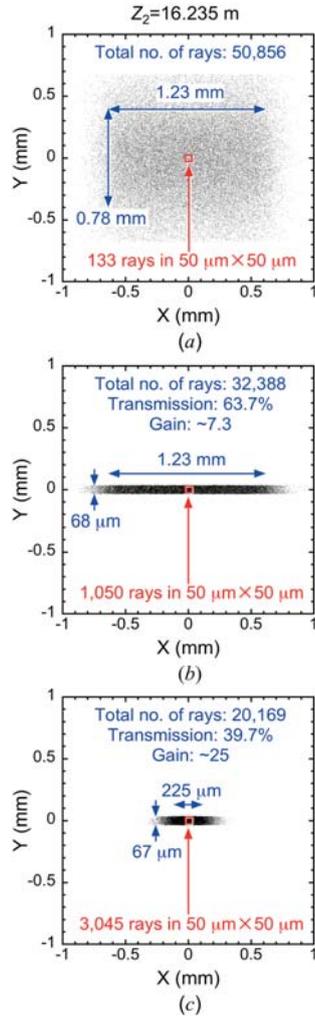


Fig. 8. Real-space spot diagrams at $z_2 = 16.235$ m (focal point) (a) without, (b) with only vertical microprism array, and (c) with both vertical and horizontal microprism arrays.

arrays, with only horizontal focusing, with only vertical focusing, and with both horizontal and vertically focusing, respectively. These figures also show the photon flux, the transmission, the horizontal (X) and vertical (Y) FWHMs of the beam profiles, and the corresponding photon flux density. Here, the flux density is defined as the flux divided by the beam size ($= \pi/4 \times \text{vertical FWHM} \times \text{horizontal FWHM}$).

An incident beam with a size of $655 \mu\text{m}$ (X) \times $679 \mu\text{m}$ (Y) was focused to $365 \mu\text{m}$ (X) \times $133 \mu\text{m}$ (Y) when both prism arrays were inserted. This increased the photon flux density by a factor of ~ 3 at the focal position. Since ray tracing gave a focused beam

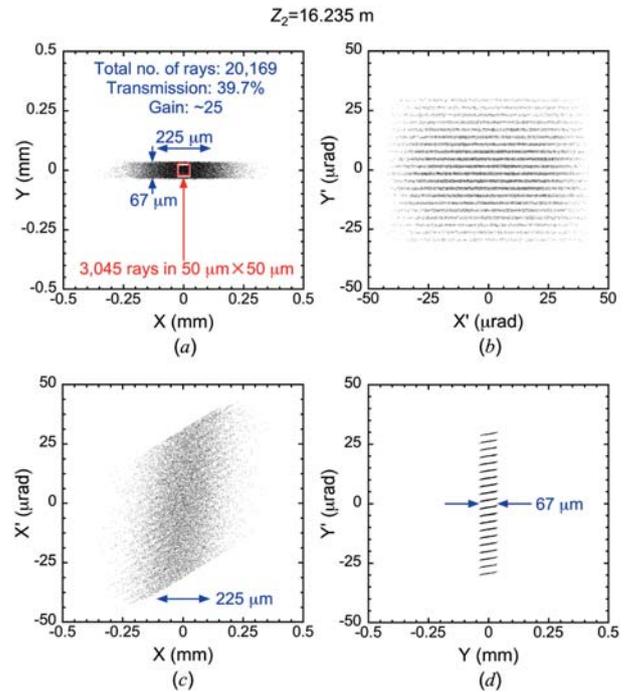


Fig. 9. Spot diagrams of the focused beam in (a) $x - y$, (b) $x' - y'$, (c) $x - x'$, and (d) $y - y'$ spaces.

size of $225 \mu\text{m}$ (X) \times $67 \mu\text{m}$ (Y) (Fig. 8(c)), the experimentally measured beam size was 1.6 (X) and 2.0 (Y) times larger. The most probable cause for this is that the microprism array was not perfectly fabricated. As Fig. 4 shows, the apexes are slightly rounded especially on the outer side. In addition, the apex angles were machined to an accuracy of 1° , which may be too large. Furthermore, the different FWHMs of the incident beam size for ray tracing (Fig. 8(a)) and the experiment (Fig. 10(a)) also reduce the experimental gain. Other causes will be investigated in future studies. However, since the calculated transmissions are 63.7% and 39.7% in Figs. 8(b) and (c), the experimental transmissions of 56% and 32% are not too different. Although the experimental focusing performance is considerably worse than that predicted by the ray-tracing calculations, a practical gain in the photon flux density has been obtained and the potential of the microprism array as a pre-focusing device has been demonstrated. By improving the fabrication techniques, the present

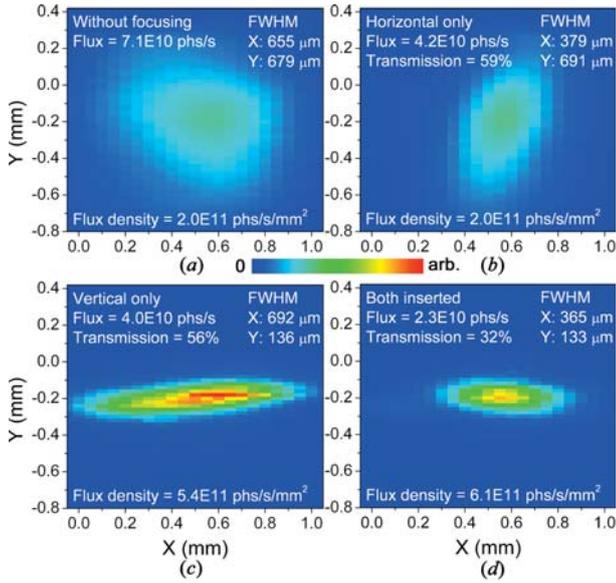


Fig. 10. Measured two-dimensional beam profiles obtained (a) without microprism arrays, (b) only horizontal focusing, (c) only vertical focusing, and (d) both horizontal and vertically focusing.

microprism array can enhance existing X-ray beam-lines.

Resistance to radiation damage is one of the most critical properties of X-ray optical devices. Since the microprism array is made of acrylic resin, it will have a low resistance to radiation damage. However, if the dose rate is maintained below a critical dose rate, the present microprism array will be suitable for practical use. Fig. 11 shows the time variations of the peak intensity and the FWHM of a vertically focused beam (corresponding to Fig.10(c)). To reduce the incident dose rate, the microprism array was scanned continuously in the x -direction between $x = -1.25$ mm and $x = +1.25$ mm with a scan speed of $50 \mu\text{m/s}$ while the beam was incident on the microprism array. After 9 h of continuous irradiation, there was no apparent degradation in either the peak intensity or the FWHM; thus, the acrylic resin microprism array is suitable for practical use under the conditions for hutch A1. The incident photon energy was 10 keV ($= 1.6 \times 10^{-15}$ J) and the flux was measured to be 3.2×10^{10} photons/s, which gives an incident power of $51 \mu\text{W}$. The

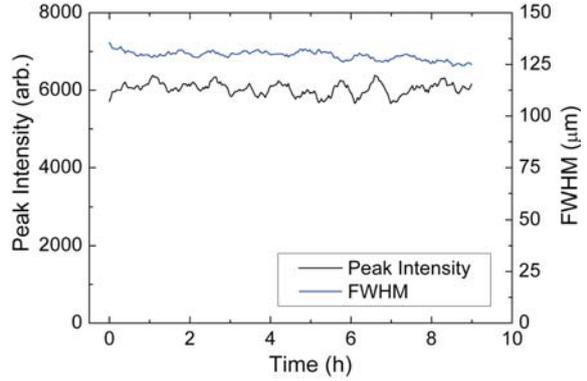


Fig. 11. Time variations of peak intensity and FWHM of vertically focused beam.

incident beam size was restricted to 1 mm (X) \times 1 mm (Y) by the four-quadrant slit. Accounting for the continuous scanning in the x -direction between ± 1.25 mm, gives a critical incident power density of over $20 \mu\text{W}/\text{mm}^2$. When the incident power density approaches the critical power density, the dose rate can be easily reduced by increasing the scanning range. We intend to investigate the details of the resistance to radiation damage in the future.

Acknowledgements

This work was supported by KAKENHI (21604006).

References

- [1] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, and B. Lengeler, *Nature* **384**, 49 (1996).
- [2] B. Lengeler, C. G. Schroer, M. Kuhlmann, B. Benner, T. F. Günzler, O. Kurapova, A. Somogyi, A. Snigirev, and I. Snigireva, *AIP Conference Proceedings* **705**, 748 (2004).
- [3] C. G. Schroer, O. Kurapova, J. Patommel, P. Boye, J. Feldkamp, B. Lengeler, M. Burghammer, C. Riekel, L. Vincze, A. van der Hart, and M. Kuchler, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 124103 (2005).
- [4] Y. Ohishi, A. Q. R. Baron, M. Ishii, T. Ishikawa, and O. Shimomura, *Nucl. Instr. & Meth. A* **467-468**, 962 (2001).
- [5] Y. Kohmura, M. Awaji, Y. Suzuki, T. Ishikawa, Yu, I., Dudchik, N. N. Kolchevsky, and F. F. Komarov, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4161 (1999).
- [6] W. Chao, J. Kim, S. Rekawa, P. Fischer, and E. H. Anderson, *Optics Express* **17**, 17669 (2009).

-
- [7] J. Vila-Comamala, S. Gorelick, E. Färm, C. M. Kewish, A. Diaz, R. Barrett, V. A. Guzenko, M. Ritala, and C. David, *Optics Express* **19**, 175 (2011).
- [8] Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, K. Takai, Y. Kagoshima, and J. Matsui, *Nucl. Instr. & Meth. A* **467-468**, 670 (2001).
- [9] T. Matsushita and H. Hashizume, *Handbook on Synchrotron Radiation*, vol. **1A**, edited by E.-E. Koch, p. 276. Amsterdam, 1983, North Holland.
- [10] T. Tanaka and H. Kitamura, *Nucl. Instr. & Meth. A* **364**, 368 (1995).
- [11] Y. Muramatsu, Y. Ohishi, and H. Maezawa, *KEK Internal Report*, 87-10 (1988) (in Japanese).
- [12] K. J. Kim, *Nucl. Instr. & Meth. A* **246**, 71 (1986).
- [13] E. M. Gullikson, *X-ray Interaction with Matter Calculator*, http://henke.lbl.gov/optical_constants/, (2010).
- [14] H. Takano, *SPring-8 Research Frontiers 2008*, 190 (2009).

Mixture Formation of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier

Hiroo Omi^{1,2}

¹NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation,

²NTT Nanophotonics Center, NTT Corporation

Abstract : Thin films composed of polycrystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ grains and crystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ layers were formed on a Si(111) substrate by RF - sputtering and subsequent thermal annealing in Ar gas ambient up to 1100 °C. The films were characterized by synchrotron radiation grazing incidence X-ray diffraction and micro photoluminescence measurements. In the annealed film of 950 °C it is observed that the $I_{15/2} - I_{13/2}$ Er^{3+} photoluminescent transition exhibits simultaneously maximum intensity and peak width at room temperature. This effect satisfies the requirements for broadening the C-band of an optical amplifier on Si.

Keywords : Grazing incidence X-ray diffraction, Erbium silicate, thin film, silicon

Introduction

Erbium silicates (*e.g.* Er_2SiO_5 and $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) and erbium oxide (Er_2O_3) have great potential as optical amplifier materials in silicon photonics [1–15]. Recent research has shown optical gain in waveguide erbium - doped amplifiers [4, 5]. However, the luminescence is limited by concentration quenching mechanisms, such as energy migration and up - conversion between Er^{3+} ions. Therefore, yttrium (Y), which has almost the same ionic radius as erbium (Y^{3+} of 0.9 Å, Er^{3+} of 0.89 Å) and is optically inactive is incorporated to increase the luminescence efficiency of the Er ions in the silicates and oxides by forming $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5$ and $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ [4–7]. In addition, for further enhancement of the emission, ytterbium (Yb), with an ionic radius of 0.99 Å in Yb^{3+} , has been incorporated in silicates and oxides. The incorporation of Yb effectively promotes the energy transfer from the Yb ions to Er ions, which results in high efficiency of the Er ion luminescence when pumped at a wavelength of 980 nm [3, 12]. Significant gain has been demonstrated in Yb-Er silicate slot waveguides [4, 5].

In order for these materials to be used as gain media for optical amplifiers, they have to fulfill the requirement of broadband luminescence at the region of the C-band telecommunication transmission wavelengths (1530–1565 nm). Flat regions and broad peaks in the photoluminescence spectrum are required for broadband amplification. However, it is well known that the photoluminescence of Er^{3+} ions within crystalline materials exhibits sharp, but not broad peaks due to the regular crystal fields [15]. This implies that the single crystals of such materials are not suitable for broadening the C-band. To that end, one of the next steps for implementing an optical amplifier on Si is to broaden the C-band by incorporating Er into a crystalline host material such as Yb, which allows better Er concentrations and reduces the non-radiative mechanisms in rare-earth ion doped crystals.

In this report, I report the growth of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ crystalline mixtures on Si(111) substrates. The films were fabricated by RF - sputtering of Er_2O_3 , Yb_2O_3 on Si and subsequent annealing in Ar atmosphere. I

propose that this mixture formation simultaneously enhances and broadens the photoluminescence of the Er^{3+} ions in the C-band at room temperature [16].

Experimental

The Erbium-Ytterbium composed products were obtained by RF- magnetron sputtering at room temperature in oxygen atmosphere. A 10 nm thick film of Er_2O_3 was sandwiched between 80 and 20 nm thick films of Yb_2O_3 on Si(111) substrates. The deposited films were thereafter annealed in an annealing furnace under Ar ambient for annealing time of (t) = 1–3 hours at temperatures (T_a) in the range of 900–1100 °C. Prior to the photoluminescence (PL) measurements, synchrotron grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) experiments were performed to the thermally annealed samples at the BL24XU in SPring-8 using an X-ray wavelength of 1.24 Å and an incidence angle of 1.0° [8]. PL measurements were

performed with a Ti: sapphire laser at 980 nm with an excitation power of around 10 mW and at temperatures between 4 and 300 K. The excitation laser was focused to spot size of 2- μm diameter through objective lens with a numerical aperture of 0.42. The PL spectra were detected using a 0.5-m spectrometer and cooled InGaAs detector [8,10].

Results and Discussion

Figure 1 shows the typical X-ray powder diffraction patterns obtained from the as-grown samples [Fig. 1(a)] and the samples annealed in Ar ambient at 900, 1000, and 1100 °C for $t = 2$ h [Figs. 1(b)-(d)]. The main peaks in Figs. 1(b), (c) and (d) are assigned to (211), (222), (123), (400), (411), (422), (134), (440), and (611) reflections from the bixbyite structure of Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Yb}$ or Er), according to the joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) cards no. 41–1106 for Yb_2O_3

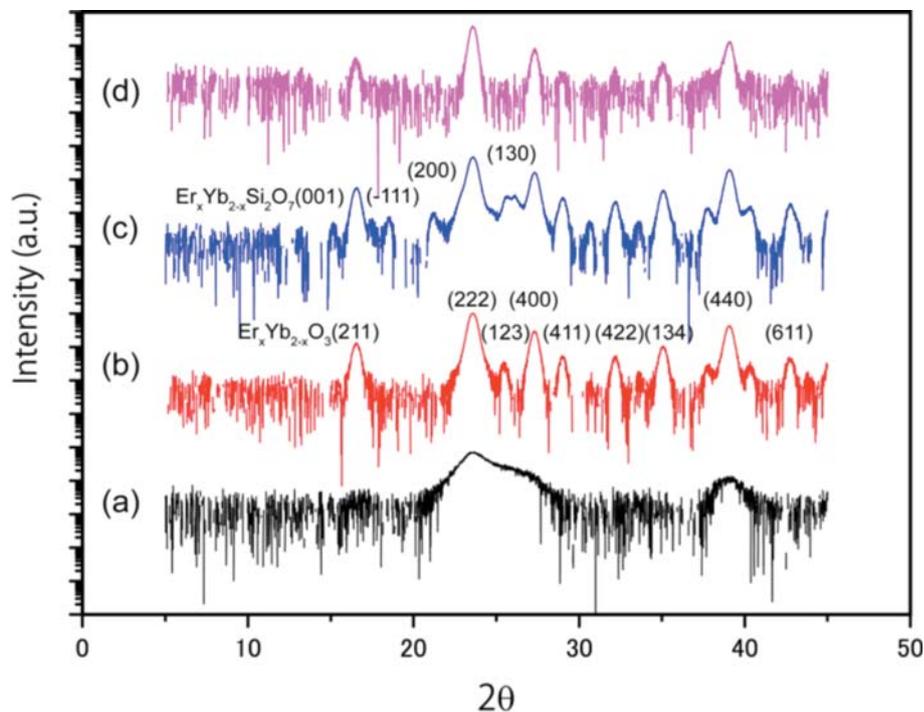


Fig. 1. $\theta-2\theta$ X-ray powder diffraction pattern obtained at the incidence angle of 1.0° from the samples (a) as-grown at room temperature and annealed at (b) 900 (c) 1000 and (d) 1100 °C in an Ar ambient. The X-ray wavelength was 0.124 nm.

and no. 43–1007 for Er_2O_3 . From the diffraction peaks, the lattice constant is estimated to be 10.5071 Å, which is between the lattice constant of Yb_2O_3 (10.4854 Å) and Er_2O_3 (10.5672 Å). This indicates that the thermal annealing produces mixed polycrystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ on Si(111), which means that the Er ions of Er_2O_3 are partially incorporated into the lattice sites of Yb_2O_3 and/or the Yb ions of Yb_2O_3 are incorporated into the lattice sites of Er_2O_3 . The size of the polycrystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ is around 20 nm for $T_a = 900$ °C according to the analysis of the diffraction peak width at $T_a = 900$ °C.

The increase of T_a from 900 to 1000 °C induces the appearance of additional peaks at 15.11°, 18.46°, 21.18°, and 26.12°, as seen in Fig. 1(c), which corresponds to the (001), (-111), (200), and (130) reflections of $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Ln = Yb or Er), according to the JCPDS cards of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (no. 25–1345) and $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (no. 25–1416). This suggests the formation of polycrystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ in addition to polycrystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ at $T_a = 1000$ °C. The formation of the silicate indicates that Si diffuses into the oxide film and reacts with Yb, Er, and O during the thermal annealing for temperatures $T_a > 900$ °C, as was reported in H. Ono *et al.* work [17], which is expected to be confirmed in the following TEM/EDS, experiments. With further increase of the T_a up to 1100 °C, the GIXD peaks become the same as those at $T_a = 900$ °C, indicating the presence of the oxide. The polycrystalline sizes of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ are estimated to be around 20 nm at $T_a = 1000$ °C and 33 nm at $T_a = 1100$ °C. Note, however, that the optical microscope images show the surface covered by two types of islands (the oxide and silicate) at $T_a = 1100$ °C but not by uniform layers as in the case of samples annealed at 900 °C. This is confirmed by micro-PL, even though the diffractions from the silicates are not seen in Fig. 1(d). The absence of the diffraction from the silicates in Fig. 1(d) is probably due to the fact that the island formation at $T_a = 1100$ °C reduces the total volume of the silicates which are formed at the interface between the films and Si substrate at T_a

< 1100 °C. Therefore, I determined that the crystalline $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ coexist in the films annealed between $T_a = 900$ and 1000 °C.

Figures 2(a) and (b) show the PL spectra and their peak intensities obtained from samples at 4 K as a function of T_a . For $T_a = 900$ °C. The PL spectrum has two sharp peaks at 1535 and 1548 nm, which are due to the transition between the $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$ levels at the lattice sites of C_2 and C_{3i} of the bixybite Ln_2O_3 (Ln = Er or Yb) structure [9, 11, 14]. Note however, that the spectrum is similar but not identical to that of the Er_2O_3 . These results indicate that the thermal annealing at 900 °C causes Er^{3+} ions of Er_2O_3 to be partially incorporated into the two different sites of Yb_2O_3 , which supports the formation of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ grains evident from the GIXD. Interestingly, at $T_a = 950$ and 1000 °C, new main peaks appear at 1529 and 1530 nm, in addition to those at 1535/1548 nm, which is coincident with the emergence of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ evidenced by the GIXD. Additionally, the PL spectrum obtained from an island on the surface of the sample annealed at $T_a = 1100$ °C, has a principle peak at 1529 nm, which is in agreement with the peak of the $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ films on Si waveguides [4, 5]. The results indicate that the emergence of the 1529/1530 nm peaks from the samples annealed at $T_a = 950$ and 1000 °C are due to the formation of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ in the film.

In Figure 2(c), I show typical PL spectra obtained from the samples at 300 K. It is evident that Er – PL becomes maximum in intensity at $T_a = 950$ °C when the PL spectra are integrated at the C-band. I also plot the effective bandwidth (λ_{eff}) of PL spectra obtained at 300 K in Fig. 2(d) and those at 4 K as a function of T_a . The effective bandwidth is defined as $\lambda_{\text{eff}} = \int I(\lambda)d\lambda/I_{\text{max}}$ where $I(\lambda)$ is the PL intensity at wavelength λ and I_{max} is the maximum peak intensity [18]. As can be seen in Fig. 2(b) and (d), not only the intensity but also the effective bandwidth of the PL spectrum are maximum at 950 °C with respect to T_a . In the spectrum at $T_a = 950$ °C, two different maxima of the main peaks 1529/1530 nm in $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$, and those at 1535 and 1548 nm in

$\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ are significantly overlapped, producing inhomogeneous broadening at the C-band at 300 K. The maximum λ_{eff} of the spectrum is about 36 nm at $T_a = 950^\circ\text{C}$, which nearly corresponds to the bandwidth of the C-band (35 nm = 1565–1530 nm). It is worth noting that the bandwidth at 300 K is approximately three times larger than that at 4 K for the sample annealed at $T_a = 950^\circ\text{C}$ [Fig. 2(d)]. This can be attributed to the fact that more transitions between the $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$ levels of Er^{3+} ions in $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ become available as the temperature increases [9].

Conclusion

Mixtures of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$ and $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ were synthesized on a Si(111) substrate by means of RF-sputtering and subsequent thermal annealing in an Ar ambience at temperatures between 900°C and 1100°C . I found that the uniform interfacial single-crystalline layers of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ beneath the layers of polycrystalline grains of $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{O}_3$, which are formed simultaneously at $T_a = 950^\circ\text{C}$, exhibit a strong and broad PL spectrum from the Er^{3+} ions in the film in the C-band at room temperature.

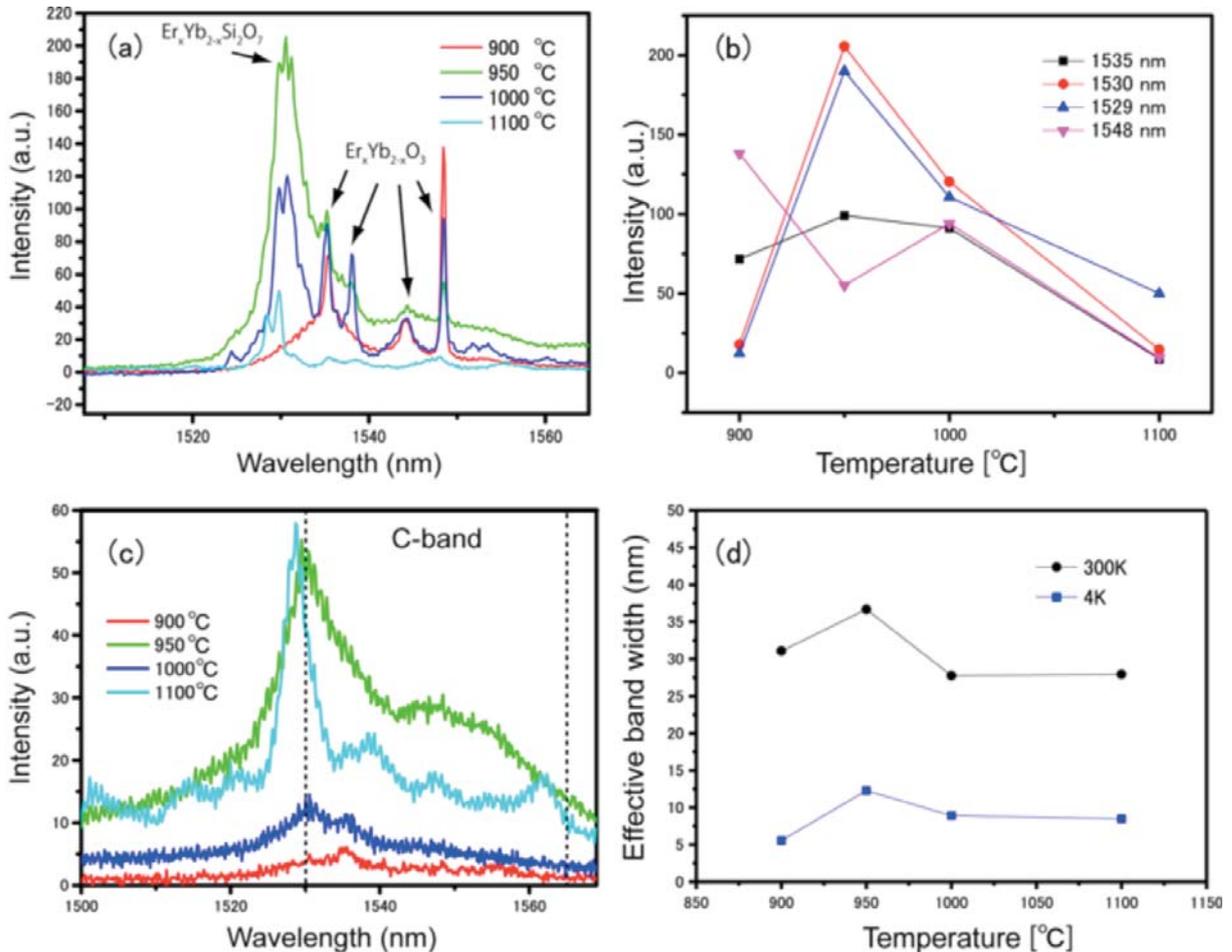


Fig. 2. Photoluminescence spectra from samples annealed at $T_a = 900, 950, 1000,$ and 1100°C , obtained at (a) 4 K and (c) 300 K with excitation wavelength at 980 nm. (b) PL intensity measured at 300 K as a function of T_a . (d) Effective bandwidth of PL spectra measured at 4 K and 300 K as a function of T_a .

事業への貢献

光情報通信事業に革新をもたらす通信波長帯発光材料の開発に貢献する。

References

- [1] K. Suh, M. Lee, J. S. Chang, H. Lee, N. Park, G. Y. Sung, and J. H. Shin, *Optics Express* **18**, 7724 (2010).
- [2] M. Miritello, P. Cardile, R. L. Savio, and F. Priolo, *Optics Express* **19**, 20761 (2011).
- [3] X. J. Wang, B. Wang, L. Wang, R. M. Guo, H. Isshiki, T. Kimura, and Z. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 071903 (2011).
- [4] R. Guo, X. Wang, K. Zang, B. Wang, L. Wang, L. Gao, and Z. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 161115 (2011).
- [5] R. Guo, B. Wang, X. Wang, L. Wang, L. Jiang, and Z. Zhou, *Optics Lett.* **37**, 1427 (2012).
- [6] S. Sani, K. Chen, X. Duan, J. Michel, L. C. Kimerling, and M. Lipson, *J. Elec. Mat.* **33**, 809 (2004).
- [7] R. L. Savio, M. Millitello, P. Cardile, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.* **106**, 043512 (2009).
- [8] C. P. Michael, H. B. Yuen, V. A. Sabnis, T. J. Johnson, R. Sewell, R. Smith, A. Jamora, A. Clark, S. Semans, S. P. B. Stanckovic, and O. Painter, *Optics Express* **16**, 19649 (2008).
- [9] H. Omi, T. Tawara, and M. Tateishi, *AIP Adv.* **2**, 012141 (2012).
- [10] H. Omi and T. Tawara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 02BG07 (2012).
- [11] A. M. Grishin, E. V. Vanin, O. V. Tarasenko, S. I. Khartsev, and P. Johansson, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021114 (2006).
- [12] J. Hoang, R. N. Schwartz, K. L. Wang, and J. P. Chang, *J. Appl. Phys.* **112**, 063117 (2012).
- [13] L. Yin, H. Ning, S. Turkdogan, Z. Liu, P. L. Nichols, and C. Z. Ning, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 241905 (2012).
- [14] P. Cardile, M. Miritello, F. Ruffiono, and F. Priolo, *Opt. Mat. Exp.* **3**, 11 (2012).
- [15] J. B. Gruber, K. L. Nash, D. K. Sardar, U. V. Valiev, N. Ter-Gabrielyan, and L. D. Merkle, *J. Appl. Phys.* **104**, 023101 (2008).
- [16] H. Omi, Y. Abe, M. Anagnosti, and T. Tawara, *AIP Adv.* **3**, 042107 (2013).
- [17] H. Ono and T. Katsumata, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1832 (2001).
- [18] M. J. Weber, J. D. Myers, and D. H. Blackburn, *J. Appl. Phys.* **52**, 2944 (1981).

高立体規則性ポリブタジエン系材料の構造と特性 – X線散乱解析による一軸伸長結晶化挙動の観察 –

Relationship Between Structure and Properties on Highly Stereo-regular Polybutadiene – Observation of Uniaxial Strain-induced Crystallization Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) Measurement –

松下忠史¹, 今泉公夫¹, 岩瀬勝弘², 桑本滋生³, 漆原良昌³, 李雷³, 櫻井伸一⁴
Tadashi Matsushita¹, Kimio Imaizumi¹, Katsuhiko Iwase², Shigeo Kuwamoto³,
Yoshimasa Urushibara³, Lei Li³, and Shinichi Sakurai⁴

¹旭化成株式会社, ²旭化成ケミカルズ株式会社, ³兵庫県立大学放射光ナノテクセンター, ⁴京都工芸繊維大学
¹Asahi Kasei Corporation, ²Asahi Kasei Chemicals Corporation, ³Synchrotron Radiation Nanotechnology
Laboratory, University of Hyogo, ⁴Kyoto Institute of Technology

概要: 天然ゴムと合成ゴムとの構造・物性の相関性を比較する目的で、立体規則性の高いポリブタジエン系材料（未加硫）を用いて、一軸延伸変形時の構造変化をX線散乱手法によって解析した。その結果、天然ゴムと同様に合成ポリブタジエン系材料において、一定の延伸倍率にまで伸長された試料について結晶化が確認された。さらに、延伸条件によって伸長結晶化挙動が大きく影響を受けることが明らかになった。これらの高立体規則性ポリブタジエン系材料の伸長結晶化挙動は、天然ゴムのそれとは違った挙動を示すという興味深い結果も得られた。

キーワード: 高立体規則性ポリブタジエン, 一軸伸長, 伸長結晶化, X線散乱

背景と研究目的

天然ゴムは、従来から様々な分野に用いられてきた代表的な汎用高分子材料である。近年、環境にやさしい、省資源・エネルギーに優れた素材として、天然ゴム並びに合成ゴムと種々の充填材とを複合化した材料が注目されている。

天然ゴムの（合成ゴムとの比較における）種々の優れた特性は、例えば、大型車両や航空機に用いられるタイヤ用材料は依然として天然ゴムが主体であることからわかるように、通常のSBRなどの一般的なゴム材料では凌駕できない。

一方で、学術的な観点から、合成ゴムにおける力学的な特性（ex. 変形や破壊など）は粘弾性体としての力学的なエネルギーの散逸過程に依存することが理論や実験を通じて、そのかなりの部分が明らかにされつつある。対照的に、天然ゴムについては、かかる物

理化学的な解釈は現在でもなお困難であると考えられている。典型的な事例としては、引張応力を外場として印加することによって、伸長方向に結晶化する現象（伸長結晶化）が報告されている [1]。

このような天然ゴムをはじめとするゴム材料の構造・物性相関性の研究においては、広角X線回折（WAXD）による結晶構造解析が有力な手段として活用されてきた [2]。近年のシンクロトロン放射光に代表される高分解能解析手法の発展によって、ゴム材料におけるポリマー・マイクロ構造について、X線散乱（WAXS & SAXS）や中性子線散乱（SANS）による解析が精力的に行われており、そうした高次構造が関連すると考えられる天然ゴムにみられる特異的な物性発現との関係についても詳細な研究がなされている [3]。

我々は、これらの高機能性材料を開発するに際して、とくにこれらの合成ポリブタジエンや合成ポリイソプレンの立体規則性に着目し、高度に分子設計されたポ

Table 1. 試料

サンプル	分子量 M_w (K)	分子量分布 M_w/M_n	Cis 構造単位含有率 (%)	引張状況	結晶化 ^{*1)}
HPB01	954	3.67	99.3	破断 (520%)	—
HPB02	970	2.71	99.6	破断 (1,410%)	—
HPB03	1,070	3.74	99.4	破断 (650%)	—
HPB04	1,090	2.86	96.9	破断なし	—
HPB05	1,200	2.27	96.7	破断なし	○
HPB06	1,210	2.52	98.4	破断 (710%)	—
HPB07	1,270	2.59	98.8	破断なし	—
HPB08	1,310	1.95	88.9	破断 (460%)	—
HPB09	1,310	2.49	97	破断なし	○
HPB10	1,680	2.58	92.5	破断 (610%)	—
HPB11	1,710	3.00	98.6	破断なし	○
HPB12	1,790	2.21	98.9	破断なし	○
HPB13	2,050	2.76	98.5	破断なし	○
HPB14	2,150	2.86	98.6	破断なし	○
NR ^{*2)}			100	破断なし	△

*1) 延伸速度：5 mm / 秒, *2) 天然ゴム

リマーの構造と物性との関係を解明するために、大型放射光施設 (SPring-8) をもちいた構造解析を行っている。

ポリブタジエン系材料の一軸延伸による結晶化挙動

立体規則性の比較的高い合成ゴム (ポリブタジエン およびポリイソプレン) および天然ゴムを用いて、それぞれ以下の方法にて一軸方向への伸長過程を广角 X 線散乱法 (WAXS) にて追跡した。

実験

実験は SPring-8 ビームライン：BL08B2 において実施した。

1) 試料 (Table 1 参照)

ポリブタジエン (未架橋) 試料を用いた。試料をクロロフォルムまたは THF に溶解 (1 wt%) させた後、常温下に静置して溶媒を除去して薄膜を調製した (膜厚：0.2~2.0 mm^t)。

2) X 線散乱測定 (Fig. 1 参照)

一軸伸長過程における散乱測定 (*in-situ* WAXS) を実施した：

波長：0.1 nm；カメラ長：104.3 mm (WAXS)；検出

器：二次元半導体検出器 (PILATUS)；測定時間：0.2, 1.0, 5.0 sec/回。

3) 一軸延伸配向

試料を専用の一軸延伸装置にて、延伸速度：0.1, 1.0, および 5.0 mm/sec で伸長させた (最大延伸倍率：1400%)。

結果および考察

未架橋ハイシスポリブタジエン (HPB) の伸長試験の結果、分子量 (M_w) が 1,000,000 以下の比較的低分子量試料では引張応力が極めて低く、伸長結晶化が発現し難い傾向を示した。これらの試料は、多くの場合、伸長過程でネッキングが見られる前に破断した (Table 1 参照)。それに対して、分子量 (M_w) が 2,000,000 程度の比較的高分子量試料の場合には、明確なネッキングが発現し伸長結晶化が確認された。以上のことから、十分な大きさの絡み合い点間分子量を有する比較的高分子量の HPB では、伸長過程における分子鎖のすり抜けが抑制され、結果として十分な配向による伸長結晶化が誘起されるものと考えられる (Fig. 2 参照)。

伸長結晶化と高分子鎖の立体規則性との関係については、定量的な見積もりが不十分ではあるが、シス含

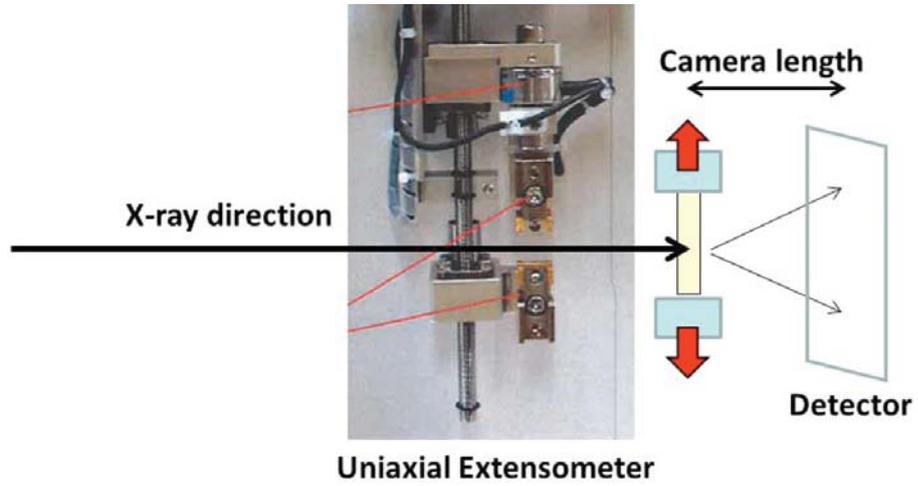


Fig. 1. Uniaxial extensometer for *in situ* WAXS measurement.

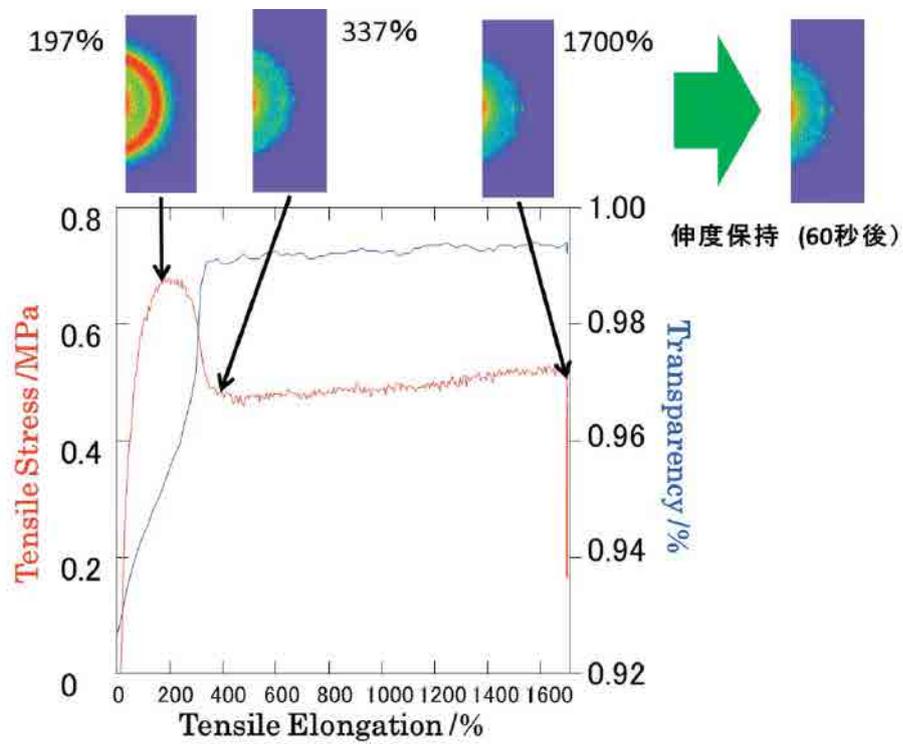


Fig. 2. Uniaxial strain-WAXS *in situ* measurement with HPB13.

有率がほぼ 100%の試料では、比較的シス含有率の低い、すなわち 90%前後のそれと比較して、伸長結晶化し易い傾向がある。また、伸長過程において、歪み速度が大きいほど伸長結晶化しやすく、結晶化度も向上することが分かった。さらに、歪み速度が大きいほど、応力緩和時の結晶成長速度が大きいことも明らかになった。

このことは、歪み速度が増大するにしたがって、分子鎖配向度が高くなり、融点の上昇によると考えられる過冷却効果によって結晶成長速度が増大するという説明が可能である。

今後の課題

今後の展開としては、立体規則性の影響をより厳密に考察する目的で、マイクロ構造（とくにヘテロ構造の分布）の影響を詳細に調べ、さらに架橋（加硫）の影響についても、HPB の伸長結晶化挙動への影響、さらには特性との相関性についてさらに詳細に調べる。

事業への貢献

今回の一連の研究成果については、当社の合成ゴム事業において、今後、省エネ、高耐久性材料の製品化へ向けての技術開発にとって、有用な知見となり得る。さらに、「ゴムの伸長結晶化」のような特性は天然ゴムや合成ゴムを問わず種々のゴム材料の物性発現に深く関与している。こうした点からも、今回のような知見が広く産業界に有効に活用されるものと期待している。

参考文献

- [1] Y. Ikeda and S. Kohjiya, *J. Soc. Rheol. Jpn.* **36**, 9-17 (2008).
- [2] J. R. Katz, *Naturwissenschaften* **13**, 410 (1925); *Kolloid Z.* **36**, 300 (1925); *ibid.* **37**, 19 (1925).
- [3] T. Karino *et al.*, *Biomacromol.* **8**, 693-699 (2007).

Cr を含む酸化鉍物相における Cr イオン近傍の局所微細構造の解析 Fine Structure Analysis of Cr Ions dispersed in Oxide Compounds

鈴木 賢紀¹, 金児 晋太郎¹, 松井 純爾², 横山 和司², 野瀬 惣市²,
梅咲 則正¹, 田中 敏宏¹

Masanori Suzuki¹, Shintaro Kaneko¹, Junji Matsui², Kazushi Yokoyama², Souichi Nose²,
Norimasa Umesaki¹, and Toshihiro Tanaka¹

¹ 大阪大学大学院工学研究科, ² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Graduate School of Engineering, Osaka University,

²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要： Cr を含有する酸化鉍物相について、Cr イオンの存在形態を明らかにするために、X 線吸収スペクトルによる分析を用いて Cr イオン近傍の局所微細構造の解析を行った。MgO 相へ空気または不活性ガス雰囲気にて Cr を固溶させ、Cr イオンの存在形態を調査した結果、固溶した大半の Cr イオンは雰囲気によらず 3 価の状態が存在することが示された。一方、空気雰囲気にて焼成した Cr 含有 Dicalcium silicate 化合物について、Cr イオンは主に 6 価の状態が存在する可能性が示唆された。

キーワード： Cr イオン, 酸化鉍物相, 局所微細構造, X 線吸収スペクトル

背景と研究目的

Cr を含有する鉍物相は天然にも多く存在するが、これらの鉍物相へ微量に含まれる Cr 成分の存在形態は必ずしも明らかにされていない。これらの鉍物相からは環境に悪影響を及ぼす Cr(VI) の溶出が懸念されることから、Cr(VI) 溶出の要因を明らかにするために、鉍物相中で Cr イオンがどのような化学形態（価数、配位状態）で存在するかを明らかにする必要がある。

Cr イオンは鉍物相中で 2~6 価の様々な価数をとる可能性があり、また Cr イオン近傍に酸素イオンを伴うことから、同一相中でも酸化状態によって複雑な配位構造を持つことが予想される。特に、Cr イオンが酸化されて 4 価以上の価数を持つ場合には複数の酸素イオンを伴って大きな錯イオンを形成することから、このような Cr イオンが鉍物相中へ固溶する場合には周囲の構造を歪ませ、鉍物相そのものの構造安定性にも影響を及ぼす可能性が考えられる。

本研究では Cr 成分を微量に含む種々の酸化鉍物相について、Cr-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを測定することによって、Cr ならびに周囲の酸素イオンの配位状態を解析し、鉍物相へ固溶した Cr 成分の

存在形態を明らかにすることを目的とする。特に、上述の観点から Cr イオンの酸化状態と母相中における Cr 近傍局所構造の係に注目し、空気または不活性ガス雰囲気下での焼成によって Cr イオンを固溶させた酸化鉍物相を作製し、兵庫県ビームラインの利用によって得られる Cr-K 吸収端近傍の高分解能 XANES スペクトルならびに EXAFS スペクトルの測定結果から、Cr イオンの電子状態、ならびに Cr イオン - 酸素イオン間の結合距離を解析し、Cr イオンの導入によって鉍物相における Cr イオン近傍の配位構造がどのように影響を受けているかを調査する。

実験方法

本研究では、鉍物相として MgO ならびに Dicalcium silicate (Ca_2SiO_4) に着目した。MgO 化合物は、Cr 酸化物と Spinel (MgCr_2O_4) 複合酸化物を形成するが、1000°C 以上の高温下では MgO 単一相の状態では 7~10 wt% の Cr 固溶度を有することが知られている [1]。また、Dicalcium silicate 化合物は複数の異なる結晶構造を有し、B や P など種々の異種成分を固溶することが実験的に確かめられている [2-4]。ただし、これ

ら鉱物相中へCrイオンが固溶した場合、Crイオンは酸化状態によって異なる価数を取り、その近傍に多数の酸素イオンを伴うことから、結晶構造の歪みやCr配位状態の変化が生じる可能性が考えられる。

Cr含有固溶体試料の作製手順を以下に示す。まず、Cr含有MgO化合物の作製について、特級試薬のMgO粉末に5 mass%のCr₂O₃粉末を混合し、圧粉成型した後に、空気またはArガス雰囲気下、1600°Cで12時間以上の熱処理を施すことによって、3.5 mass%のCrを固溶するMgO試料を作製した。また、標準試料として、MgO粉末とCr₂O₃粉末をモル比1:1で混合し、Arガス雰囲気、1600°Cで12時間以上熱処理を施すことによって、Spinel (MgCr₂O₄)化合物試料を作製した。これらの試料については、事前に粉末X線回折による分析を行い、目的としているMgOまたはMgCr₂O₄以外の結晶相が存在しないことを確認した。

また、Cr含有Dicalcium silicate固溶体試料の作製については、まず特級試薬のCaCO₃粉末を空气中、950°Cで焼成してCaO粉末を得た後に、CaO粉末とSiO₂粉末をモル比2:1で混合、圧粉して空气中、1600°Cにて12時間焼成することによって母相であるDicalcium silicate化合物を作製した。次に、Dicalcium silicate粉末に対して5 mass%のCr₂O₃粉末を混合し、空気中またはArガス雰囲気中、1000°Cで18時間焼成することによって、Cr含有Dicalcium silicate化合物の作製を行った。

Cr近傍の局所微細構造の解析には兵庫県ビームラインにおける高分解能XANES分析(BL24XU)ならびにXAFS分析(BL08B2)装置を利用し、Cr-K吸収端近傍のXANES(X-ray absorption near edge structure)およびEXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)スペクトルを測定した。特に、BL24XUに設置された高分解能XANES分析装置は、従来のXANES分析装置よりも非常に高い分解能を有しており($E/\Delta E \sim 24000$)、特定の元素に対する電子状態ならびに配位状態を厳密に評価することができる。さらに、BL08B2に設置されたXAFS分析装置によって、Cr-K吸収端近傍のXANESおよびEXAFS領域のX線吸収スペクトルを精度良く測定することが可能である。以上で得られたCr含有固溶体試料に対するX線吸収スペクトルの測定結果を、3価Crの標準試料(Cr₂O₃, MgCr₂O₄)および6価Crの標準試料(CrO₃, K₂CrO₄)に対する結果と比較することによって、固溶したCrイオンの電子状態、配位状態ならびに周囲の結晶構造の歪みに関する解析を行った。

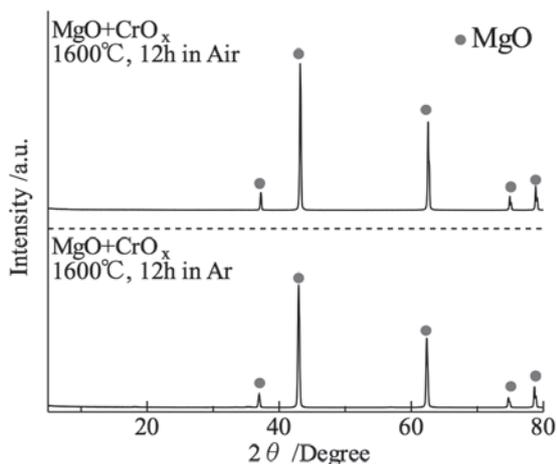


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cr-bearing MgO samples.

結果および考察

Fig. 1および2には、本研究で作製したCr含有MgO固溶体ならびにCr含有Dicalcium silicate固溶体試料に対する粉末X線回折の結果を示す。MgOを母相とした場合、作製した試料からはMgOに対応するピークのみが認められ、原料に用いたCr₂O₃や、Spinel (MgCr₂O₄)など複合酸化物のピークは認められなかった。この結果から、空気またはArガス雰囲気のいずれの条件で焼成した試料についても、Cr成分はMgO化合物へ固溶し、MgO単一相を形成しているものと判断した。一方、Dicalcium silicateを母相とした場合、Cr成分を固溶させる以前の状態では γ -Ca₂SiO₄単一相の状態であったが、Cr₂O₃と混合して空气中、1000°Cで焼成した試料については、 γ 相の他に準安定相である β -Ca₂SiO₄の存在が認められた。ただし、原料に用いたCr₂O₃に対応するピークは認められなかったことから、Cr成分は γ -または β -Ca₂SiO₄のいずれかへ固溶したものと考えられる。これに対し、Ar雰囲気中で焼成した試料に対しては、母相である γ -Ca₂SiO₄およびCr₂O₃に対応するピークが認められたことから、Cr成分はDicalcium silicate化合物へ固溶しきれずに残存したものと考えられる。

以上の結果を踏まえ、Cr成分が固溶したと考えられるCr含有MgO試料(空気中またはAr雰囲気中で焼成)、およびCr含有Dicalcium silicate(空気雰囲気中で焼成)について、Crイオン近傍の局所微細構造

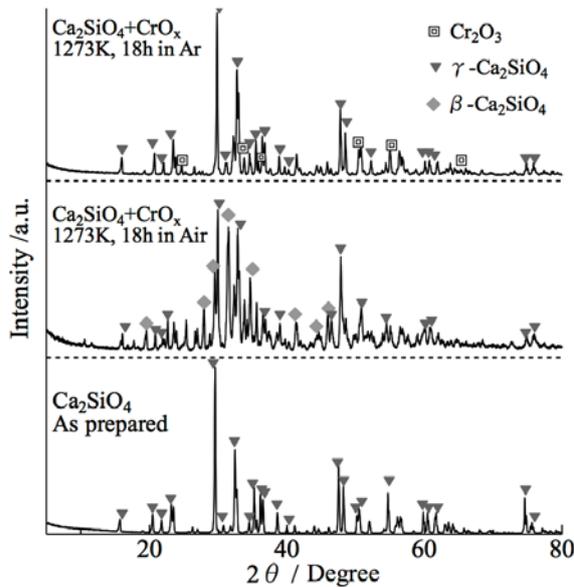


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cr-bearing dicalcium silicate samples.

を明らかにするために、X線吸収スペクトル分析を行った。

Fig. 3にはCr含有MgO固溶体試料に対するCr-K吸収端近傍のXANESおよびフーリエ変換後のEXAFSスペクトルの結果を示す。Fig. 3(a)の結果から、空気またはArガス雰囲気中で焼成した2種類のCr含有MgO固溶体試料に対して、分解能の高いXANESスペクトルが得られ、これら固溶体試料に対するCrの電子状態や配位状態を厳密に評価できることがわかった。しかしながら、いずれも3価のCrイオンを有する MgCr_2O_4 と同様のXANESスペクトルを示し、焼成時の雰囲気が異なる場合でも、Crの電子状態およびその配位状態に顕著な違いは見られなかった。またEXAFSスペクトルの結果から、Cr含有MgO試料におけるCr-O、Cr-O-Cr間の原子間距離は MgCr_2O_4 化合物に対するCr原子近傍の原子間距離とほぼ同等であり、このことから焼成時の雰囲気によらず、MgO相へ固溶したCrイオンは MgCr_2O_4 化合物中のCrイオンとほぼ同等の局所構造を有することがわかった。

ただし、これらのCr含有MgO固溶体試料に対して Cr^{6+} イオンの溶出試験を行った結果、不活性なArガス雰囲気中で焼成したCr含有MgO固溶体からの Cr^{6+} イオン溶出量は検出限界濃度以下であるが、空気雰囲気中で焼成したCr含有MgO固溶体からは基準値(0.05 mg/L)を僅かながら上回る Cr^{6+} イオン溶出が見出

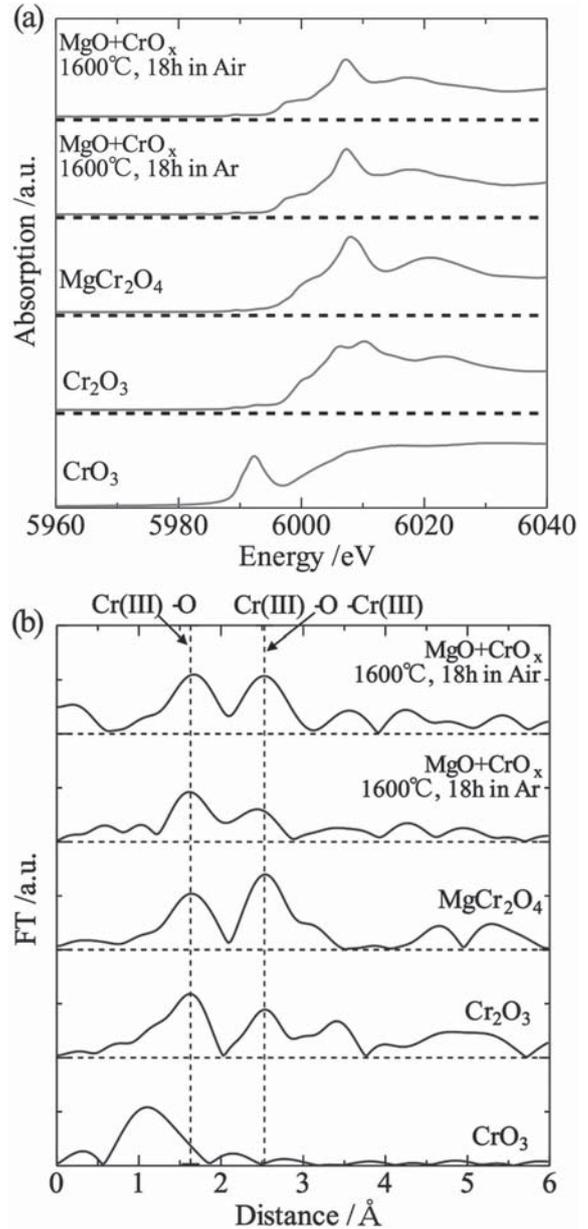


Fig. 3. Cr-K edge (a) XANES, (b) FT-EXAFS spectra of Cr-bearing MgO samples.

された。過去の研究からも、酸化性雰囲気で作製された MgCr_2O_4 化合物から Cr^{6+} イオンの溶出が見出されており [5]、以上で見出したCr含有MgO固溶体からの Cr^{6+} イオンの溶出挙動は過去の研究と一致する。したがって、酸化性雰囲気で作製したCr含有MgO固溶体においては、XANESスペクトルでは判別できないほど極微量の Cr^{6+} イオンが存在していたものと考えられる。

一方、Cr含有Dicalcium silicate固溶体について、Fig. 4にはCr-K吸収端近傍のXANESおよびフー

リエ変換後の EXAFS スペクトルの結果を示す。Fig. 4(a) の結果から、空気雰囲気中で焼成した Cr 含有 Dicalcium silicate 固溶体に対する XANES スペクトルには 4 配位状態を有する Cr^{6+} イオンに対応する Pre-edge peak [6] が顕著に見られたことから、MgO を母相とした場合とは異なり、6 価の状態を持つ Cr イオンの存在が顕著に見られた。また Fig. 4(b) に示す EXAFS スペクトルの結果から、Cr 含有 Dicalcium silicate 固溶体に対する Cr-O 原子間距離は 6 価 Cr の標準試料である K_2CrO_4 および CrO_3 の場合とほぼ同程度であることがわかった。したがって、酸化性雰囲気中で焼成した場合、Dicalcium silicate 化合物中へ固溶した Cr イオンは 6 価の状態安定に存在する可能性が示唆された。

Dicalcium silicate 化合物は、 Ca^{2+} と SiO_4^{4-} 錯イオンからなる複雑な結晶構造を有しており、さらに温度によってその結晶構造は変化することが知られている [7,8]。本報においても、空气中、 1000°C で焼成して作製した Cr 含有 Dicalcium silicate 固溶体試料は γ 相および β 相の Dicalcium silicate (Ca_2SiO_4) により構成されていたが、 γ 相または β 相のいずれに Cr イオンが優先的に固溶したのかは不明である。したがって、Dicalcium silicate 化合物への Cr イオン固溶性ならびに Cr イオンの化学存在形態に対して母相の結晶構造がどのように影響を及ぼすか、について詳細に検討する必要があるといえる。

また、Dicalcium silicate 化合物への Cr イオン固溶性に及ぼす焼成雰囲気の影響も重要であり、Cr イオンは Cr 源として用いた Cr_2O_3 中に含まれる Cr^{3+} の状態から酸化されることによって初めて Dicalcium silicate 化合物へ固溶するのか、あるいは Cr^{3+} の状態でも Dicalcium silicate 化合物へ固溶しうるのか、について更なる検討を行う必要がある。

まとめ

種々の酸化鉻物相へ固溶した Cr イオンの化学存在形態を明らかにするために、兵庫県ビームラインに設置されている XAFS 装置を用いて、Cr-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを測定し、鉻物相中に存在する Cr イオン近傍の局所微細構造の解析を行った。

空気または不活性ガス雰囲気にて Cr を固溶させた MgO 化合物に対して、Cr イオンの存在形態を調査した結果、Cr 含有 MgO 化合物に対する XANES およ

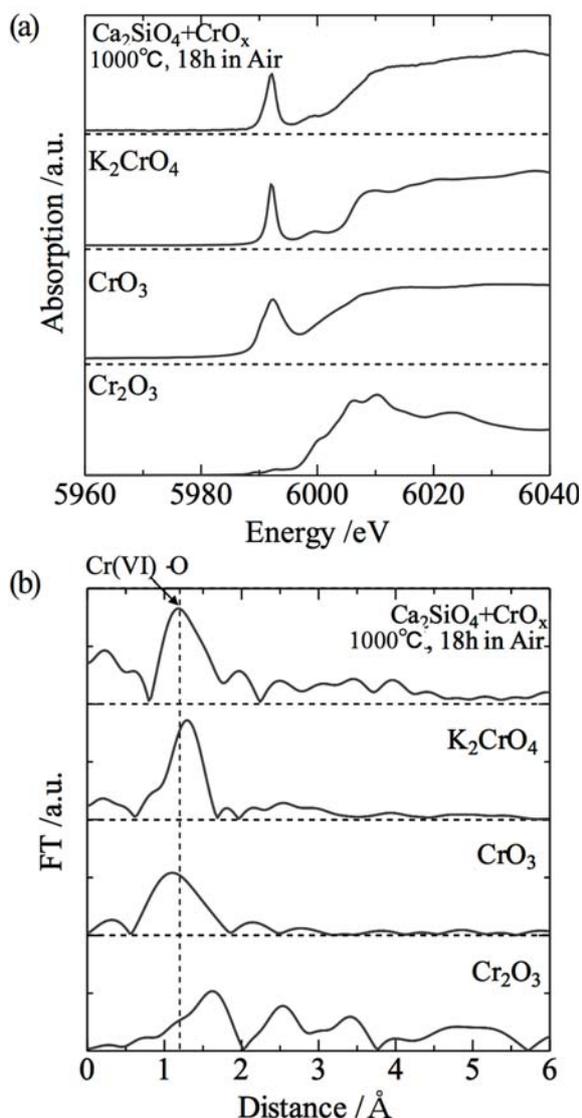


Fig. 4. Cr-K edge (a) XANES, (b) FT-EXAFS spectra of Cr-bearing Dicalcium silicate sample.

び EXAFS スペクトルの結果は 3 価の Cr イオンを有する Spinel (MgCr_2O_4) 化合物に対する X 線吸収スペクトルの結果とほぼ同等であり、このことから固溶した大半の Cr イオンは雰囲気によらず 3 価の状態存在することが示された。

一方、空気雰囲気中で焼成することによって作製した Cr 含有 Dicalcium silicate 化合物について、XANES スペクトルの結果には 6 価の Cr イオンに対応する Pre-edge peak の存在が顕著に認められた。このことから、空気雰囲気中で Dicalcium silicate 化合物へ固溶した Cr イオンは主に 6 価の状態存在する可能性が示唆された。

参考文献

- [1] Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Slag Atlas 2nd ed., Verlag Staleisen GmbH, Düsseldorf, (1995).
- [2] X. Feng and S. Long, *Cement Concrete Res.* **16**, 587-601 (1986).
- [3] D. V. Lopatin and V. M. Chizhikova, *Izvestiya VUZ Chernaya Metallurgiya* **37**, 7-10 (2007).
- [4] Y. L. Chen, P. H. Shih, L. C. Chiang, Y.-K. Chang, H. C. Lua, and J.-E. Chang, *J. Hazardous Mater.* **170**, 443-448 (2009).
- [5] 神田裕士, 池野鎮彦, 三木貴博, 日野光元: *CAMP-ISIJ* **20**, 844 (2007).
- [6] A. Pantelouris, H. Modrow, M. Pantelouris, J. Hormes, and D. Reinen, *Chem. Phys.* **300**, 13-22 (2004).
- [7] I. Nettleship, K. G. Slavick, Y. J. Kim, and W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2400-2406 (1992).
- [8] Y. J. Kim, I. Nettleship, and W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2407-2419 (1992).

マイクロ XAFS 光学系と実験装置のスタディ Study on Micro-XAFS Optics and Apparatus

裕 和輝¹, 尾上貴洋¹, 横山和司², 竹田晋吾², 嶺重 温³, 高野秀和^{1,2}, 津坂佳幸^{1,2},
松井純爾², 籠島 靖^{1,2}

Kazuki Hazama¹, Takahiro Onoue¹, Kazushi Yokoyama¹, Shingo Takeda¹, Atushi Mineshige³, Hidekazu Takano^{1,2}, Yoshiyuki Tsusaka^{1,2}, Junji Matsui¹, Yasushi Kagoshima^{1,2}

兵庫県立大学

¹ 大学院物質理学研究科, ² 放射光ナノテクセンター, ³ 大学院工学研究科

¹Graduate School of Material Science, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory,

³Graduate School of Engineering

University of Hyogo

概要: 昨年度までに兵庫県ビームライン BL24XU において整備したマイクロ XAFS 専用光学系では、ベン
トシロンドリカルミラー集光素子を用いて、試料位置のビームサイズとして 2 μm 程度を実現している。この
マイクロ XAFS を固体酸化物型燃料電池の電解質の構造評価に応用した。電解質の特性向上を目的として、微
量な鉄の添加による材料研究が行われている。今回数百 ppm の鉄を加えた電解質を焼結作製し、これの鉄の
K 吸収端近傍における XANES 測定を試みた。

キーワード: マイクロ XAFS, 蓄電池, リチウムイオン二次電池, 燃料電池, 構造評価

背景

各種蓄電池の研究開発では材料開発の効率化をはかる
目的で、XAFS によって得られる局所構造の情報が
活用されている。例えば固体燃料電池では、イオン伝
導性・イオン拡散性能の優れた特性を有するよう固体
伝導材料の設計を原子配位レベルの構造情報を基にし
て行うことが求められている。構造情報としては平均
的な情報にとどまらず、反応電極との界面層付近、あ
るいは固体電解質材料中の粒子分布を捉えながらの、
位置を区別した局所構造解析の手法が求められている。

兵庫県ビームラインがこれまでに提供してきた XAFS
ステーションでは、ミリメートルからサブミリメー
トルのサイズに整形したプローブ X 線が使用されてい
た。この状況に対して高位置分解能の XAFS 測定を
実現する目的で、高輝度アンジュレータ光源を有する
BL24XU において XAFS 専用とする集光光学系の整
備と、XAFS 測定への応用および産業界ユーザへの利
用提供に取り組んだ。

さらに電子状態に起因して現れる吸収スペクトル
プロファイルを精密に取得するために、光学系において
高分解能化の改良を行った。特に酸化物である第一遷
移金属の XANES スペクトルでは、酸素配位と価数状
態を反映したプロファイルがプリエッジ領域に現れ、
構造の歪みに対して変化を示す。この微細プロファイ
ルを精密解析するとともに微小領域においても実行可
能とするために、エネルギー分解能の優れたマイクロ
ビーム光学系の整備に着手した。

2011 年度に取り組んだ高分解能 XAFS の成果を含
め、以下に報告する。

XAFS 光学系

BL24XU [1] は Fig. 1 に示す構成である。また
XAFS に関する機器の配置概略図を Fig. 2 に示す。

Figure-8 タイプの高輝度アンジュレータを光源と
している。アンジュレータ光源は、光源スペクトルの
1 次光が XANES 測定に使用する光子エネルギー帯

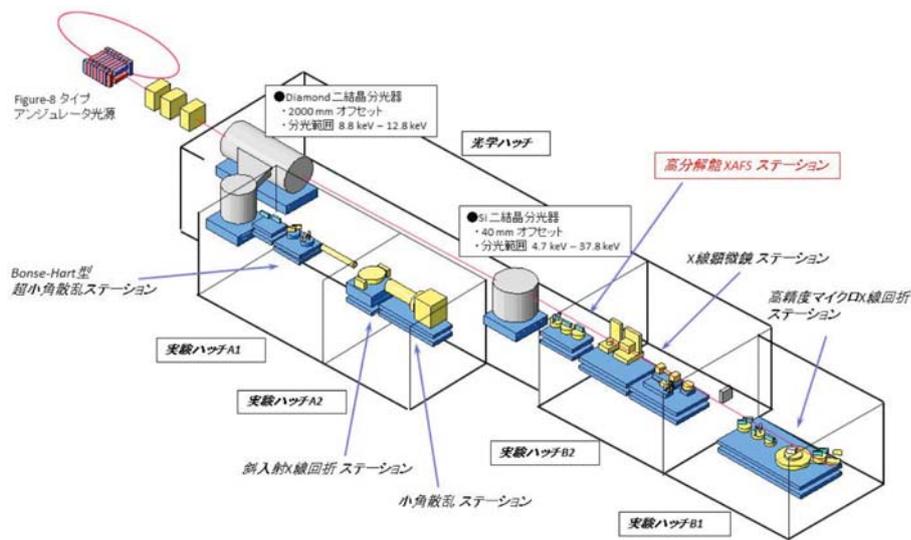


Fig. 1. Layout of BL24XU.

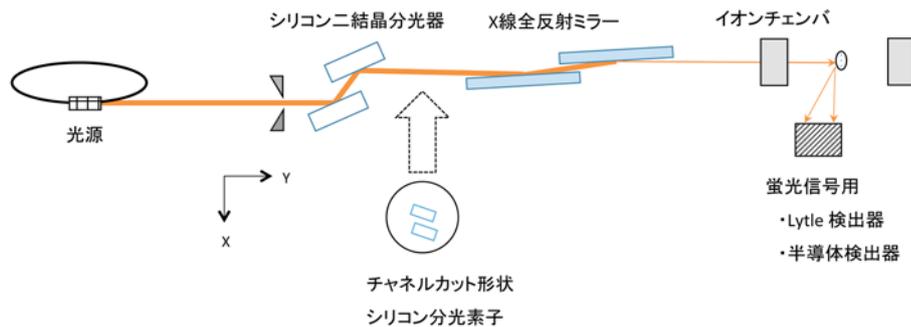


Fig. 2. Optical system of XAFS experiment.

をカバーするよう、光源パラメータ（対向磁石列間のギャップ距離）を調整して使用する。

輸送部に導かれる準白色光に対して、四象限スリット（光源からの距離約 56 m）で整形を行った後、水平分散配置であるシリコン二結晶分光器（光源からの距離約 59 m）によって分光し光子エネルギー走査を行う。ここで分光結晶は表面 (111) のシリコン単結晶であり、これの 111 対称反射を利用している。

実験ハッチ B2 内には 2 枚の X 線全反射ミラーを配置し、分光器からの高次光成分の抑制を図るとともに試料位置におけるビーム集光を実現している。ミラーはいずれも表面がロジウムをコートしており、上流側に配置したミラーは平板タイプ、下流側はシリンドリカル形状である。下流側ミラーは湾曲機構上に搭載しており二次元集光を可能としている。

実験ハッチ B2 内の光学素子については大型のヘリウムチェンバ内に収めており、強度の減衰や散乱を抑制するように工夫している。

信号検出手段としては、イオンチェンバ、Lytle 検出器、半導体検出器を備えている。XAFS 測定は透過 XAFS、蛍光 XAFS が可能であり、精密駆動である試料ステージによって蛍光 X 線マッピングも実行できる。

2012 年度は蛍光 XAFS を応用したイメージング XAFS の整備に着手した。光子エネルギーを吸収端近傍においてステップ走査させながら、各エネルギー値において蛍光 X 線マッピングを行うイメージング撮像的な手法である。

この測定機能については、BL08B2において整備の透過法によるイメージング XAFS とあわせて、広視

野かつ高位置分解能の XAFS 測定機能として提供する予定である。

マイクロビーム機能とともに、XAFS スペクトルの取得においてエネルギー分解能を高める工夫を昨年度より取り組んできた。チャンネルカット形状のシリコン分光素子をオプション的に用い、シリコン二結晶分光器との間の光学的な配置で決まる狭いエネルギー分散幅を利用する。ここで追加するチャンネルカット型シリコン分光素子は、表面が(110)であり、これの220対称反射を利用している。シリコン二結晶分光器と合わせた4回反射の配置は(+--+)である。XAFS測定での光子エネルギー走査時には、全ての分光素子を同期走査させる。2012年度はマイクロビームのモードでエネルギー分解能を高める目的で、集光ミラー光学系の上流位置にチャンネルカット型シリコン結晶を追加搭載し、基本性能の確認を行った。

性能評価は第一遷移金属のK吸収端に対する光子エネルギー領域で行った。試料位置におけるビームサイズは、集光調整の結果、鉛直方向において1 μm 、水平方向が2 μm ～3 μm を提供可能である。ビームサイズは半値全幅で示している。また試料位置におけるビーム強度はイオンチェンバのモニター強度からの換算として、 $10^9\sim 10^{10}$ photons/sec.である。これにチャンネルカット分光素子を加えた場合、強度は $10^8\sim 10^9$ photons/sec.となった。試料位置におけるビームサイズおよび光軸の安定性は、調整の結果、集光サイズに対して約1/10程度の変動幅に収めている。

固体酸化物型燃料電池へのマイクロ XAFS の応用

2012年度は材料応用テーマとして、固体酸化物型燃料電池(SOFC)への応用を試みた。

1) 実験実施の背景

固体酸化物型燃料電池は、発電効率が高く、白金などの金属触媒が不要であるといった利点があるエネルギーデバイスとして知られている。一方で高温作動を要するため材料の耐熱性が求められる。またセラミックス電解質部分におけるイオン伝導率の効率化や、長寿命化のためのセラミックス材料自体の安定性の改良が開発課題としてある。

今回の評価に用いた材料は、伝導度の温度依存性が低いという特長を持った固体酸化物電解質であるランタンシリケート(LSO)である。LSOは組成制御に

よって良好なイオン電導度を示すことが知られておりSOFCの固体電解質材料として期待されているが[2]、自己崩壊による耐久性の低さが問題となっている。ある特定の遷移金属を極微量に添加させてLSOを作製した場合、化学的な安定性が向上しつつ、高いイオン伝導度を保つことが確認されていた。特に安定性向上において効果を与える添加元素としては鉄が有望である。この機能発現の要因を原子レベルでの構造把握から理解したいとするニーズがあり、マイクロビームを応用し、鉄のXANESスペクトルの測定を試みた。

2) LSO 試料の作成

添加する鉄の局所構造評価を、特に材料内部において実行する目的で、XAFS評価用とするLSO試料を作成した。試料組成は $0.98[\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}]-0.02\text{FeO}_\gamma$ である。固相法によって0.0045 molの試料を以下に示す手順で作成した。

目的化合物を得るための原料は、 La_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の3種類である。試料混合にはボールミルを用い、300 rpmの条件で3時間、湿式混合させた。

混合後作業で使用したアルコール成分を蒸散するために、混合後において1時間の乾燥処理を行った。この試料をアルミナるつぼに移し、1400 $^\circ\text{C}$ で10時間をかけて焼処理を施した。

焼後に乳鉢で粉碎処理を施し、さらにヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を加えてボールミルで混合した。これをペレット状に成型したものを1700 $^\circ\text{C}$ で20時間本焼処理し完成とした。

試料は焼結処理後に断面加工を施し、焼結体内部を評価することとした。断面形状については極力平坦となるよう注意して処理を行った。

3) マイクロ XAFS 測定

試料の評価面上において微量に存在する鉄の分布を確認し、XAFS測定値を決定する目的でマイクロビームによる蛍光X線マッピング測定を行った。使用したビームサイズは水平方向が2.1 μm 、鉛直方向が0.9 μm である。

入射強度のモニターにはイオンチェンバ(応用光研製S-1329A1、検出ガスAr10%+N₂90%)、試料からの蛍光X線検出には19素子Ge半導体検出器を使用した。信号処理系の波高分析設定により、ランタンの $L\alpha$ 線と鉄の $K\alpha$ 線の両方を同時計数した。



Fig. 3. High temperature furnace. The synthesized powders of electrolyte were calcined at 1400°C for 10 hours.

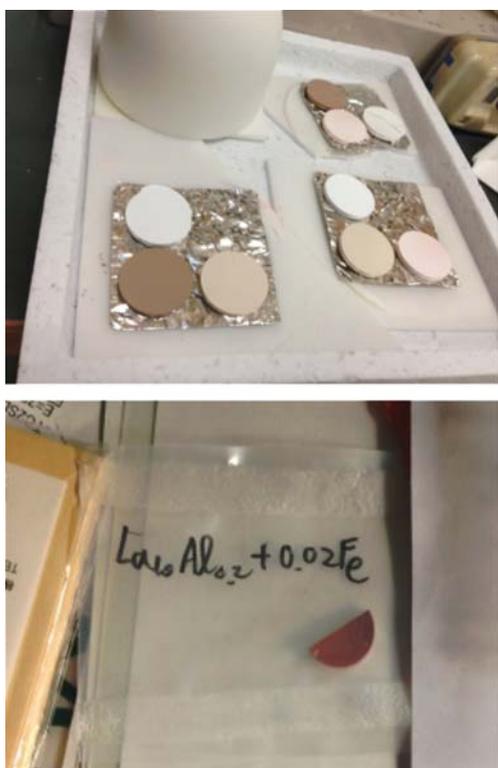


Fig. 4. The calcined powders were pressed to pellets and high-temperature sintering process was performed. The bottom picture shows a sintered pellet sample.

鉄については濃度が低いため、計数強度が低く通常の蛍光マッピング測定では明瞭なコントラストイメージの取得は困難であると予想した。このため、S/N 良い2次元イメージを得る目的で、鉄のK吸収端手前

の光子エネルギー 7110 eV と、K 吸収端よりも高い 7140 eV の条件で同一領域のマッピング測定を行い、2つのコントラストイメージ間での差分処理を行った。この処理によってバックグラウンドノイズ成分を極力抑制し、鉄からの蛍光 X 線強度の明瞭化を試みた。試料上の測定領域は水平方向および鉛直方向ともに 25 μm である。マイクロビームに対する試料位置の走査ステップは、水平方向が 1.0 μm 、鉛直方向が 0.5 μm の条件とした。積分時間の設定により、1つのマッピングイメージの測定には4時間を要した。

ランタンからの蛍光 X 線の強度分布を Fig. 5 に示す。LSO 主成分であるランタンの存在からセラミックス粒子の存在領域を確認することができる。また鉄の蛍光 X 線マッピングの結果から差分処理を施して得られたコントラストイメージを Fig. 6 に示す。このイメージ上において比較的濃度の高い領域を確認することができた。

今回の実験では、LSO 中の鉄の XANES スペクトル取得の可能性を探ることを目的として、鉄濃度の低い領域 (Fig. 6 の番号 1 の位置)、ランタンが存在する境界領域の近傍 (番号 3, 4 の位置) とランタン濃度が高く鉄も比較的濃度の高い位置 (番号 4 の位置) を選んだ。この4つの位置での XANES 測定結果を Fig. 7 に示す。高エネルギー領域において規格化処理を行っている。

低濃度であるため統計精度は低い結果ではあるが、ホワイトライン付近のプロファイルについては測定位置により違いがあると考えられ、鉄原子の周りの酸素配位状態の違いを反映している可能性がある。これは、LSO 格子に置換固溶している Fe (大部分の Fe) と La_2O_3 の不安定性を解消する働きを担っている Fe の構造情報を示している可能性がある。

SOFC に対するマイクロ XAFS 応用について、その有効性は実証できた。ランタン分布上での鉄の化学状態の違いについては今回の結果からは詳細な議論までは行うことができない。引き続き、位置を区別した鉄の XANES スペクトルデータを収集し情報を蓄積して比較検討を行う必要がある。

まとめと今後の計画

マイクロ XAFS 機能の導入により、電池材料上の位置を区別した構造評価を可能とした。SOFC への応

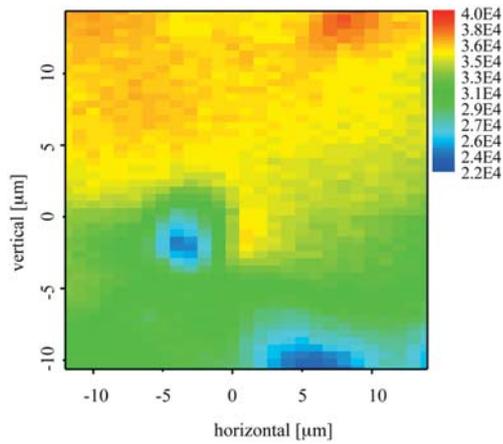


Fig. 5. Fluorescence x-ray mapping of La (7140 eV).

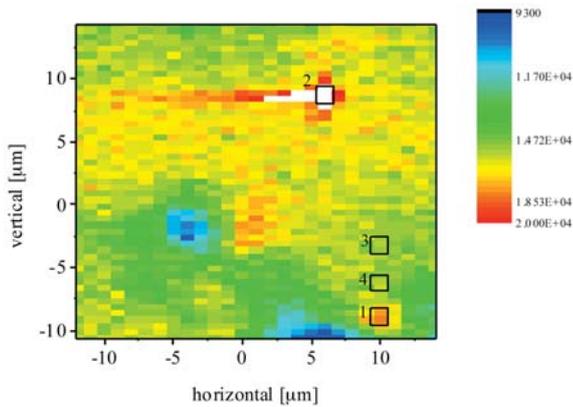


Fig. 6. Fluorescence x-ray mapping of Fe. Subtraction between two x-ray energies.

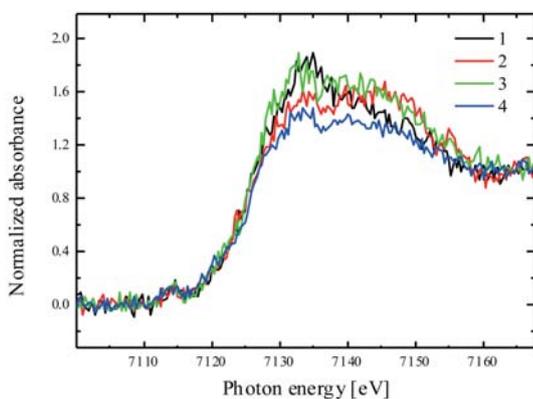


Fig. 7. Results of microbeam XANES. Spectra at different four positions.

用では、マイクロビームの有効性は実証できたが、材料構造の解析を実行するためには試料作製の工夫や信号測定系の改善を要する。今回の結果を踏まえて条件を整え、評価を試みる予定である。

マイクロ XAFS の整備に関する今後の取り組みとして、イメージング XAFS 機能や化学状態マッピング [3] 機能を充実させる予定である。エネルギー走査も含めた測定操作の自動化やデータ処理機能の充実を図り、実材料による有効性の実証を経て利用提供する。

位置分解能の改善については、楕円形状ミラーによる K-B ミラー配置などの工夫を、産業界ユーザからの要望に応じて検討したい。

マイクロ XAFS の有効活用には、試料間の相対比較にとどまらず、原子レベルの構造把握まで可能とする解析環境が必要であると考えられる。この目的で XANES 領域の吸収スペクトルプロファイルが含まれている電子状態の情報について、実験と平行してシミュレーション予想するための第一原理電子状態計算の手法を活用したい。

特にエネルギー分解能を高めた光学系を併用することで、充放電プロセスに伴う結晶構造の歪み発生や局所構造における配位子場の変化に伴う吸収スペクトルの変化を、精密に捉えることが可能であると期待している。電子状態の計算予想や、計算結果を基にした吸収スペクトルのシミュレーションを組み合わせた研究が期待できる。

高性能コンピュータを利用した計算科学の環境も整備し、マイクロ XAFS の応用と併せて実材料の評価事例を蓄積することで産業界への利用を展開したい。

参考文献

- [1] Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, K. Takai, Y. Kagoshima, and J. Matsui, *Nucl. Instr. & Meth. A* **467-468**, 670 (2001).
- [2] T. Ishihara *et al.*, *Chem. Mater.* **11**, 2081 (1999).
- [3] A. Iida, T. Noma, S. Hayakawa, M. Takahashi, and Y. Gohshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-2, 160 (1993).