兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results

Vol. 2　2013

兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results
Vol. 2 (2013)

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

目　　次

巻頭言 1
（放射光ナノテクセンター）篭島　靖

年　　報 3

兵庫県ビームライン BL08B2 5

兵庫県ビームライン BL24XU 9

施設運用および利用状況 14

成　果　集 19

BL08B2 における空間分解 XAFS 整備現状 21
（ナノテクセンター）李 雷，漆原良昌，野瀬惣市，横山和司，桑本滋生，竹田晋吾，松井純爾

有機薄膜材料の X 線散乱構造解析 25
（三菱化学）鈴木拓也，岡部崇志，小島優子

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 28
（日東電工）中野 真也

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 31
（住友ベークライト）首藤靖幸，三宅麻代，佐藤健太，妹尾政宣，（ナノテクセンター）桑本滋生，漆原良昌，竹田晋吾，中前勝彦，松井純爾

Inclined-incidence Microprism-array Optical Device for Prefocusing Hard X-ray Beams 35
(University of Hyogo) Y. Kagoshima, H. Takano, (SPring-8 Service Co., Ltd.) S. Takeda

Mixture Formation of $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2-x}O_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier 44
(NTT Basic Res. Lab.) H. Omi

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 – 49
（旭化成）松下忠史，今泉公夫，岩瀬勝弘，（ナノテクセンター）桑本滋生，漆原良昌，李 雷，櫻井伸一

Cr を含む酸化鉱物相における Cr イオン近傍の局所微細構造の解析 53
（大阪大学）鈴木賢紀，金児晋太郎，梅咲則正，田中敏宏，（ナノテクセンター）松井純爾，横山和司，野瀬惣市

マイクロ XAFS 光学系と実験装置のスタディ 58
（兵庫県立大院物質理学）硲 和輝，尾上貴洋，高野秀和，津坂佳幸，篭島 靖,（ナノテクセンター）横山和司，竹田晋吾，松井純爾,（兵庫県立大院工）嶺重 温

兵庫県ビームライン成果発表一覧 65

巻　頭　言

兵庫県立大学産学連携機構
放射光ナノテクセンター
センター長　篭島　靖

兵庫県ビームライン（BL08B2、BL24XU）と兵庫県放射光ナノテク研究所の施設管理･運営については､平成10年度の1本目のビームライン(BL24XU)の供用開始当初から公益財団法人ひょうご科学技術協会が兵庫県からの委託を受けて実施してきましたが、平成 25 年度から兵庫県立大学が放射光ナノテクセンターとして実施することとなりました。正式には、公立大学法人兵庫県立大学産学連携機構放射光ナノテクセンターになりました。これでは些か冗長ですので、「兵庫県立大学放射光ナノテクセンター」とお呼び頂ければと思います。名目上の組織は変わりましたが、産業界ユーザの支援体制の基本部分についてはほぼ従前通りです。この移行のタイミングは兵庫県立大学の法人化と同期しており、兵庫県が取り組む放射光の産業利用体制を再構築・強化することを目的としたものです。全学の産学連携機構という組織を活かすことで、ユーザの皆様が抱える課題解決において、広く大学が保有する知を結集しやすくする狙いがあります。高い効果が上がるように鋭意努力して参る所存です。

既にご存知のこととは思いますが、SPring-8 では 2011B 期より、成果非専有課題に関する利用成果の報告につきまして、利用期終了後 3 年以内に論文または JASRI の指定する方法により公開し、JASRI に報告することとなっております。本兵庫県ビームライン成果報告書は昨年 2 月に Vol. 1 を発行しましたが、幸い JASRI の指定する成果公開方法の一つとして承認されました。ユーザの皆様には、成果公開の媒体として本成果集を多いにご活用頂ければ幸甚です。今後とも関係機関の皆様の更なるご指導・ご支援を賜りたく、何卒よろしくお願い申し上げます。

年　　報

兵庫県ビームライン BL08B2

1. はじめに

放射光の産業利用支援を目的として兵庫県が運営しているBL08B2は，BL24XUと相補的な機能を備えておりさまざまな産業分野において活用されてきた．

ビームラインが有する測定機能としては小角X線散乱（SAXS），X線吸収微細構造（XAFS），イメージング，CT，単色X線トポグラフィ，粉末X線回折を基本として，産業界のニーズを反映させた高機能化を図りながら利用提供している．多機能性の特徴を有することで，これまでに多くの利用課題が実行されてきた．特に近年では，エネルギーデバイスや触媒といったクリーンエネルギー分野における利用が増えており，その中で高温加熱や充放電の試料環境を装置上に持ち込むことで構造変化の動的観察など，実プロセスに相当する条件下でのダイナミクス研究も実行されている．このような状況に対して，ユーザーが求める実験を可能とする整備活動として，とりわけ高位置分解能化や多手法同時測定，時分割測定といった特殊機能の充実に取り組んできた．新たに整備した機能については，スタッフによるスタディ，あるいはユーザーのトライアル的利用を経て供用を開始している．

以下において，各実験ステーションにおける2012年度の取り組みを述べる．

図 1. BL08B2

2. 実験ステーションの現状

いずれも産業利用をメインとした利用課題の実行とともに，高機能化のための整備開発に取り組んでいる．

2. 1 小角X線散乱（SAXS）

SAXSステーションでは，ソフトマテリアルや金属材料，ナノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目的とし，各分野における産業利用の支援活動を展開してきた．

BL08B2が提供するSAXS測定系システムでは，SAXSカメラ長の幅広い選択性を有することが特徴として挙げられる．カメラ長は，300 ～ 6,000 mm，15,600 mmの範囲から選択的に利用可能である．また様々な工夫を積み重ね，カメラ長の切り替え操作も迅速に実行可能となっている．

利用課題で求められる測定法としては，これまで提供してきたSAXSとWAXSの同時測定に加えてQuick XAFSも含めた機能整備を完了し，ユーザーへの利用提供を開始した．微小角入射小角X線散乱測定（GI-SAXS） 測定，SAXSとずり応力との同時測定（Rheo-SAXS）の測定ニーズにも対応してきた．

2012年度における利用課題としては，高分子材料を中心に，ゴム材料，塗料，半導体材料の開発に関するものが多くあった．また，金属材料に関する利用課題としては，多元系材料におけるナノレベルの複雑な構造変化を捉えようとするニーズがあり，Anomalous-SAXSを適用した．異常分散効果を利用することで，特定の金属元素に関する構造情報に注目した観察が可能となる．BL08B2では，偏向電磁石光源の特徴を活かして，幅広い範囲内（6 ～ 25.5 keV）において光子エネルギーが選択可能であるため，光子エネルギーを積極的に利用したSAXS測定については今後も利用が増えるものと予想している．

以上のような特殊測定のモードでは，標準的な測定に比べて長い調整時間や測定準備時間が必要となる．限られた実験時間の中でユーザーが多くの測定データを取得できるよう，今後は測定の自動化や操作の簡易化を意識したソフトウェアの整備を行う予定である．

また，BL24X Uにおいて整備したSAXSステーションと併せた利用についても今後期待される．

図 2. SAXS 実験ステーション

2. 2 XAFS

2012 年度は，エネルギーデバイスや触媒の研究テーマが多く実行された．基本的な XAFS 測定機能に加えて，動的観察を目的として Quick scan 測定などによる時分割測定が活用された．充放電過程や気相固相接触反応の観察などでは，構造の変化をその場で捉えようとする試みがなされている．

原子レベルでの局所構造の評価を，材料上の微小領域において，あるいは位置を区別して評価を行いたいとするニーズもあり，新たな機能整備も取り組んだ．その例としてキャピラリ集光素子を利用したマイクロ XAFS では，偏向電磁石光源である BL08B2 においても高い位置分解能で実用的な強度を有するプローブビームでの測定を実現するよう，ガラスキャピラリ型の集光素子を実験ハッチ内の XAFS 装置上に追加配置した．ユーザーが主に利用する光子エネルギー領域として 6 keV~15 keV の範囲をターゲットとして，この領域をカバーする素子の設計を行った．設計条件をもとに，代表的メーカである X-ray Optics 社に製作を依頼した．

マシンスタディでは，集光性能や光軸安定性などの基本性能に関する評価を実行している．光子エネルギー 6 keV の条件の場合，試料位置におけるサイズは鉛直方向および水平方向においてそれぞれ 20 μm および 23 μm（半値全幅）であったが，これはほぼ設計値通りの性能である．素子におけるスループット性能は，この光子エネルギー条件において 40%以上であった．光子エネルギーを走査する間の光軸安定性および集光性能もほぼ安定していることを確認している．

引き続きその他の光子エネルギー領域においても実証実験を行い，ユーザーへの供用を開始する予定である．材料評価への応用としては，リチウムイオン二次電池や燃料電池などの構成材料上において，部位を区別した局所構造歪みの評価，化学状態分布の評価などが期待できる．Quick XAFS と組み合わせた利用なども今後取り組みたいと考えている．

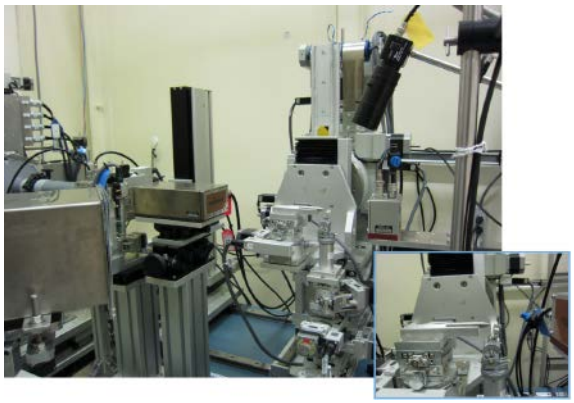


図 3. マイクロ XAFS 実験配置

2. 3 イメージング

イメージングおよび CT による非破壊観察機能については，高位置分解能や高速度 CT を備える BL24XU に対し，BL08B2 では広視野の特徴を備えている．ユーザーの目的に応じて，両ビームラインを使い分けた利用を提案している．

高分子材料への応用では，応力印加の条件下で観察する利用課題が実行され，実環境条件における材料内部構造変化の挙動を把握する取り組みがなされた．

イメージングを応用した新たな測定モードの整備も行った．リチウムイオン二次電池正極材を構成する遷移金属元素の局所構造情報をイメージング的に取得する目的でイメージング XAFS の手法を整備した．吸収端近傍での光子エネルギー走査を組み合わせた撮像法により，電極上の異なる部位における局所構造情報を，高い位置分解能で一度に取得可能となる．

試料を透過する強度分布を捉えるための二次元 X 線検出器には，イメージング，CT 測定でも使用する CCD カメラ素子とビームモニタとを組み合わせたシステムを採用している．ビームモニタ部には，可視光変換用の蛍光体として P43（Gd_2O_2S：Tb）と YAG（$Y_3Al_5O_{12}$）を用意し，感度あるいは分解能の条件に応じて使い分けている．視野範囲は数百 μm から mm

オーダを有する．自動制御部は，光子エネルギー走査のための分光器，試料用の精密駆動ステージ，CCD カメラコントローラを操作対象とする．透過強度が示すコントラストイメージから吸収度のコントラストイメージに変換処理を行うための規格化用データも，光子エネルギーごとに取得可能としている．

本機能については 2013 年度からユーザーに対する本格的な供用を開始する予定である．リチウムイオン二次電池を充放電させながらの，動的な構造観察への応用が期待される．

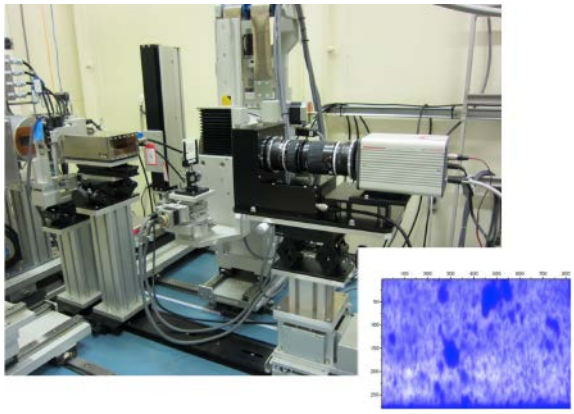


図 4. イメージング XAFS 実験配置

2．4　単色 X 線トポグラフィ

XAFS 実験装置上にある試料全反射配置用の精密駆動ゴニオメータを共有する形で単色 X 線トポグラフィ機能を提供している．トポグラフィの測定手段としては工業用 X 線フィルム，原子核乾板である．試料アライメントを効率よく行うために，フラットパネルセンサも利用可能としている．

2012 年度も引き続き，パワーデバイス SiC の高品質化の利用課題などが実行された．半導体単結晶中の格子欠陥，とりわけ転位は，電子デバイスの特性，例えばダイオードにおける逆方向耐圧の低下，発光素子における閾値の上昇や強度劣化，画像素子におけるキズなどに多大な影響を持つ．このため，転位の分布ならびにその特質を評価することは重要な課題となっている．この転位を観察することを主な目的とする本実験ステーションでは，光学系の調整等の取り組みでデータの高品質化を進めてきた．

これに対して，高密度に存在する結晶欠陥の観察を行う上では，従来撮像媒体として利用してきた工業用フィルムや原子核乾板では，X 線トポグラフィ像上の解像度においてせいぜい 1 μm であるという限界があった．X 線トポグラフィ自体の解像度はさらに高いものであるはずであり，この従来の撮像媒体が示す解像度限界を凌駕するための新たなアイデアを検討している．その手段として，X 線によるフォトリソグラフィ微細加工技術に注目し，新たな X 線像媒体としてフォトレジストに注目している．

8 keV～15 keV 領域における感度特性から実用的なレジスト材の選定を行い，微細パターンや GaAs などの実材料観察をトライする予定である．

2．5　粉末 X 線回折

2012 年度は触媒材料の利用課題や接着材料評価に向けた予備的実験が実行された．

主には，加熱セルを用いた結晶構造の動的観察であり，昨年度までに大型回折装置をベースとして整備した PILATUS 100K による二次元粉末 X 線回折の機能が有効に活用された．温度条件に対する試料位置補正の機能や，データ処理機能の充実を図り，ユーザーにとって利用し易いシステムとなった．

粉末 X 線回折に関しては今後，エネルギーデバイス分野における応用が増えるものと予想している．特にダイナミクス研究への応用として，充放電過程でのイオン移動に伴う結晶構造の歪み，結晶相の変化を動的に観察する実験や，XAFS との同時測定といったニーズも予想される．

また粘着剤，接着剤の開発分野については接着薄膜層を対象とし，温度条件に対する配向性の変化を観察したいとするニーズがある．斜入射配置による接着層の表面・界面測定が実行された．X 線照射によるダメージが課題となっており対策を検討する．

3．産業利用の状況に関して

2012 年における BL08B2 の利用状況としては，ほぼ産業界の利用課題が占めた．大学による利用課題についても，産業界と連携した内容であった．ユーザーが利用したマシンタイムの総計は 56 日間であり，これは SPring-8 で設定された年間マシンタイムのうちの約 30%である．この利用率は例年通りであるが，残りのマシンタイムについては利用課題ごとに行う装置調整や，ユーザーが求める機能の整備を目的としたスタディとして放射光ナノテク研究所が利用したものである．特に実験ステーションの切り替えは光学系から

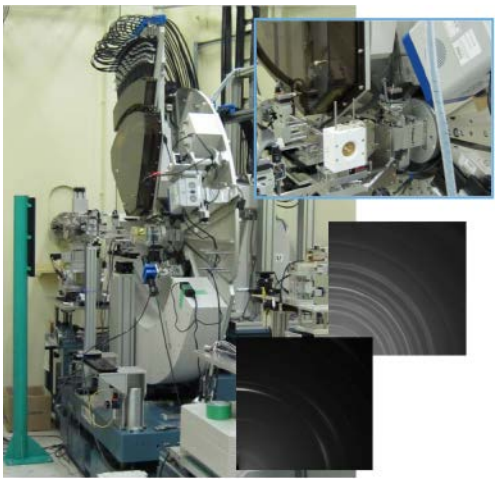


図 5. 二次元粉末 X 線回折実験

エンドステーションに至るマシン調整の作業が必要であり，更なる効率化は今後の課題である．

手法ごとにみた利用実績としては，ユーザー利用のうち小角 X 線散乱：27%，XAFS：34%，イメージング：4%，トポグラフィ：12%，粉末 X 線回折：6%であった．

また成果公開での利用はユーザー利用の約 80%を占めている．残りの成果占有利用に関しては，その約半分が測定代行サービスである．

これまで同様に産業界による利用が盛況であったのは，放射光ナノテク研究所独自の運営方針に依るところところが大きいと考えられる．特に，

(1) 産業界ユーザーが希望するテーマに関して随時，事前相談や課題募集および審査を行っており，製品開発や課題解決に対してタイムリーな放射光利用が可能である．

(2) ユーザーにおける実験準備の段階からビームラインのスタッフが最大限のサポート支援を行っている．利用課題に応じて異なる実験装置の整備についても，可能な限り応じている．

(3) マシンタイムの配分については，各サイクルの直前に策定している．特に各ユーザーが希望するタイミングを極力反映させた日程調整を行っている．

以上のようなユーザサイドに立った運営を特徴としていることが，産業界での利用のしやすさにつながっているものと思われる．

4. 今後の計画

引き続き，産業界における放射光利用を支援する活動を継続する．各実験ステーションにおいてユーザーニーズを先取りした高機能化を取り組み，放射光施設の利用企業の拡大を図る．

各企業の研究開発支援に向けた新たな取り組みとしては，放射光による構造解析と計算シミュレーションによる構造予想とを組み合わせた材料研究のスタイルを検討する．兵庫県ビームラインで得られたデータを利用し，効率よく材料設計を行う上で，FOCUS 等のスーパーコンピューターがどのように活用できるか，ユーザーの協力を得ながら検討していくとともに利用事例の蓄積に取り組みたい．

兵庫県立大学産学連携機構放射光ナノテ クセンター
横山和司，李　雷，桑本滋生，漆原良昌，篭島　靖，松井純爾

兵庫県ビームライン BL24XU

兵庫県では，平成 8 年 10 月に SPring-8 における共用ビームラインからの放射光供用が開始された直後の平成 9 年度に，最初の専用ビームラインである「兵庫県ビームライン（BL24XU）」を建設した．8 の字型アンジュレータとダイヤモンド結晶によるトロイカ方式を採用することにより，異なった 3 種の実験を 3 つの実験ハッチにおいて同時並行で実施できるシステムを構築することで，産業界ユーザーを中心に多くの研究課題実験が実施された．

高輝度放射光利用研究の産業界への普及を活動目的の主眼に据えた第 1 期計画は平成 18 年度をもって終了し，平成 19 年度からは，BL08B2 との相互利用により社会的にインパクトの高い成果を創出するため，参画者数を適正規模に抑え，テーマを特化した先端的研究の推進に軸足を移した第 2 期計画を始動した．これに伴い，マイクロビームを用いた微小部分析技術の一層の高度化と，小角・極小角散乱測定への対応に重点的に取り組むことを目的に，3 ハッチ構成を終了し，A ブランチと B ブランチの 2 つのタンデムハッチ構成に変更するビームライン改造を平成 19 年度末に行った（図 1）．A ブランチにおいては μ-SAXS 等により薄膜材料中のナノ粒子の分布，粒径，ナノポア，配向性等の評価を展開することとし，B ブランチにおいては実用レベルのナノビームシステムを構築し，さまざまな材料についてサブ 100 nm 領域の結晶性評価，応力解析，微量元素分析等を展開することとした．すなわち，同時に放射光供給を可能としている各ブランチには，それぞれ 2 つの実験ハッチがタンデムに配置されており（実験ハッチ A1—A2，光学ハッチ B2—実験ハッチ B1），微小領域分析に重点を置いたエンドステーションを運用している．BL24XU の特長を最大限に生かし，産業界の多様な材料評価の要請に対応できる X 線ビームを提供することにより，産業界のニーズに迅速・柔軟に対応できる仕組みを確立し，放射光の産業利用促進を目指し尽力してきた．

2012 年度では，A ブランチにおける斜入射回折光学系および Bonse-Hart 型極小角散乱光学系の高度化が進められ，B ブランチのマイクロビーム利用 XAFS 光学系，分析光学系のほか，マイクロイメージング光学系の高度化が進められた．

1. ビームライン・実験装置の概要

1. 1 A ブランチ

A ブランチの分光器はダイヤモンド 2 結晶分光器であり，水平方向に 2 m オフセットされている．分光

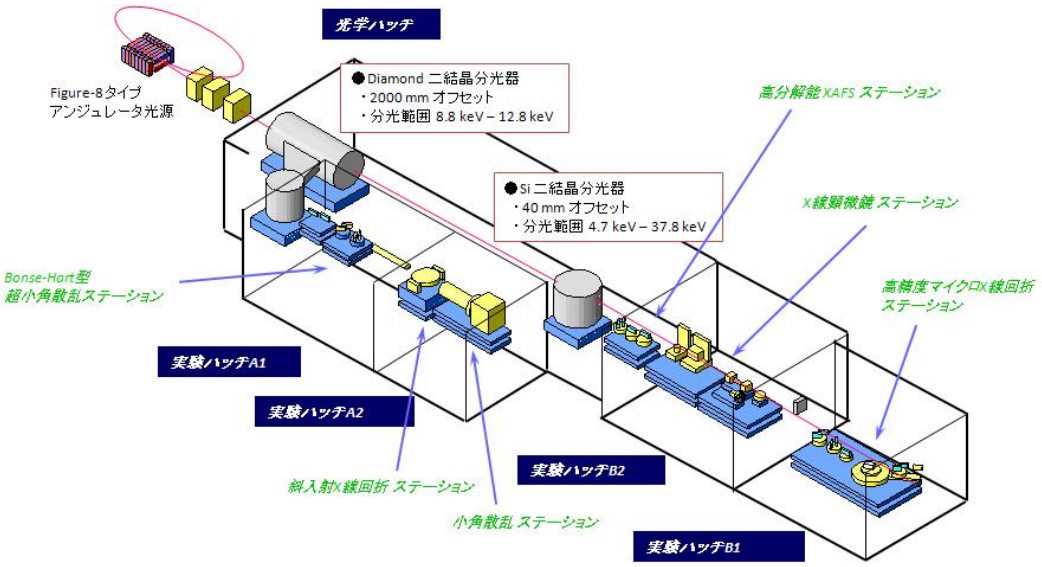


図 1. BL24XU ハッチ構成

されたX線ビームの強度は 2.5×10^{11} 光子/秒程度である．結晶ホルダの改良によってビームの安定性が向上され，1日あたりの変動量は，位置，強度ともに数%以内に収まっている．Aブランチの実験ハッチは伝搬長の長いタンデムハッチを構成しており，実験ハッチAは段階的に太くした真空輸送パイプで接続されている．この特徴を利用し，実験ハッチA1では極小角散乱装置の運用を行っている．Bonse-Hart型光学系を利用した極小角散乱装置では，約0.2 μm^{-1} の分解能が得られている．また，実験ハッチA2では，主に斜入射X線回折計を用いた表面・界面の回折測定を行っており，産業界のユーザーに広く利用されている．

2012年度には，ハッチA2に設置されている斜入射X線回折計の高度化を行った．従来は0次元検出器であるシンチレーションカウンタを用いたカウンタ法による測定を行っていたが，これに加えて2次元検出器も利用可能にした（図2）．これにより，測定に要する時間が約5分の1に短縮された．図3に標準試料として用いている $\alpha - Al_2O_3$ 粉末の2次元回折画像（X線エネルギー 10 keV），図4に図3を1次元化した回折チャートを示す．図3に示す回折チャートのピークの半値幅から，本斜入射X線回折計の角度分解能は約1.3 mradであると見積もられた．本斜入射X線回折計は加熱炉を搭載可能であり，材料の反応過程の観察が主な利用目的である．測定時間の短縮により，より高い時間分解能での測定が可能になった．さらに，カウンタ法では1次元データのみしか得ることができなかったが，2次元検出器を用いて2次元画像データを得ることにより，試料の配向性など，より詳細な観察が可能になった．

現在のところ，水平方向，鉛直方向ともに約30°までの範囲が測定可能である．また，現在ハッチA1に設置されている超小角X線散乱装置の分解能向上に向けた入射X線ビームの安定化対策と，ハッチA2においてマイクロ小角X線散乱装置の設置計画が進行中である．これは，同じ実験ハッチに設置されていた従来のマイクロ小角X線散乱装置より，さらに高度化された装置となる予定である．

1．2　Bブランチ

Bブランチの分光器は水平オフセットのシリコン2結晶分光器であり，通常は10 keV~30 keVの間でア

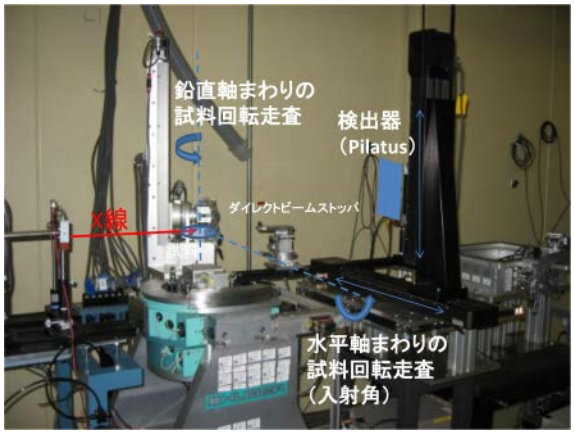


図2. 斜入射X線回折計の写真

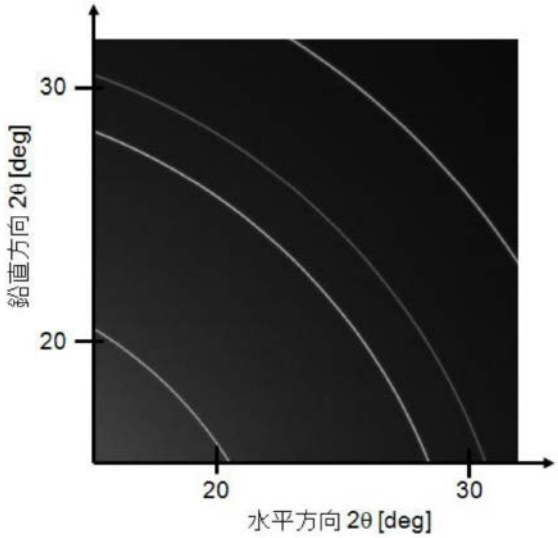


図3. 2次元検出器で測定した $\alpha - Al_2O_3$ 粉末の回折画像

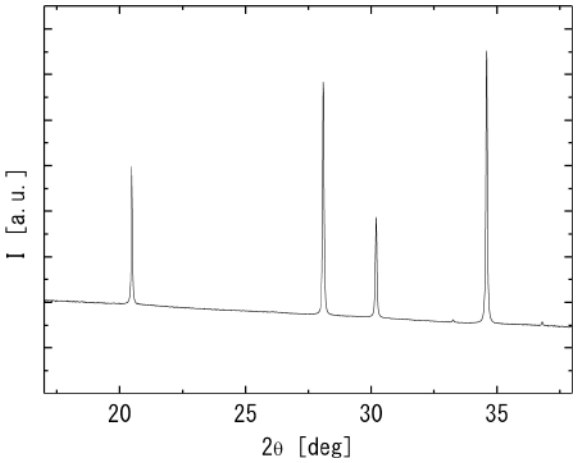


図4. X線回折画像を1次元化したデータ

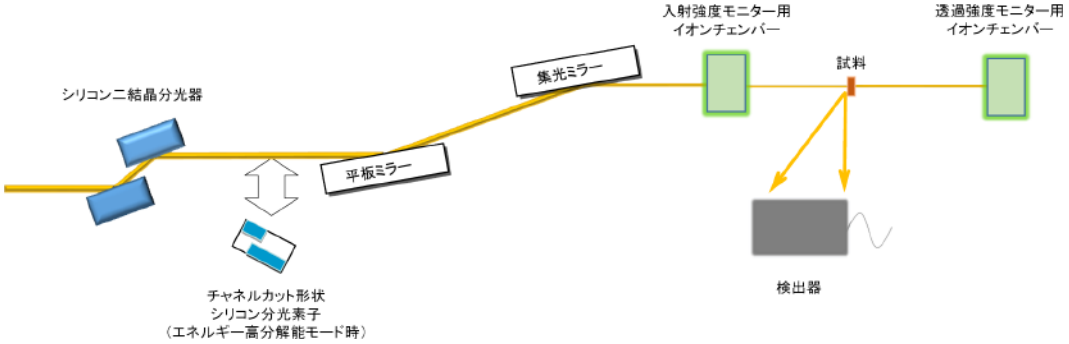


図 5. BL24XU XAFS ステーションの構成

ンジュレータの高調波を 5 keV 毎でエネルギーを選択して運用している（1 次光が 10 keV）.

実験ハッチは２つのタンデム配置で構成されており，上流側の光学ハッチ B2 では，高空間分解能，高時間分解能に特化した利用の他，最上流に設置した XAFS ステーションの運用を行っている．下流側の実験ハッチ B1 では，高角度分解能に特化したマイクロビーム利用を可能としている．

管理は主に兵庫県立大学 X 線光学講座が担当しており，ユーザー利用だけでなく，講座による学術研究も行なわれている．

1) 光学ハッチ B2　XAFS ステーション

リチウムイオン二次電池や燃料電池の研究開発に取り組むクリーンエネルギー分野において，第 1 遷移金属を含んで構成される正極材やイオン電導体などの材料の高性能化や長寿命化を実現するための研究開発が盛んに行われている．効率よい材料設計や，物性発現の要因を把握する目的で，原子レベルの構造情報が重要視されている．特に各種材料のミクロン ～ サブミクロン領域を対象とする分析手法は，より詳細な情報を得るために有効なツールとなり得る．この背景のもとで，BL24XU の高輝度放射光光源を活用し，マイクロ XAFS の整備を進めてきた．有効性を実証する目的で，リチウムイオン二次電池の正極材や固体燃料電池のイオン電導体への応用を試みている．

測定システムに関しては，基本的な機能の整備をほぼ完了している（図 5）．光学系の主要要素としては，光子エネルギー走査を可能とするために輸送部に備えるシリコン二結晶分光器を使用する．分光光学系としては，実験ハッチ内にチャネルカット形状のシリコン分光素子も備えている．シリコン二結晶分光器と組みあわせて (+, −, −, +) 分光配置が可能であり，プローブビームが有するエネルギー分解能性能を高めることも可能である．XAFS 測定時には，シリコン二結晶分光器とチャネルカット形状のシリコン分光素子とを連動走査させる．光学系下流には平行配置とする X 線ミラーを備えている．分光器からの高次反射成分を抑制するとともに，試料位置においてマイクロビームを形成するために使用する．第 1 ミラーは平板形状，第２ミラーはシリンドリカル形状である．第２ミラーは湾曲装置に搭載し，２次元集光が可能である．以上の光学系構成により，試料位置におけるビームサイズが 1~3 μm，ビーム強度が 10^9 ～ 10^{10} 光子／秒の X 線マイクロビームが利用可能である．

試料は，精密位置決めを可能とするステージ上に搭載する．透過 XANES および蛍光 XANES の測定手法を提供しているが，EXAFS についても利用可能である．蛍光 XAFS に関しては，単素子 SDD，19 素子 SSD（Ge 素子）および Lytle 検出器（発光点から検出面までのワーク距離 90 mm）を備えている．

2012 年度は，企業ユーザーに対する供用を開始した．マイクロ XAFS のリチウムイオン二次電池への応用については企業ユーザー２社の利用があった．いずれも本格的な利用を検討するための性能評価を目的とした．今後の活用が期待される．エネルギー高分解能モードに関しては，釉薬研究への応用が今年度も取り組まれた．新しいテーマとして，固体酸化物型燃料電池（SOFC）への応用を試みた（図 6）．兵庫県立大学大学院工学研究科の嶺重先生に協力頂き実行したものである．SOFC を構成するイオン電導体において，微量成分（数百 ppm 程度）である鉄元素の構造評価を試みた．

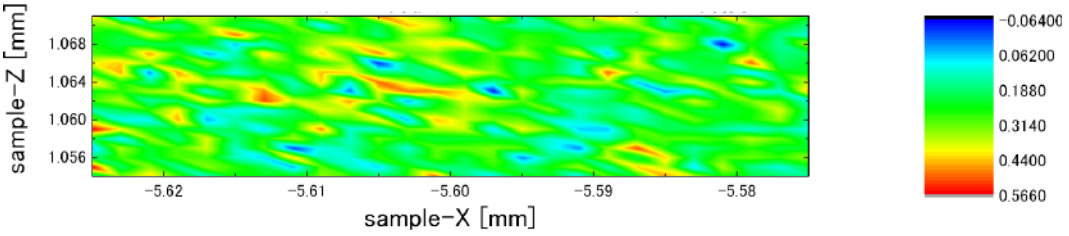


図 6. SOFC イオン電導体の蛍光 X 線マッピング

鉄の K 吸収端前後の光子エネルギーで得られた鉄の Kα 線蛍光 X 線強度分布を用いて差分処理を行ったマッピング像

BL08B2 とともに BL24XU が有する高分解能 XAFS が産業界ユーザーによって活用されることを期待する．今後は実験ステーションの供用とともに，第一原理計算（密度汎関数法）に注目する．計算シミュレーションによる電子状態の予想や構造予想の技術習得を図り，応用事例の蓄積を行いつつ，産業界への利用促進を図りたい．

2) 光学ハッチ B2　マイクロビーム・マイクロイメージングステーション

マイクロビーム・マイクロイメージングステーションでは，上流側に多目的光学ベンチ，下流側に汎用型マイクロビーム分析装置を配している．多目的光学ベンチでは，高分解能計算機トモグラフィ（CT）や，高速イメージング等，マイクロイメージングのユーザー利用展開をしているだけでなく，学術研究のための光学系開発・評価や，光学素子の評価等も行っている．汎用型マイクロビーム分析装置では，フレネルゾーンプレートで集光した X 線マイクロビームを利用し，蛍光分析，広角 X 線回折を組み合わせたエンドステーションを展開している．

2012 年度における，ステーションの整備，高度化について報告する．まず，マイクロビーム利用光学系では，微分位相顕微鏡を利用した位相 CT 光学系についての本格整備を行なった．これにより，軽元素試料の非破壊断面計測を 0.2 μm 程度の空間分解能で行うことが可能となった．また，WAXD 測定においては，IP リーダーを実験ハッチ前に移設することで，ユーザー利便性を向上させ，IP，FPD 併用による測定システムの強化を行った．さらに，FPD 測定においては回折差分量マッピング，2θ マッピングを解析に導入し，結晶粒や粒界イメージングへの応用展開を始めている．次に，CT 光学系では，投影型高分解能 CT 光学系において，可視光変換型 X 線画像検出器に高効率高分解能リレー光学系と CWO シンチレーターを導入し，従来に比べて高速，高空間分解の測定を可能とした．

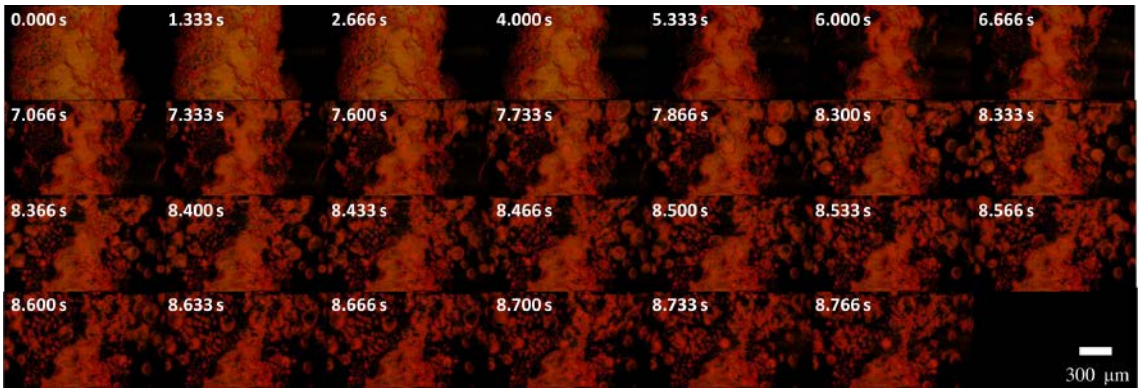


図 7. パラフィン加熱溶解過程の 4 次元 CT 観察像
固体間の空隙や液体内の気泡を視認するため，コントラストを反転してレンダリングしている．

これにより，測定時間は標準で 25 分（0.65 μm/画素，1000 投影）となり，CT 再構成においても，GPU を利用した並列計算の導入により 40 分程度（10^9 ボクセル/CT）の計算時間となり，ほぼ連続での測定が可能なシステムとなっている．また，ユーザーとの協力で開発を進めてきた 4 次元 CT 光学系においては，ビデオレート（30 フレーム/秒）のリアルタイム CT 動画像（2.5 μm/画素，333 投影）の取得を達成した．図 7 にパラフィン加熱溶解過程の 4 次元 CT 像を示す．

3) 実験ハッチ B1　準平行マイクロビームステーション

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的に，準平行 X 線マイクロビーム回折実験を行っている．マイクロビームは，(+, −, −, +) 配置の 2 つのチャンネルカット結晶とベントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している．ユーザーはシリンドリカルミラーの交換や退避で，以下の 3 種のビームから選択して実験できる．光学系 1 は，ビームサイズ 0.8 μm × 1.7 μm，発散角 25 rad，光学系 2 は，ビームサイズ 0.4 μm × 1.0 μm，発散角 50 rad，光学系 3 は，ビームサイズ 35 μm × 35 μm，発散角 3.5 rad である．焦点には高精度 θ−2θ 回折計が設置され，ロッキングカーブや逆格子空間マッピングの位置依存性を測定できる．フラックスはすべて 10^7 光子/秒程度である．

兵庫県立大学
大学院物質理学研究科 [1]，産学連携機構放射光ナノテクセンター [2]
高野秀和 [1,2]，津坂佳幸 [1,2]，篭島　靖 [1,2]，横山和司 [2]，李　雷 [2]，桑本滋生 [2]，漆原良昌 [2]，竹田晋吾 [2]，松井純爾 [2]

施設運用および利用状況

兵庫県ビームラインは，SPring-8 の誘致を行ってきた兵庫県として，放射光研究における産業利用の促進を図るべく，SPring-8 の供用開始とともに整備を始め，1 本目の県専用ビームラインとして，1998 年度に BL24XU の供用を開始した．マイクロビームを使った各種イメージング，回折装置等を活用して，半導体材料，生体材料，高分子材料等幅広い材料分野での局所分析に対応し，具体的な研究成果を挙げてきた．

その後，産業界においては，より製品化に直結する技術開発段階での材料分析ニーズが増加，また材料利用技術の高度化に伴って，新しい機能を有する材料の開発等が盛んになってきたことなどから，BL24XU が有する手法に加え，小角X線散乱（SAXS），X線吸収微細構造解析（XAFS），高精度粉末X線回折，単色X線トポグラフィ等の手法についても対応すべく，2 本目の県専用ビームラインである BL08B2 を建設し，2005 年度より供用を開始した．

2008 年 1 月には，SPring-8 の利用企業等を支援し，産業界の課題解決の地域拠点として，兵庫県放射光ナノテク研究所の供用を開始した．

当研究所は，2 本の兵庫県ビームラインの産業利用推進の拠点となり，多くの産業界で実施されている新材料開発上必要な分析評価に放射光を積極的に適用することを目的に，各種X線回折装置，電界放出型走査電子顕微鏡，走査プローブ顕微鏡，共焦点レーザーラマン顕微鏡などの分析装置や試料準備室を備えている．

また，大学や企業との共同研究を行うための共同研究室，会議室なども備えた多機能施設であり，コーディネーターや研究員が配置され，利用企業等からのさまざまな相談・要請に対応するとともに，兵庫県ビームラインの利用企業等に対し，各種申請，実験準備，分析アドバイス等を行っており，放射光利用が未経験である企業に対しても，研修・技術相談・トライアル的な利用機会の提供を通じて技術的支援を行っている．

特に，産業界における放射光の利用が進み，また世界トップレベルのスーパーコンピュータ「京」や産業利用専用のスーパーコンピュータである「FOCUS」が兵庫県内に設置され，放射光とシミュレーション技術を組み合わせた材料開発のニーズが高まってきていることを考慮し，今年度はスパコンを活用した解析ソフトの技術調査や研修会を実施したところである．次年度以降も継続していきたいと考えている．

なお，兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノテク研究所の管理・運営については，これまで公益財団法人ひょうご科学技術協会が兵庫県からの委託を受けて実施してきたが，平成 25 年度から，本学（公立大

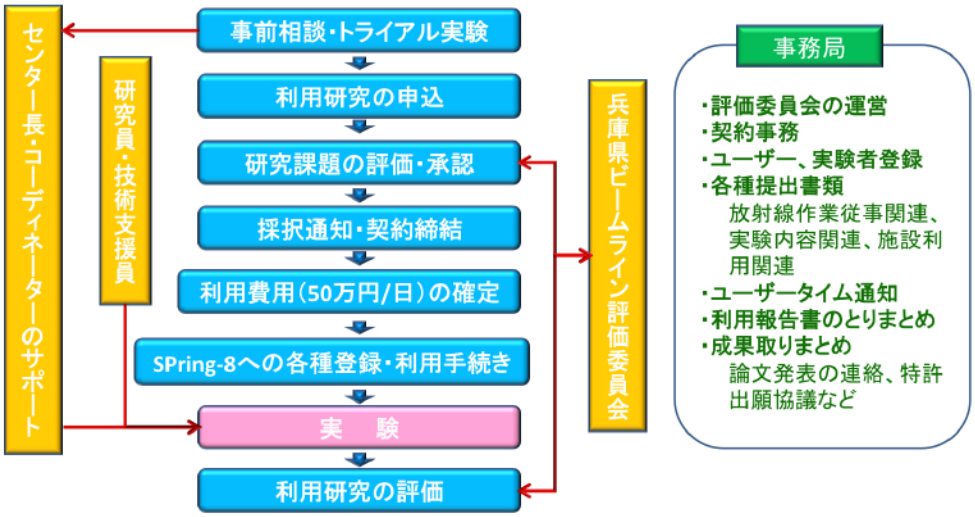


図 1. 兵庫県ビームラインの利用体制

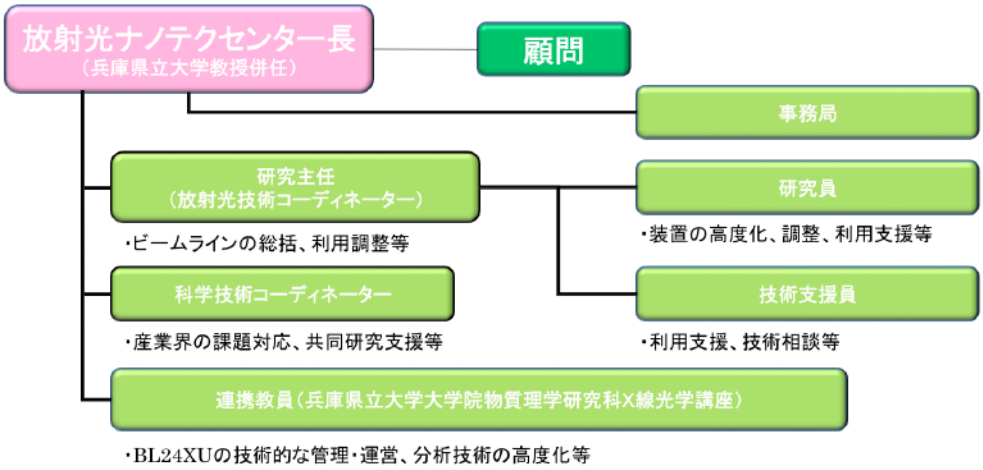


図 2. 兵庫県ビームラインの運営体制

学法人兵庫県立大学）に委託先が移管され，学内に産学連携機構放射光ナノテクセンターを組織し，管理・運営を始めたところである．

これは，産業界における放射光の利用が進み，SPring-8 サイト内に設置されている放射光施設ニュースバルを有する本学の機能を連携，活用し，産学共同研究に対する体制・設備を強化することにより，これまで以上に新技術・製品開発の促進が期待されるからである．

今後も，利用企業等にとって使い勝手の良い環境を整え，産業分野における放射光の利用が円滑に進むよう努めるとともに，各種研修会・技術相談・受託研究制度等の実施を通じて，県内に立地する特長ある多数の中堅・中小企業や地場産業への放射光利用が進むよう，放射光利用の裾野の拡大にも取り組んでいく．

また，関西地域に止まらず，全国の先端的技術開発を進める企業にも兵庫県ビームラインを積極的に提供し，新材料の評価・開発等に多くの知見を蓄積することで，利用企業等のニーズに応じた高度な技術的課題に対応できるよう努めていく．

利用体制

兵庫県ビームラインの利用に至る過程を図 1 に示す．

運営体制

兵庫県ビームラインの利用に関わる運営体制を図 2 に示す．

受託研究（分析サービス）

兵庫県ビームラインが備える汎用的な分析ツールを活用し，産業界が放射光を利用しやすいシステムを提供するとともに，産業界における潜在的ニーズの開拓を進めるため，2009 年度より，企業等からの委託を受けて本センターの研究員が，試料の測定・解析を行う受託研究を実施している．

分析の内容としては，当初，XAFS と小角 X 線散乱の両測定法を対象としてスタートしたが，産業界の要望を踏まえ，X 線イメージング，トモグラフィなど，順次分析サービスの測定法を充実させている．

維持管理・経費負担

兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノテク研究所の維持管理・機器更新，ユーザーサポートについては，本センターが実験ハッチ内の機器と一元的な管理を行っている．なお，BL24XU の技術的な管理・運営部分に関しては，本学大学院物質理学研究科 X 線光学講座の教員が，本センターの連携教員（兼務）となり担っている．

兵庫県ビームラインの維持管理にかかる費用については，設置者である兵庫県が負担しているが，兵庫県の負担で賄う設備以外のうち，実験に必要となる主要機器等の整備費，人件費，研究費については利用企業等から負担いただいており，この費用については，ユーザータイムの配分に応じた金額（50 万円/日）を，各利用企業等が公立大学法人兵庫県立大学に支払っている．

利用状況

兵庫県ビームラインの利用に当たって，利用申請は随時受付けており，利用時期についても，毎月実施しているスケジュール会議において，兵庫県ビームラインの効率的な運用を考慮しつつ，企業の意向をなるべく尊重する形で日程調整を行っており，SPring-8 の全ビームタイムに対する兵庫県ビームラインの稼働率は，ほぼ 100%となっている．

兵庫県ビームラインにおける，最近４カ年の装置別利用割合を図３に示すが，マイクロビームを用いた局所分析や小角 X 線散乱（SAXS），X 線吸収微細構造（XAFS）の利用が高い割合で推移している．

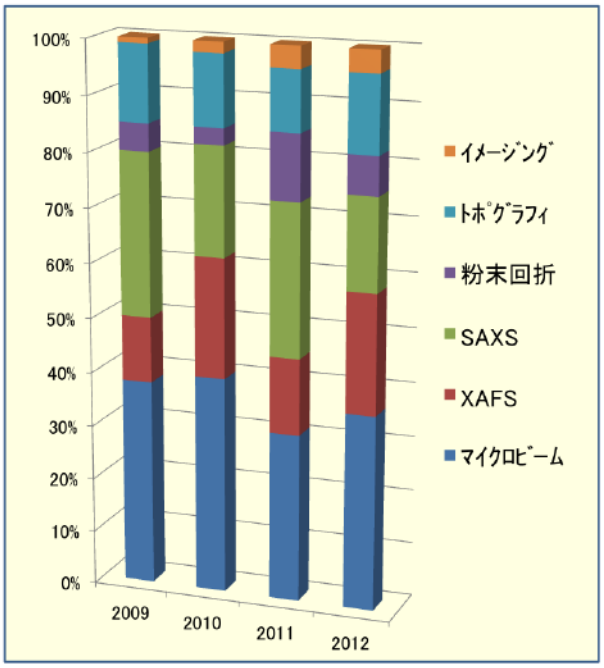


図 3. 兵庫県ビームラインの装置別利用割合

また，利用分野については図４のとおりであり，兵庫県の主たる産業である鉄鋼や金属関係の利用割合はごく僅かで,「関西イノベーション国際戦略総合特区」において，次世代エネルギー関連材料の開発を最重点課題として取り組んでいることも関係していると思われるが，県内及び関西企業のニーズが高い電池や半導体といった省エネ，次世代エネルギー関連材料の利用が多い．

兵庫県立大学産学連携機構放射光ナノテクセンター
［事務局社会貢献部課長（放射光ナノテク担当）］
永井健一

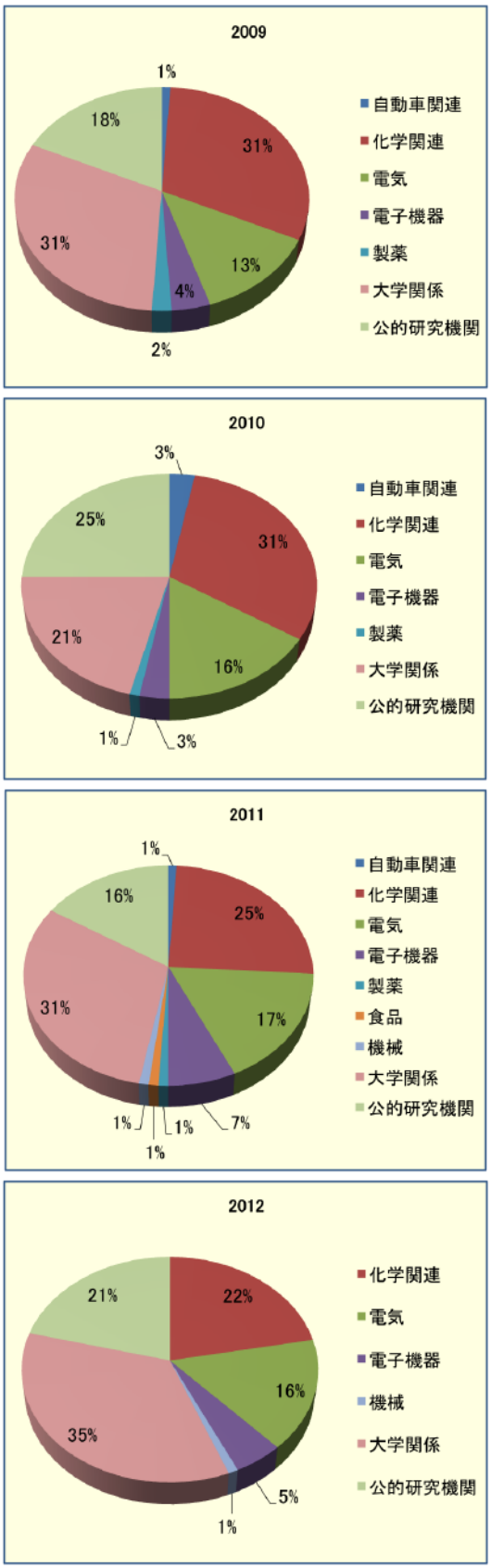


図 4. 兵庫県ビームラインの分野別利用割合

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.

2012B3302 BL08B2

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 Li[1], Yoshimasa Urushibara[1], Souici Nose[2], Kazushi Yokoyama[1], Shigeo Kuwamoto[1], Shingo Takeda[2], Junji Matsui[1]

[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
[1]Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo, [2]SPring-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は比較的に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

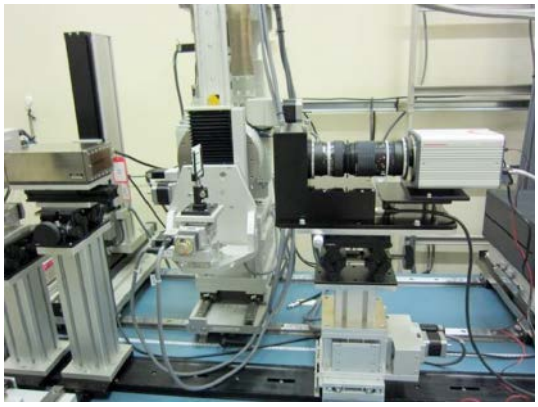


Fig. 1. 2D imaging XAFS measurement system.

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	FWMH 25 μm $\geq$（6 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 μm，線幅 5 μm）．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（Gd_2O_2S: Tb) と YAG（$Y_3Al_5O_{12}$）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 μm であることを確認した．水平方向については，23 μm 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さなかった．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 ピクセル ×20 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 μm × 1.73 μm 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 ピクセル ×20 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

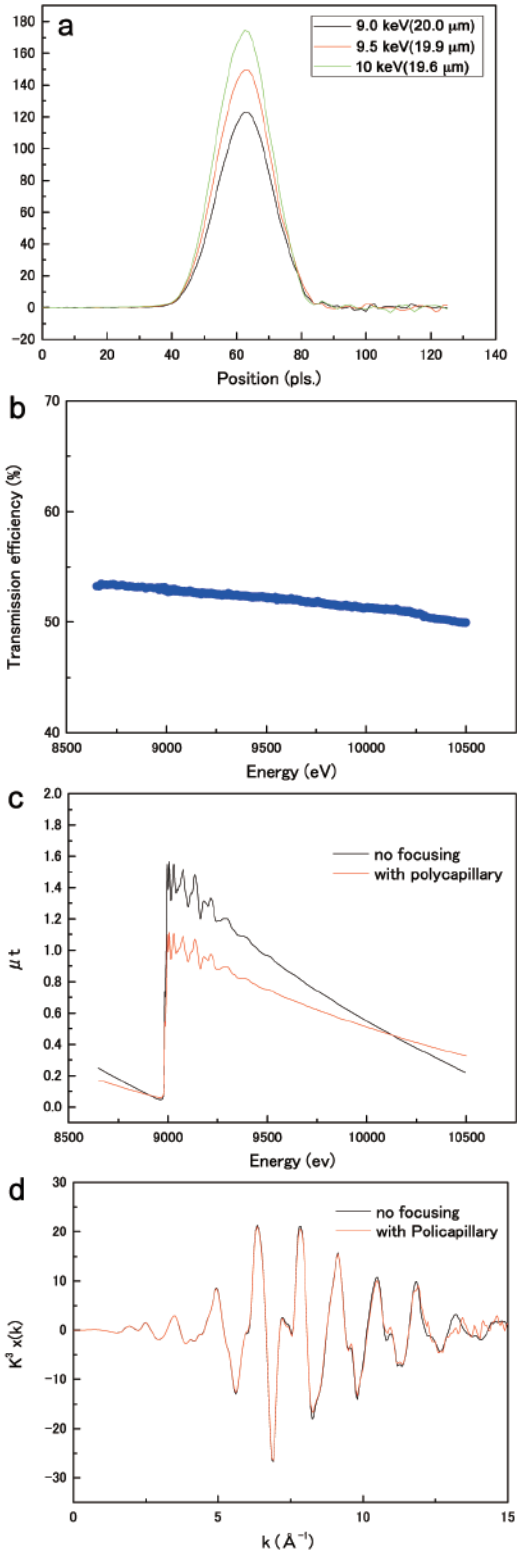


Fig. 2. a) Vertical knife-edge scans for incident X-ray energy from 9 keV to 10 keV, b) Transmission efficiency of the polycapillary as a function of X-ray energy for the energy range scanned for the Cu foil, c), d) Transmission XAFS spectra for Cu foil recorded with and without polycapillary

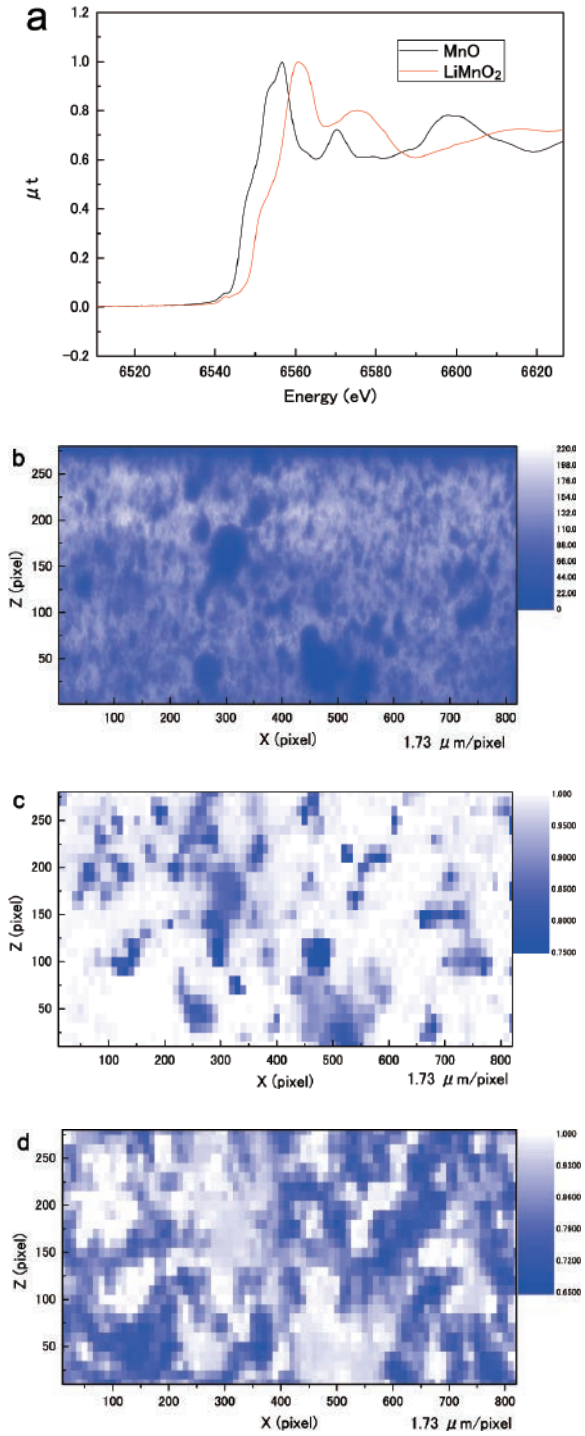


Fig. 3. a) K edge XANES spectrum.of MnO and $LiMnO_2$, b) X-ray CCD images of the sample at X-ray energy of 6.565 keV, c) Mapping of the normalized absorption coefficient at X-ray energy 6.555 keV, d) Mapping of the normalized absorption coefficient at X-ray energy 6.560 keV

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 $LiMnO_2$ 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 $LiMnO_2$ 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).

2013A3326 BL08B2

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ッ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ック液晶 (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．

*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

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．

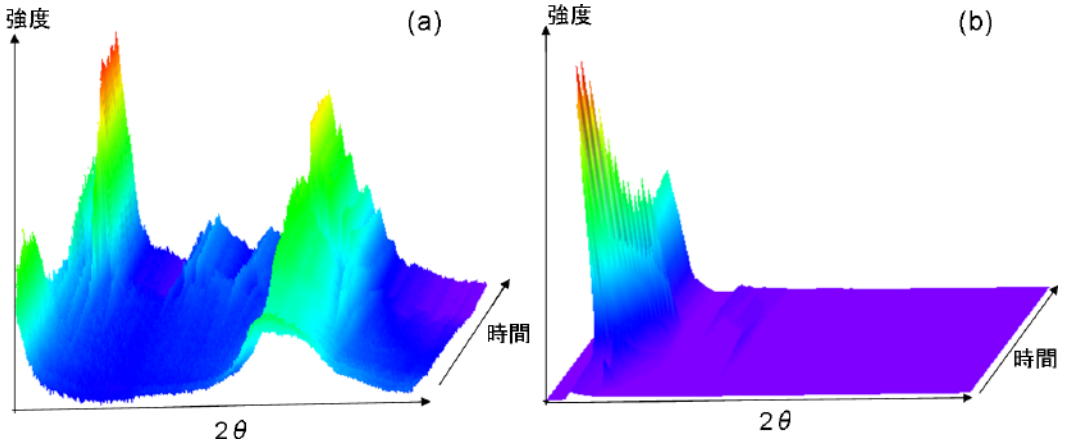


Fig. 1. 3D GI-WAXS results of (a) in-plane, (b) out-of-plane profiles.

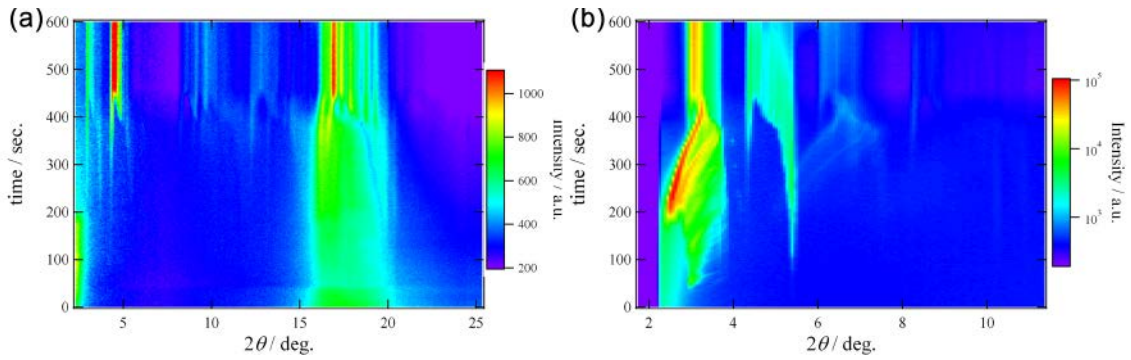


Fig. 2. 2D GI-WAXS results of (a) in-plane, (b) out-of-plane profiles.

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 Å 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 Å 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 Å 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位角プロファイルを示す．ϕ=0° 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

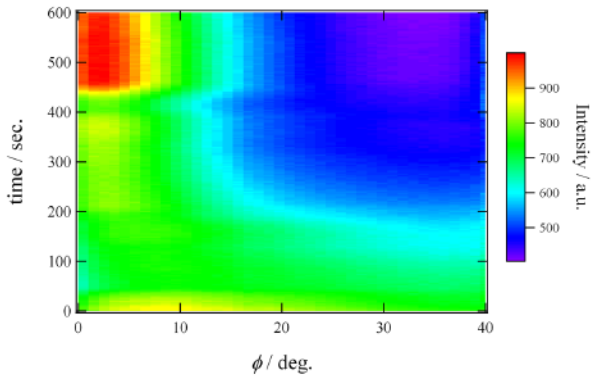


Fig. 3. 2D azimuthal angle profiles evaluated from the face-to-face aggregation peak.

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).

2011B3247, 2012A3247, 2012B3247 **BL24XU**

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

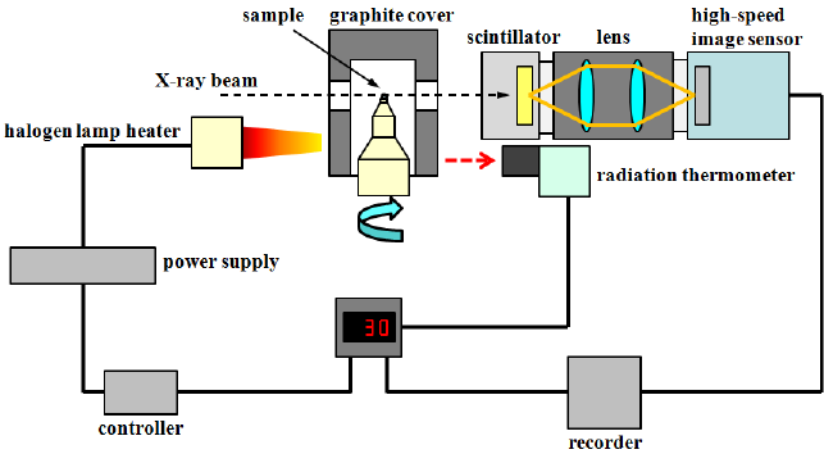


Fig. 1. Schematic illustration of the X-ray CT observation system.

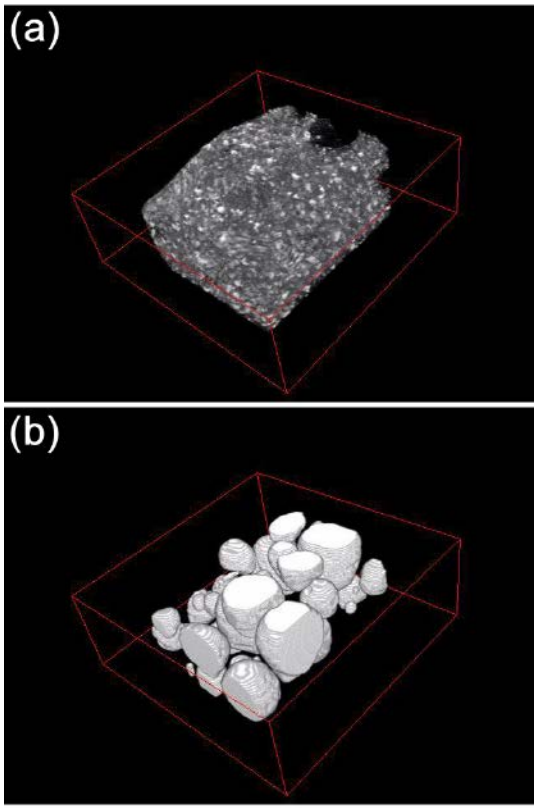


Fig. 2. CT image of foam forming behavior, (a) normal stereoimage and (b) extracted cells by image processing.

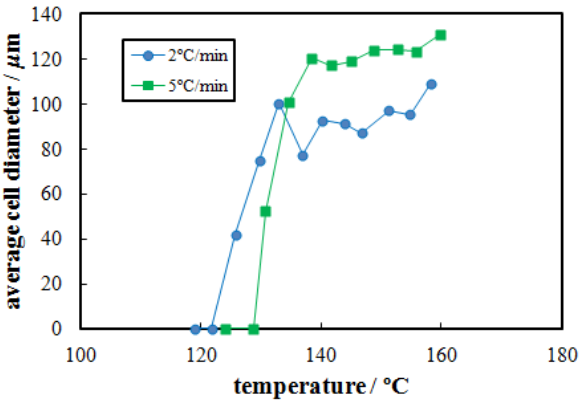


Fig. 3. Average cell diameter trend with rising temperature.

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 μm/pixel であった．試料を設置したステージをグラファ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ァ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°C/min および 5°C/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 °C/min に比べて 5 °C/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).

2012A3229, 2012B3229, 2012B3330 BL08B2, BL24XU

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 Shudo[1], Kazunobu Senoo[1], Kazushi Yokoyama[2], Lei Li[2], Shigeo Kuwamoto[2], Yoshimasa Urushihara[2], Shingo Takeda[2], Katsuhiko Nakamae[2], Junji Matsui[2]

[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

[1]Sumitomo Bakelite Co., Ltd.,

[2]Synchrotron 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/cm^2 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 $\eta = 0.001$–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 Fig. 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 ($= \sigma/R_0$) 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

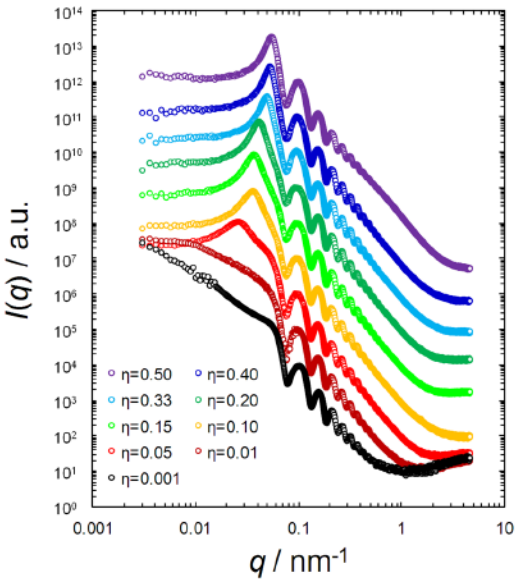


Fig. 1. SAXS and USAXS profiles of composite films containing various volume fractions η of silica particles.

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

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

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

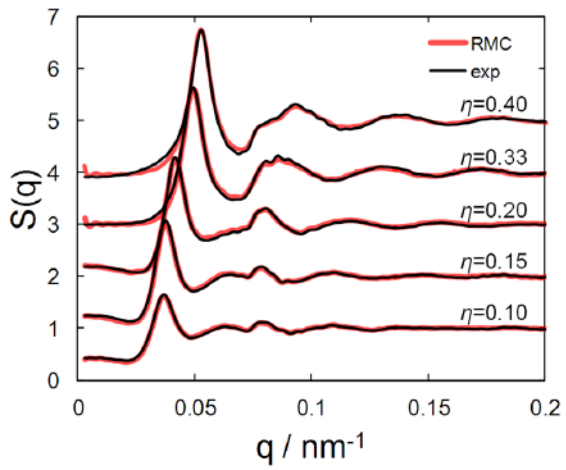


Fig. 2. Structure factor $S(q)$ for individual samples obtained from SAXS and USAXS experiments after refinement using MCGR and their fitting results by RMC simulation.

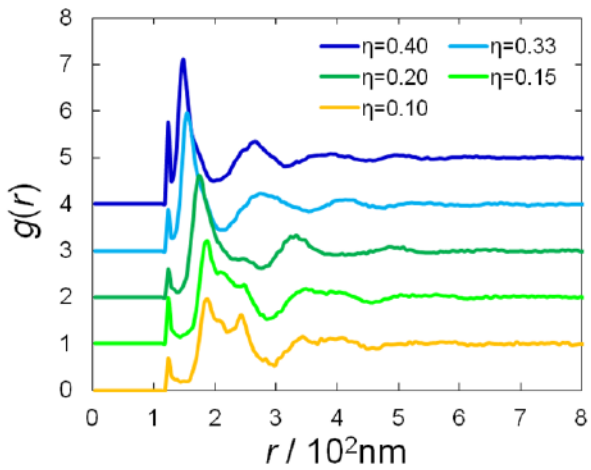


Fig. 3. Pair distribution function $g(r)$ of silica particles for various volume fractions η obtained from RMC simulation.

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．

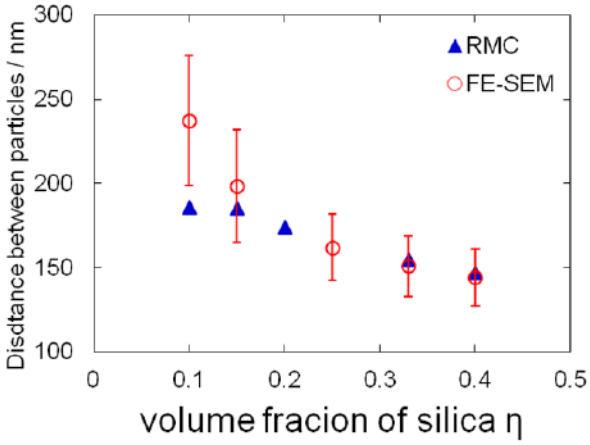


Fig. 4. Distance between particles from RMC simulation and calculated from FE-SEM images on sample surfaces.

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．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).

2010B3200, 2011A3200, 2011B3200 **BL24XU**

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

Y. Kagoshima[1], H. Takano[1] and S. Takeda[2]

[1]Center for Novel Material Science under Multi-Extreme Conditions,
Graduate School of Material Science, University of Hyogo,
[2]SPring-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) × 660 μm (H) beam was focused to a spot size of 130 μm (V) × 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 prefocusing 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 prefocusing 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 prefocusing devices because they have intrinsically low diffraction efficiencies.

In this paper, we propose a simple refractive optical prefocusing 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

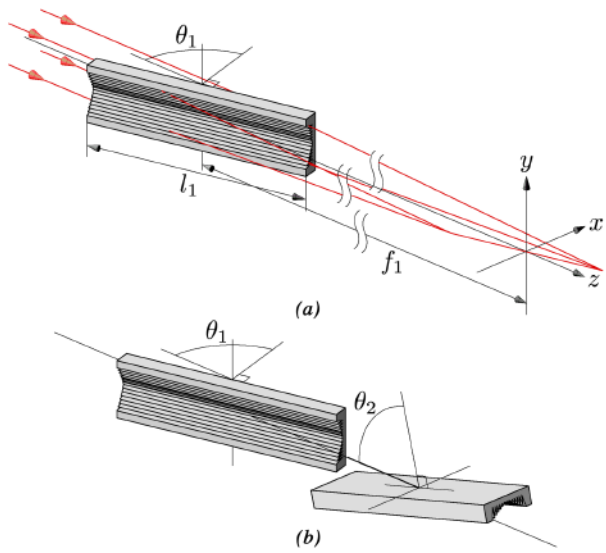


Fig. 1. Illustration of microprism array. (a) One-dimensional focusing by a single array and (b) crossed tandem arrangement for two-dimensional focusing.

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:

$$\sin\theta = (1-\delta)\sin\theta' \tag{1}$$

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

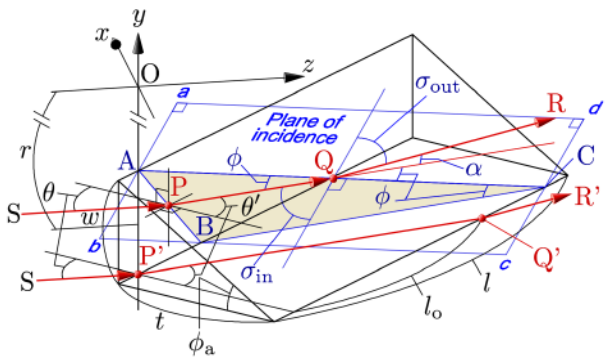


Fig. 2. Optical path of incident ray in a single right-angle microprism.

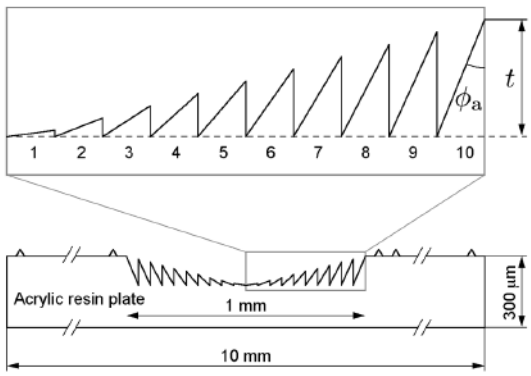


Fig. 3. Structure of prototype microprism array.

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 $< T >$ is given by

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

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

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

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 μm 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 μm thick. The total width was 1 mm (= 20×50 μm), 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 (°)	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.

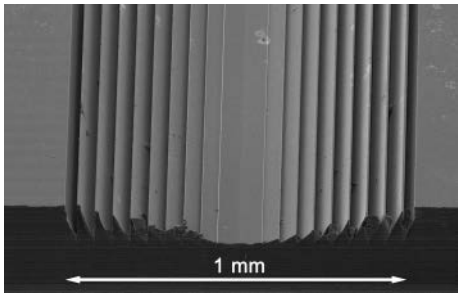


Fig. 4. Scanning electron micrograph of fabricated microprism array.

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 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 (λ=0.124 nm) and the total undulator length L was taken to be 4.48 m (26 mm×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 ($C_5H_8O_2$) 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

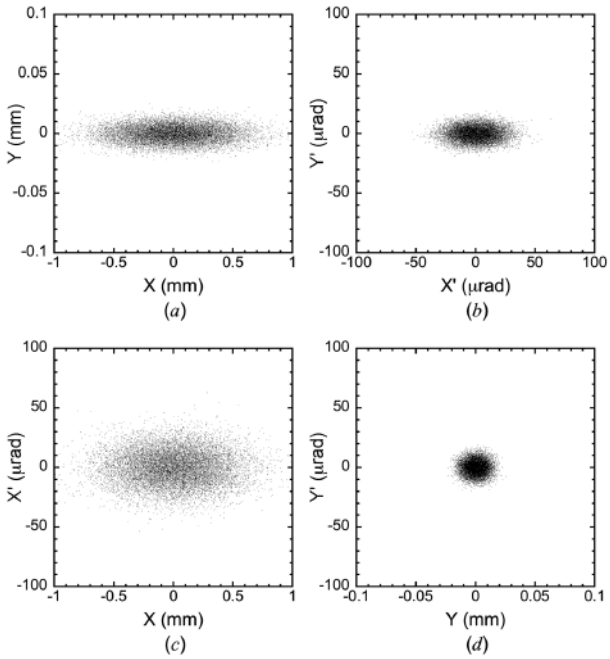


Fig. 5. Spot diagrams at the source point: (a) $x - y$, (b)$x' - y'$, (c) $x - x'$, and (d) $y - y'$ spaces.

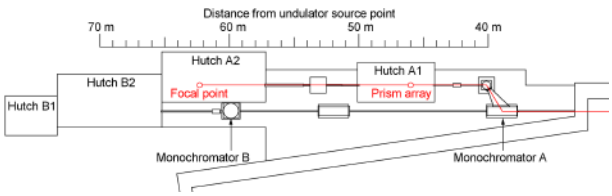


Fig. 6. Optical system of BL24XU of SPring-8.

by the thin-lens formula. The focused beam size was ∼68 μm. 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

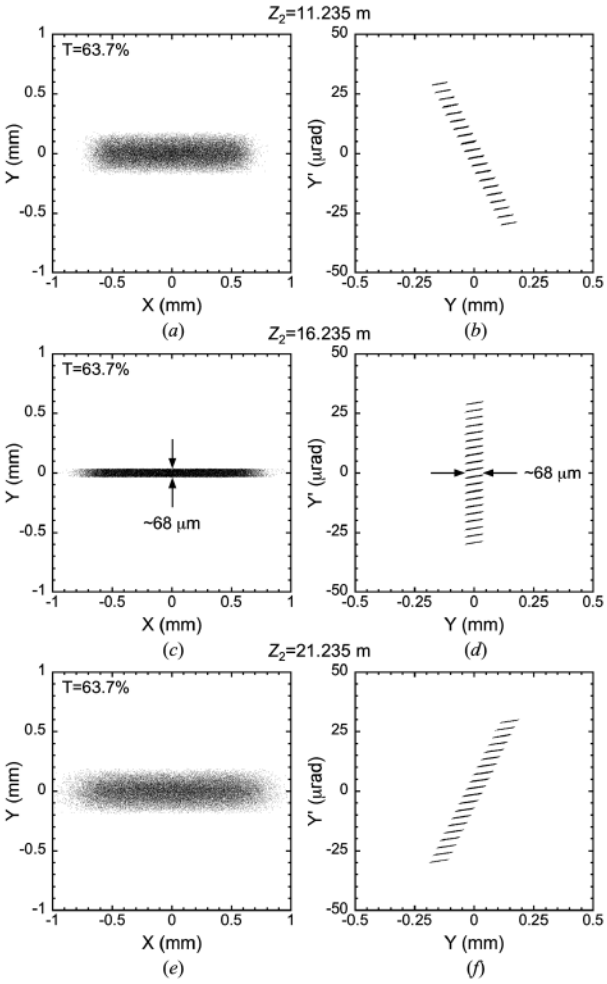


Fig. 7. Spot diagrams of (a), (c), and (e) real space ($x - y$) and (b), (d), and (f) vertical phase space ($y - y'$) at z_2 = (a) and (b) 11.235, (c) and (d) 16.235, and (e) and (f) 21.235 m.

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 μm in the vertical direction and from 1.23 mm to 225 μm 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 μm×50 μm (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 μm; width: 50 μm) 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

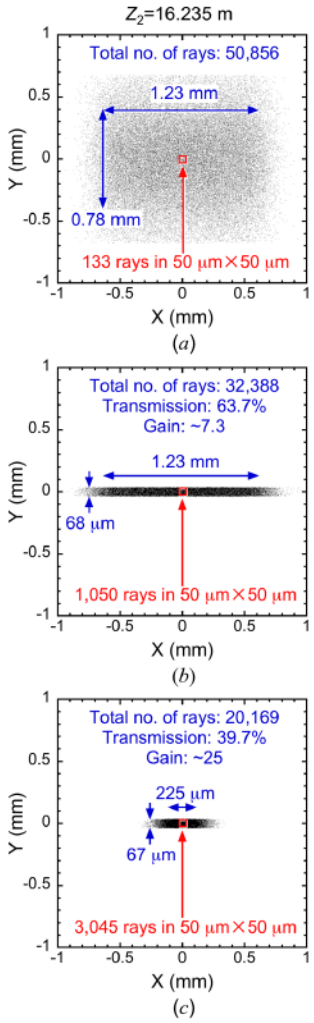


Fig. 8. Real-space spot diagrams at z_2 =16.235 m (focal point) (a) without, (b) with only vertical microprism array, and (c) with both vertical and horizontal microprism arrays.

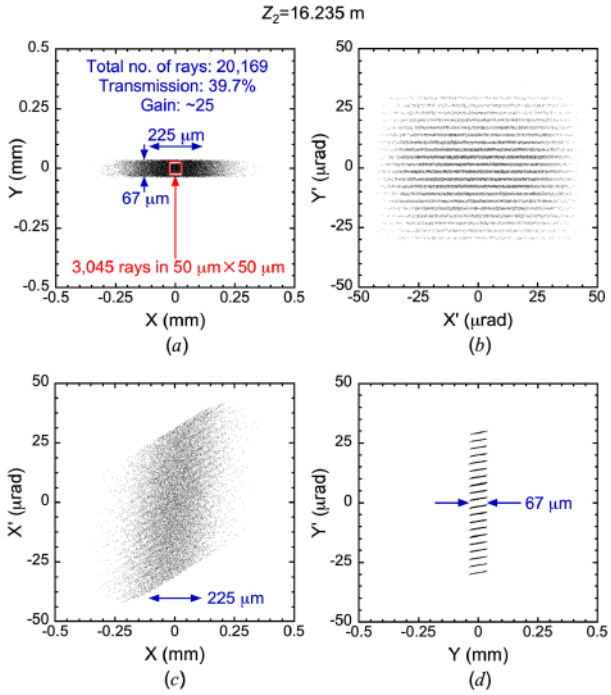


Fig. 9. Spot diagrams of the focused beam in (a) $x-y$, (b) $x'-y'$, (c) $x-x'$, and (d) $y-y'$ spaces.

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 ($= \pi/4\times$ vertical FWHM $\times$ horizontal FWHM). An incident beam with a size of 655 μm (X) $\times$ 679 μm (Y) was focused to 365 μm (X) $\times$ 133 μm (Y) when both prism arrays were inserted. This increased the photon flux density by a factor of $\sim$3 at the focal position. Since ray tracing gave a focused beam size of 225 μm (X) $\times$ 67 μm (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 prefocusing device has been demonstrated. By improving the fabrication techniques, the present

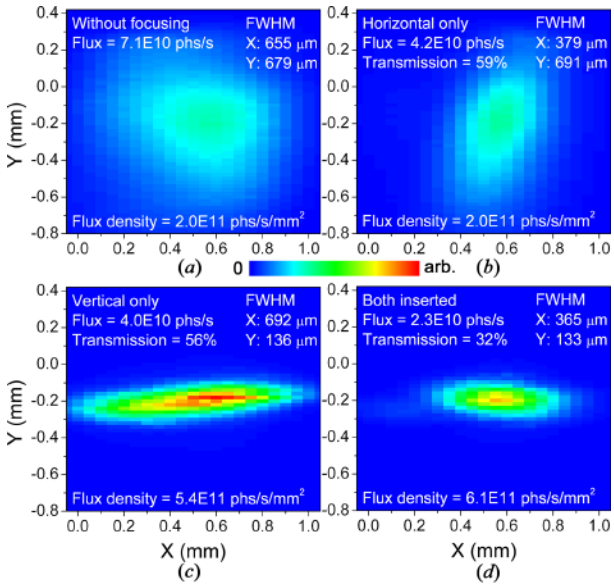


Fig. 10. Measured two-dimensional beam profiles obtained (a) without microprism arrays, (b) only horizontal focusing, (c) only vertical focusing, and (d) both horizontal and vertically focusing.

microprism array can enhance existing X-ray beamlines.

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 μm/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 ($= 1.6\times10^{-15}$ J) and the flux was measured to be 3.2×10^{10} photons/s, which gives an incident power of 51 μW. The

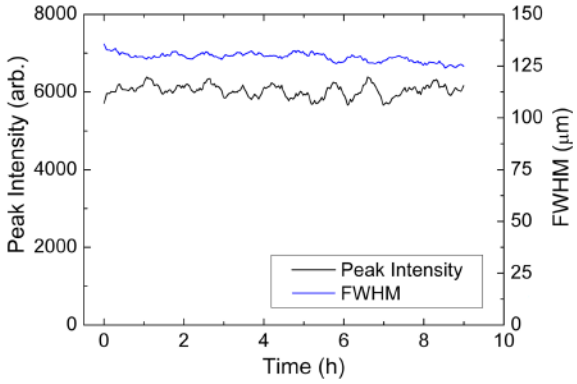


Fig. 11. Time variations of peak intensity and FWHM of vertically focused beam.

incident beam size was restricted to 1 mm (X) × 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 μW/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. Küchler, *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).

2012A3102, 2012B3102 **BL24XU**

Mixture Formation of $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2-x}O_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier

Hiroo Omi[1,2]

[1]NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation,
[2]NTT Nanophotonics Center, NTT Corporation

Abstract： Thin films composed of polycrystalline $Er_xYb_{2-x}O_3$ grains and crystalline $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ 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 $Er_2Si_2O_7$) 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 $Er_xY_{2-x}SiO_5$ and $Er_xY_{2-x}O_3$ [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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 ambience 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 (Ln = Yb or Er), according to the joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) cards no. 41−1106 for Yb_2O_3

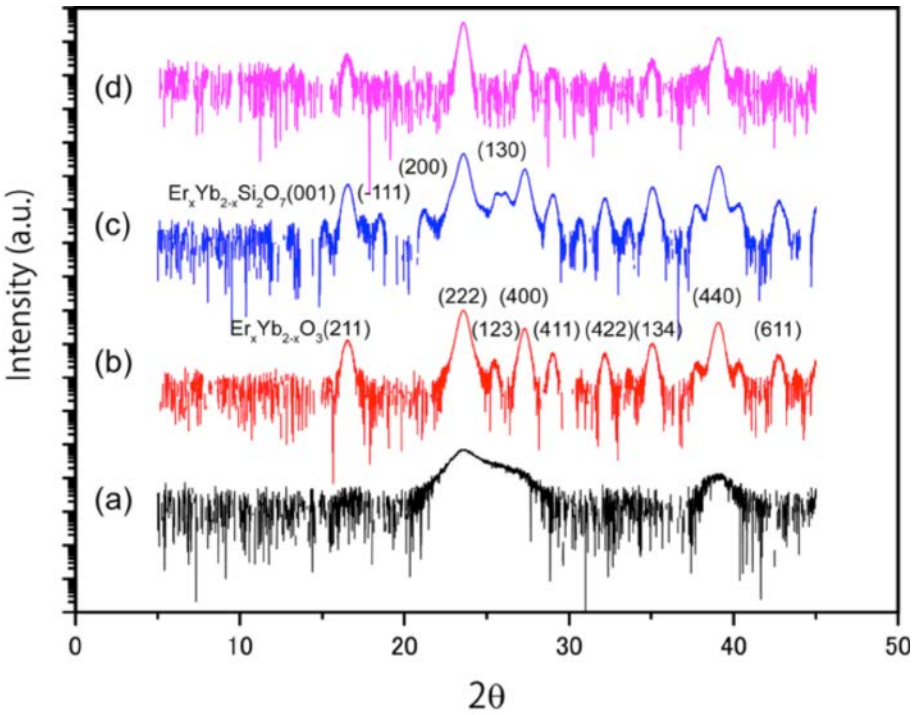


Fig. 1. $\theta-2\theta$ X-ray powder diffraction pattern obtained at the incidence angle of 1.0° from the samples (a) as-grown at room temperature and annealed at (b) 900 (c) 1000 and (d) 1100 °C in an Ar ambient. The X-ray wavelength was 0.124 nm.

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 $Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 $Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 $Ln_2Si_2O_7$ (Ln = Yb or Er), according to the JCPDS cards of $Yb_2Si_2O_7$ (no. 25−1345) and $Er_2Si_2O_7$ (no. 25−1416). This suggests the formation of polycrystalline $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ in addition to polycrystalline $Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 $Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 $Er_xYb_{2-x}O_3$ and $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ 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 $Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ 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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ 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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ 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 ($\lambda_{\rm eff}$) 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 $\lambda_{\rm eff} = \int I(\lambda)d\lambda/I_{\rm max}$ where $I(\lambda)$ is the PL intensity at wavelength λ and $I_{\rm max}$ 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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$, and those at 1535 and 1548 nm in

$Er_xYb_{2-x}O_3$ 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 $T_{\mathrm{a}} = 950$ °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 $T_{\mathrm{a}} = 950$ °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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2-x}O_3$ become available as the temperature increases [9].

Conclusion

Mixtures of $Er_xYb_{2-x}O_3$ and $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ 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 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ beneath the layers of polycrystalline grains of $Er_xYb_{2-x}O_3$, which are formed simultaneously at $T_{\mathrm{a}} = 950$ °C, exhibit a strong and broad PL spectrum from the Er^{3+} ions in the film in the C-band at room temperature.

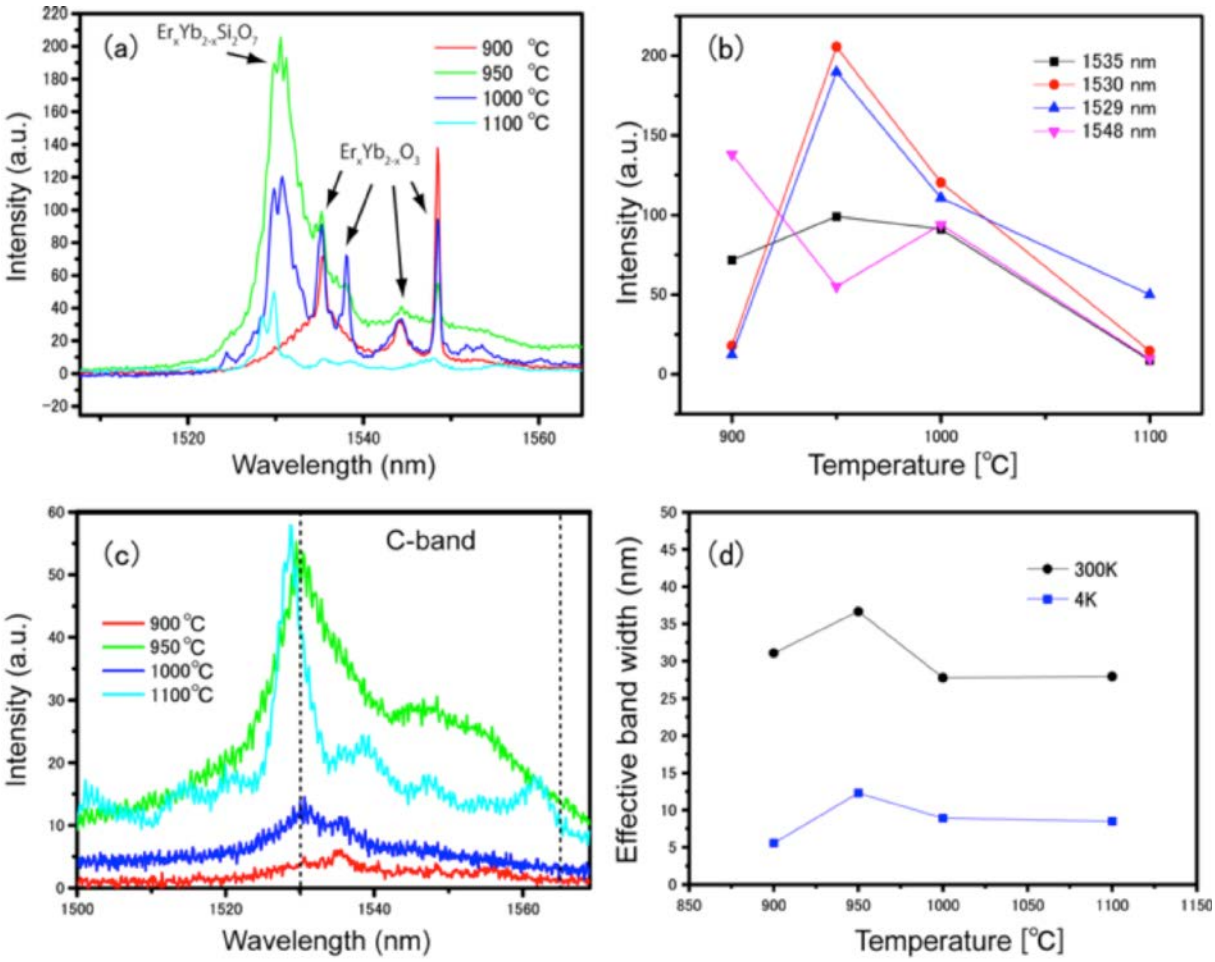


Fig. 2. Photoluminescence spectra from samples annealed at $T_{\mathrm{a}} = 900$, 950, 1000, and 1100 °C, obtained at (a) 4 K and (c) 300 K with excitation wavelength at 980 nm. (b) PL intensity measured at 300 K as a function of T_{a}. (d) Effective bandwidth of PL spectra measured at 4 K and 300 K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

2013A3306 BL08B2

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 Matsushita[1], Kimio Imaizumi[1], Katsuhiro Iwase[2], Shigeo Kuwamoto[3], Yoshimasa Urushibara[3], Lei Li[3], and Shinichi Sakurai[4]

[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
[1]Asashi Kasei Corporation, [2]Asashi Kasei Chemicals Corporation, [3]Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo, [4]Kyoto 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もわかるように，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ミクロ構造について，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広角 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

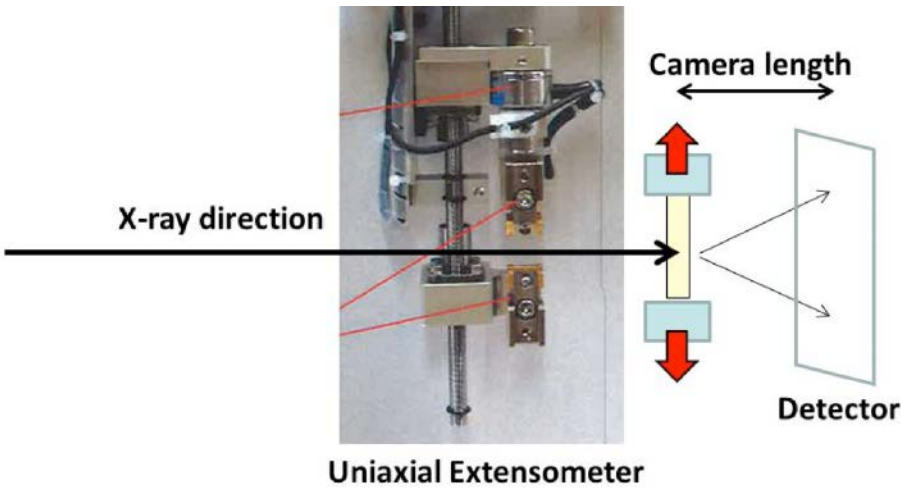


Fig. 1. Uniaxial extensometer for *in situ* WAXS measurement.

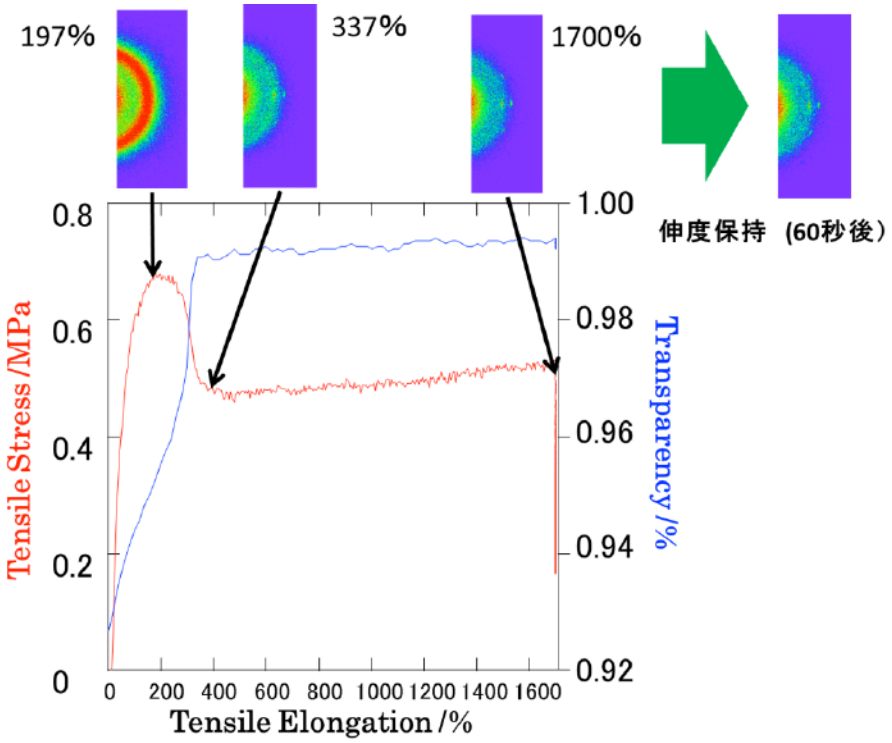


Fig. 2. Uniaxial strain-WAXS *in situ* measurement with HPB13.

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，ミクロ構造（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).

2011B3248, 2011B3359 BL24XU, BL08B2

Cr を含む酸化鉱物相における 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 Suzuki[1], Shintaro Kaneko[1], Junji Matsui[2], Kazushi Yokoyama[2], Souichi Nose[2],
Norimasa Umesaki[1], and Toshihiro Tanaka[1]

[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
[1]Graduate School of Engineering, Osaka University,
[2]Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要： Cr を含有する酸化鉱物相について，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 価の状態で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 価の状態で存在する可能性が示唆された．

キーワード： Cr イオン，酸化鉱物相，局所微細構造，X 線吸収スペクトル

背景と研究目的

Cr を含有する鉱物相は天然にも多く存在するが，これらの鉱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．これらの鉱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，鉱物相中で 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 イオンは鉱物相中で 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 イオンが鉱物中へ固溶する場合には周囲の構造を歪ませ，鉱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鉱物相について，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，鉱物相へ固溶した 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 近傍局所構造の関係に着目し，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鉱物相を作製し，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鉱物相における 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，鉱物相として 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 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 Cr_2O_3 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 Cr_2O_3 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（$MgCr_2O_4$）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 $MgCr_2O_4$ 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 silcate 固溶体試料の作製については，まず特級試薬の $CaCO_3$ 粉末を空気中，950°C で焼成して CaO 粉末を得た後に，CaO 粉末と SiO_2 粉末をモル比 2:1 で混合，圧粉して空気中，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 Cr_2O_3 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（$E/\Delta E$ ~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 (Cr_2O_3, $MgCr_2O_4$) および 6 価 Cr の標準試料 (CrO_3, K_2CrO_4) 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．

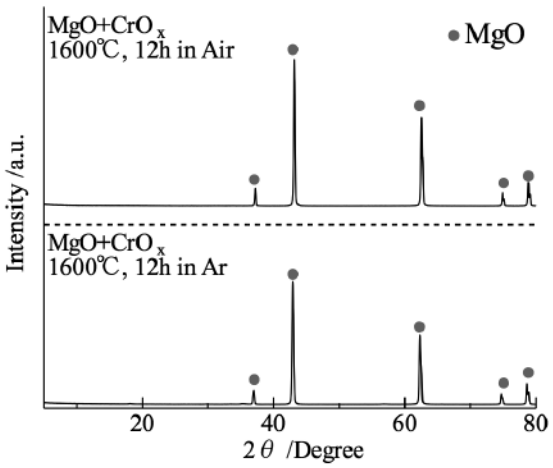


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cr-bearing MgO samples.

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 Cr_2O_3 や，Spinel（$MgCr_2O_4$）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−Ca_2SiO_4 単一相の状態であったが，Cr_2O_3 と混合して空気中，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−Ca_2SiO_4 の存在が認められた．ただし，原料に用いた Cr_2O_3 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−Ca_2SiO_4 のいずれかへ固溶したものと考えられる．これに対し，Ar 雰囲気で焼成した試料に対しては，母相である γ−Ca_2SiO_4 および Cr_2O_3 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 雰囲気で焼成），および Cr 含有 Dicalcium silicate（空気雰囲気で焼成）について，Cr イオン近傍の局所微細構造

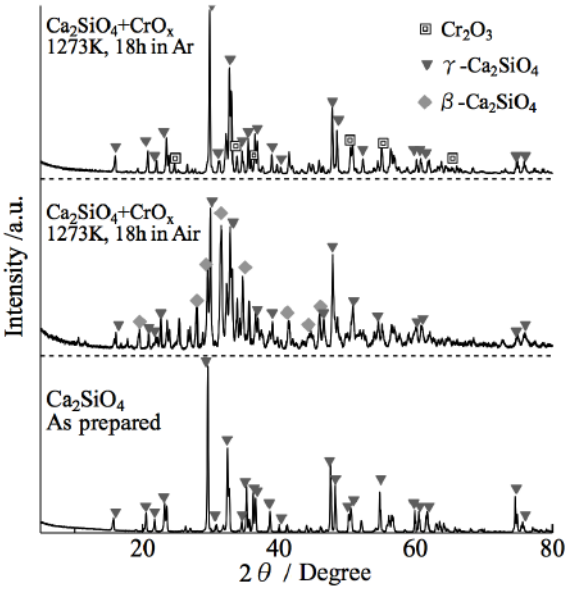


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cr-bearing dicalcium silicate samples.

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

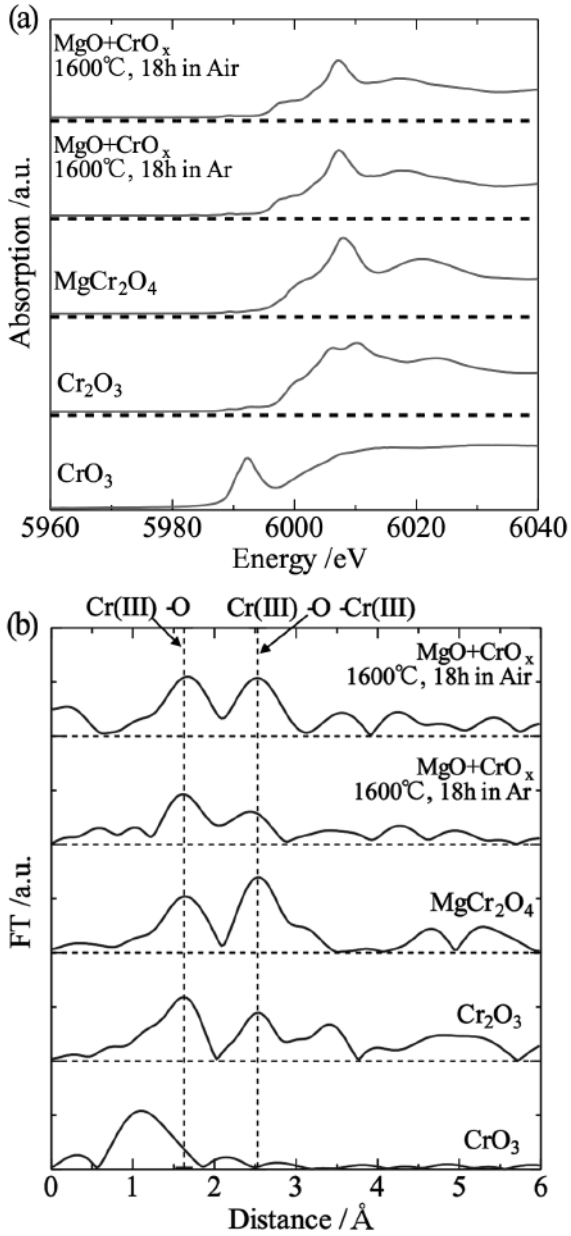


Fig. 3. Cr-K edge (a) XANES, (b) FT-EXAFS spectra of Cr-bearing MgO samples.

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 価の状態で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，空気中，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

種々の酸化鉱物相へ固溶した 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，鉱物相中に存在する 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 価の状態で存在することが示された．

一方，空気雰囲気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，空気雰囲気で Dicalcium silicate 化合物へ固溶した Cr イオンは主に 6 価の状態で存在する可能性が示唆された．

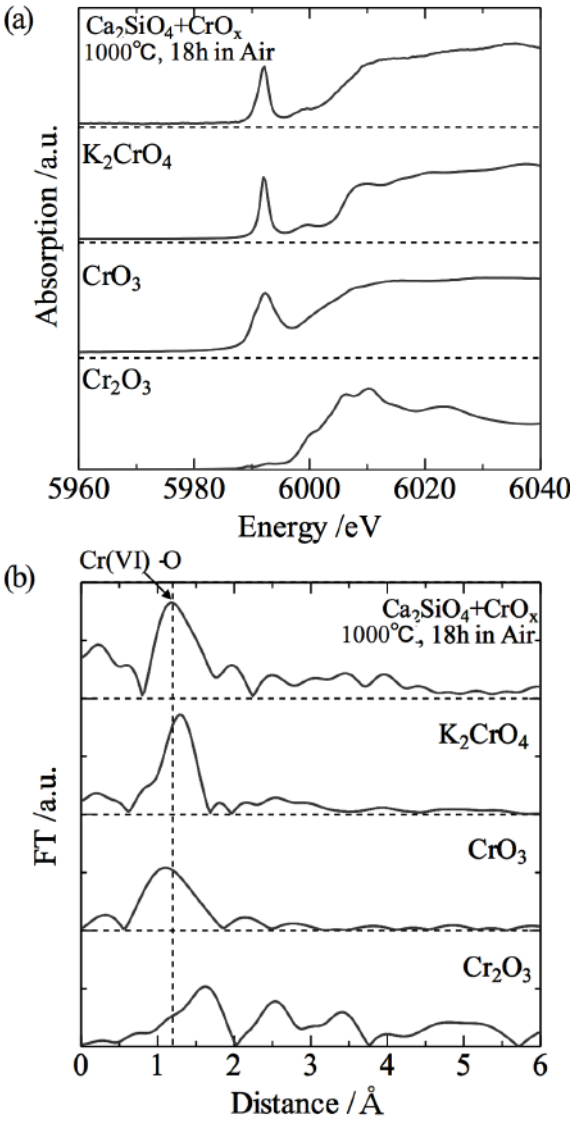


Fig. 4. Cr-K edge (a) XANES, (b) FT-EXAFS spectra of Cr-bearing Dicalcium silicate sample.

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. Hazardos Mater.* **170**, 443-448 (2009).

[5] 神田裕士，池野鎮彦，三木貴博，日野光兀：*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).

2011B3353，2011B3233，2012A3253，2012B3253 **BL24XU，BL08B2**

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

硲 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]，篭島 靖 [1,2]
Kazuki Hazama[1], Takahiro Onoue[1], Kazushi Yokoyama[1], Shingo Takeda[1], Atushi Mineshige[3], Hidekazu Takano[1,2], Yoshiyuki Tsusaka[1,2], Junji Matsui[1], 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
[1]Graduate School of Material Science, [2]Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory,
[3]Graduate 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，ベントシリ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 に関係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

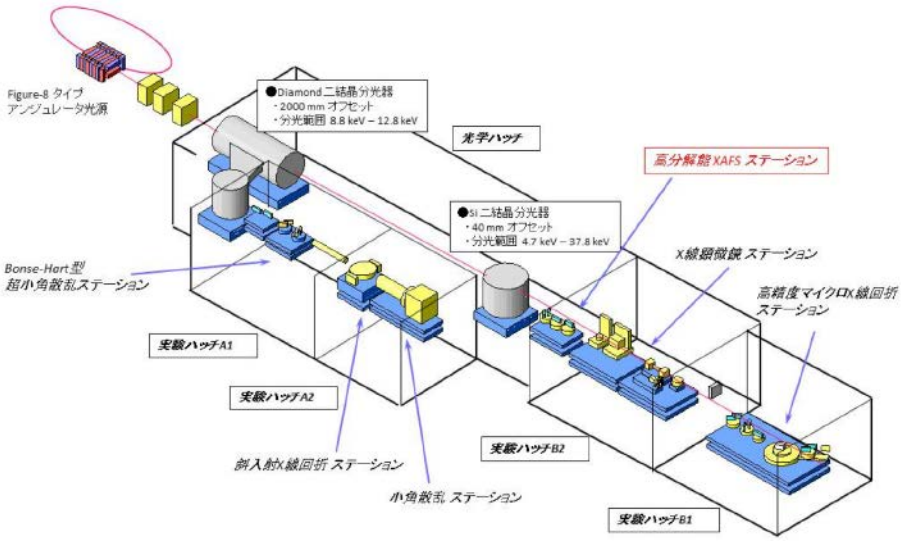


Fig. 1. Layout of BL24XU.

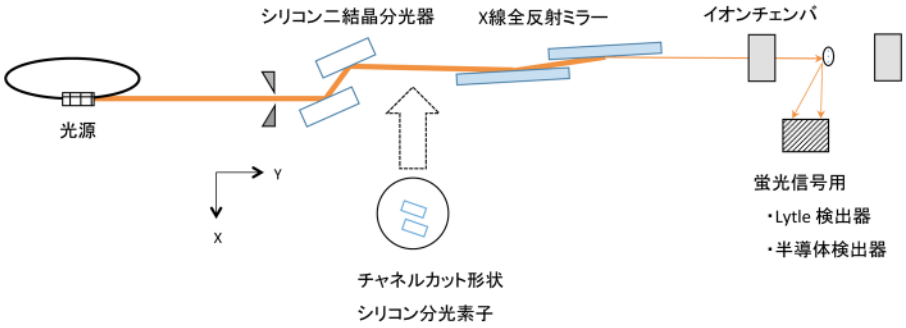


Fig. 2. Optical system of XAFS experiment.

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，10^9～10^{10} photons/sec. である．これにチャネルカット分光素子を加えた場合，強度は 10^8～10^9 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 $0.98[La_{10}(Si_{5.8}Al_{0.2})O_{26.9}]$-$0.02FeO_{\gamma}$ 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，$Al(OH)_3$ 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°C で 10 時間をかけてか焼処理を施した．

か焼後に乳鉢で粉砕処理を施し，さらにヘマタイト（α-Fe_2O_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°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%+$N_2$90%），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 Lα 線と鉄の Kα 線の両方を同時計数した．

Fig. 3. High temperature furnace. The synthesized powders of eletcrolyte 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

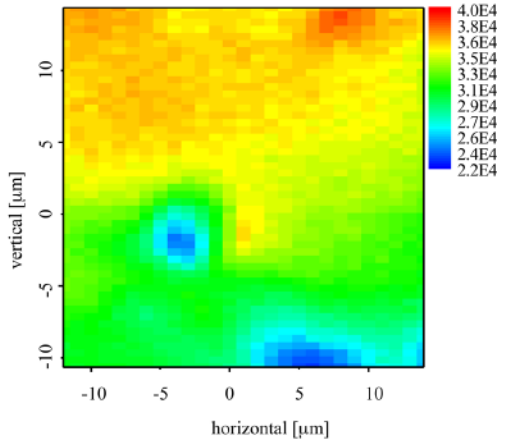


Fig. 5. Fluorescence x-ray mapping of La（7140 eV）.

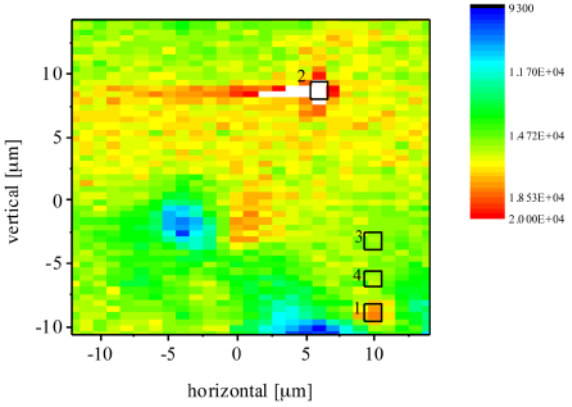


Fig. 6. Fluorescence x-ray mapping of Fe. Subtraction between two x-ray energies.

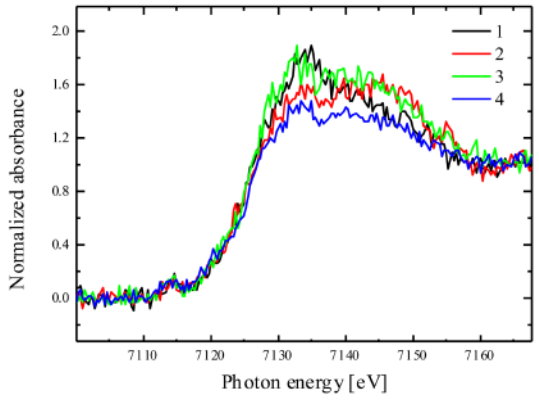


Fig. 7. Results of microbeam XANES. Spectra at different four positions.

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んで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).

兵庫県ビームライン成果発表一覧

（JASRI 研究成果番号：21221 以降，2013 年 12 月末現在登録済み）

発表形式

原著論文　：　原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス

公開技報　：　公開技術報告書

総説　　：　総説

査読無　　：　査読なしプロシーディングス

招待講演　：　招待講演

口頭／ポ　：　口頭／ポスター発表

JASRI No.：　JASRI 研究成果番号

論文発表等登録済みリスト（JASRI研究成果番号降順）

※塗りつぶしの成果は、成果公開の基準を満たす成果（査読付き論文または研究成果集）

JASRI No.	課題番号		BL	実験責任者 所属機関	発表形式	発表先（出版）	タイトル
25255	13A 12B 12A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	招待講演	The 12th Symposium on X-ray Imaging Optics 2013.11.18-11.20, Osaka, Japan	Development of Total Reflection Zone Plate for Hard X-ray Focusing
25254	12A 11B	3247	24XU	中野 真也 日東電工（株）	原著論文	Journal of Physics: Conference Series 巻 463 号 発行年 2013 頁 012025	Development of Real-Time X-ray Microtomography System
	12A 11B	3203		高野 秀和 兵庫県立大学			
25030	11B	3330	08B2	首藤 靖幸 住友ベークライト（株）	口頭／ポ	The 5th RMC Conference 2012.09.20-09.22, Budapest, Hungary	Structures of Colloidal Silica in Acrylic Network Films
25029	11A 10B 10A 09B 09A	3330	08B2	佐藤 健太 妹尾 政宣 住友ベークライト（株）	口頭／ポ	15th International Small-Angle Scattering Conference 2012.11.18-11.23, Sydney, Australia	Elucidation of Correlation between Structure and Optical Properties in Nanoslilica Composite
25006	11B 10B 10A 09B	3329	08B2	立石 純一郎 （株）アシックス	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 41-43	X線CTによるポリマーフォームのセル構造観察
24947	13A 12B	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭／ポ	秋季応用物理学会学術講演会 2013.09.16-09.20、京田辺	高平行度X線マイクロビームによる光導波路用Ge結晶の結晶性評価
24936	12B 09B	3200	24XU	篭島　靖 兵庫県立大学	口頭／ポ	22nd International Congress on X-ray Optics and Microanalysis	Development of Linear and Circular Type $MoSi_2$/Si Multilayer Laue Lenses
24899	12B 12A	3326	08B2	鈴木 拓也 （株）三菱化学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 39-40	有機半導体材料のX線散乱構造解析
24895	09B	3322	08B2	山口 聡 （株）豊田中央研究所	口頭／ポ	第13回サンビーム研究発表会／第10回SPring-8産業利用報告会 2013.09.05-09.06、神戸	放射光トポグラフィによるSiCエピタキシャル膜中の転位の観察
24885	12B 12A 11B	3253	24XU	横山 和司 （公財）ひょうご科学技術協会	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 75-82	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ
24881	12A	3220	24XU	中津 和弘 （株）住化分析センター	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 51-53	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析
	12A 11B	3325	08B2				
24879	12A 11B	3306	08B2	坂本 直紀 旭化成（株）	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 102-104	合成ゴムの構造と特性との相関性 — X線散乱解析による一軸伸長結晶化挙動の観察—
24812	11B	3249	24XU	曽根 卓男 JSR（株）	原著論文	日本ゴム協会誌 巻 86 号 8 発行年 2013 頁 249-255	小角X線散乱を用いた配合物中での充てん剤凝集構造の解析－溶液重合SBR末端に導入した官能基の効果
		3355	08B2				
24525	11B 11A	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話（株）	原著論文	AIP Advances 巻 3 号 7 発行年 2013 頁 072122	Light Emission from Lithium Silicates and Oxides for Optical Amplifiers on Silicon in the Extended Optical Communications Band
24494	12B 12A	3321	08B2	土田 秀一 （一財）電力中央研究所	原著論文	Journal of Applied Physics 巻 114 号 2 発行年 2013 頁 023511	X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography for Dislocation Strain-Field Analysis of 4H-SiC
	12B 12A 11B 11A	3237	24XU				
24360	11B 10A 09B	3200	24XU	篭島　靖 兵庫県立大学	総説	光学 巻 42 号 6 発行年 2013 頁 289-295	ナノファブリケーション技術によるX 線光学素子開発—フレネルゾーンプレート系X 線集光素子について—
23955	10B 11A	3200	24XU	篭島　靖 兵庫県立大学	原著論文	Journal of Applied Physics 巻 113 号 21 発行年 2013 頁 214314	Constant-Pitch Microprism-Array Optical Device for Beam Condensers in Hard X-ray Synchrotron Radiation Beamlines
23797	12B 12A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭／ポ	春季応用物理学関係連合講演会 2013.03.27-03.30、厚木	放射光X線によるNaフラックス法GaN単結晶基板の結晶性評価
23769	11B 11A 10B 10A 09B 09A	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 57-60	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究
23768	11B	3205	24XU	中川 武志 （株）東レリサーチ	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 105-107	リチウムイオン電池正極材の放電過程における局所構造変化

23764	12A 11B	3204	24XU	戸田　昭夫 日本電気（株）	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 98-101	リチウムイオン二次電池の負極におけるMn分布のマイクロビームXRF法による評価
23760	12A 12A 11B 11A	3356 3352	24XU 08B2	大江 裕彰 東洋ゴム工業（株）	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 48-50	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡
23759	11B	3255	24XU	西野 孝 神戸大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 67-70	微小角入射X線回折法によるポリ-α-オレフィン/接着剤界面の微細構造
23756	10B 10A 09B 11B 10B 10A 09B 09A	3229 3330	24XU 08B2	佐藤 健太 住友ベークライト（株）	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 44-47	ナノフィラーコンポジット材の構造と物理特性との相関解明
23723	11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	軽元素試料観察のための走査型硬 X 線顕微鏡の開発
23468	08A 07B 07A	3222	24XU	向井 孝志 日亜化学工業（株）	招待講演	第131回 結晶工学分科会研究会 2009.07.17、京都	放射光を利用した窒化物光半導体の評価
23451	12A 11B	3102	24XU	尾身 博雄 NTT日本電信電話（株）	原著論文	AIP Advances 巻 3 号 4 発行年 2013 頁 042107	Mixture Formation of $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2-x}O_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier
23340	11B 10B	3331	08B2	山本 友之 日本合成化学工業	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 33	小角X線散乱(SAXS)によるアクリル系エマルション粒子および皮膜の構造解析
23323	11A 10B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	原著論文	Japanese Journal of Applied Physics 巻 52 号 4 発行年 2013 頁 040204	Simple Scanning Phase-Contrast X-ray Tomography Using Intensity Detectors
23322	11B 11A 10B 10A 09B 09A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 61-66	BL24XUにおけるマイクロビーム、マイクロイメージングの高度化
23320	12A 11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	リアルタイム４次元マイクロトモグラフィ法の開発
23319	12A 11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭／ポ	International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China	Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System
23318	11A	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖	X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発
23149	10B 10A 09B	3200	24XU	篭島　靖 兵庫県立大学	公開技報	兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56	硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能評価
23052	11B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	硬Ｘ線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究
23031	12B	3202	24XU	津坂 佳幸 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	ラウエゾーン型Ｘ線導波路の開発
22967	12B	3203	24XU	高野 秀和 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発
22862	12B	3200	24XU	篭島　靖 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋	高エネルギー用高アスペクト比多層膜ゾーンプレートの設計
22810	09B	3322	08B2	山口 聡 （株）豊田中央研究所	口頭／ポ	SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会第21回講演会 2012.11.19-11.21、大阪市	4H-SiC中のc+aバーガースベクトルを有する貫通転位の同定
22076	11B 11A	3346	08B2	戸田　昭夫 日本電気（株）	原著論文	Journal of the Electrochemical Society 巻 159 号 9 発行年 2012 頁 A1398-A1404	Drastically Improved Performances of Graphite/$Li_{1.26}Mn_{0.52}Fe_{0.22}O_2$ Cell with Stepwise Pre-Cycling Treatment that Causes Peroxide Forming
21825	11B	3237	24XU	土田 秀一 （一財）電力中央研究所	口頭／ポ	第20回 シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会 2011.12.08-12.09、名古屋	Ｘ線3Dトポグラフィーによる4H-SiC基底面転位および貫通刃状転位のイメージング

21466	11B	3321	08B2	土田 秀一 （一財）電力中央研究所	原著論文	Applied Physics Express 巻 5 号 6 発行年 2012 頁 061301	X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography Imaging and Strain Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC
	11A						
	11B	3237	24XU				
	11A						
	10B						
21221	11B	3200	24XU	篭島　靖 兵庫県立大学	口頭／ポ	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	CT再構成法によるX線円形多層膜ラウエレンズの集光特性評価
	11A						

利用実験課題リスト（BL08B2）

※JASRI No.の赤数字は、成果公開の基準を満たす成果（査読付き論文または研究成果集）

2013A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	松下 忠史	旭化成（株）	高分子構造の小角X線散乱測定5	成果集 Vol.2
3319	横山 和司	放射光ナノテクセンター	次世代半導体基板のトポグラフィ観察	
3320	東口 光春	旭化成（株）	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	
3321	土田 秀一	（公財）	トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャル膜中の欠陥評価	
3325	高原 達夫	（株）住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析	
3326	鈴木 拓也	（株）三菱化学科学技術研究センター	有機薄膜材料のX線散乱構造解析	成果集 Vol.2
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト（株）	ナノフィラーコンポジット材のフィラーの構造および分散状態の解明	
3346	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン二次電池向け電極材料の構造解析	
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業（株）	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業（株）	ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析	
3372	小林 高揚	三菱重工業（株）	Ni基合金表面に形成される酸化物と水素の相聞を解明するためのXAFS測定による考察その２	
3373	高原 達夫	（株）住化分析センター	放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析	
3375	北原　周	（株）コベルコ科研	異常小角散乱をもちいた、合金中の析出相の観察(I)	

2012B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3302	李　雷	（公財）ひょうご科学技術協会	BL08B2 XAFSステーションの調整	成果集 Vol.2
3306	松下 忠史	旭化成（株）	高分子構造の小角X線散乱測定４	成果集 Vol.2
3318	東口 光晴	旭化成（株）	粉末X線回折における無機化合物の評価	
3319	横山 和司	（公財）ひょうご科学技術協会	次世代半導体基板のトポグラフィ観察	
3320	東口 光晴	旭化成（株）	XAFSによる複合金属酸化物の構造解析	
3321	土田 秀一	（一財）電力中央研究所	トポグラフィ測定による４Ｈ－ＳｉＣエピタキシャル膜中の欠陥評価	24494
3325	中津 和弘	（株）住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析	
3326	鈴木 拓也	（株）三菱化学科学技術研究センター	有機半導体材料のX線散乱構造解析	24899
3329	立石 純一郎	（株）アシックス	プラスチックフォーム材のX線イメージング	
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト（株）	ナノフィラーコンポジット材における粒子分散構造の変化の観察	成果集 Vol.2
3331	山本 友之	日本合成化学工業（株）	ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル系樹脂のナノ構造解析	

3340	菅野 宏明	（株）三井化学分析センター	合成触媒およびその触媒により合成された材料の構造解析	
3345	尾身 博雄	日本電信電話（株）	希土類添加シリケイトの材料設計と発光増強機構の解明	
3346	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造解析	
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業（株）	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	
3359	鈴木 賢紀	大阪大学	Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの近傍の配位構造の解析	
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業（株）	ゴム中の階層構造解析	
3368	漆原 良昌	（公財）ひょうご科学技術協会	X線CTによる宝石サンゴの骨軸構造解析	
3371	平岩 美央里	パナソニック（株）	X線トポグラフによるGaN中結晶欠陥の評価	
3372	小林 高揚	三菱重工業（株）	PWR原子力発電プラント一次系水中における溶存水素濃度に依存したニッケル基合金表面酸化物の構造評価	

2012A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	坂本 直紀	旭化成（株）	高分子構造の小角X線散乱測定３	24879
3318	東口 光春	旭化成（株）	粉末X線回折による無機化合物の評価	
3321	土田 秀一	（一財）電力中央研究所	トポグラフィ測定による４Ｈ－ＳｉＣエピタキシャル膜中の欠陥評価	24494
3325	中津 和弘	（株）住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析	24881
3326	鈴木 拓也	（株）三菱化学科学技術研究センター	有機半導体材料のX線散乱構造解析	24899
3329	立石 純一郎	（株）アシックス	プラスチックフォーム材のX線イメージング	
3346	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造解析	
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業（株）	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	23760
3365	中前 勝彦	（公財）ひょうご科学技術協会	天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析	
3366	岸本 浩通	住友ゴム工業（株）	SAXS法を用いたゴム中のフィラー分散状態の解析	

2011B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3306	坂本 直紀	旭化成（株）	高分子相分離構造の小角X線散乱測定２	24879
3318	山崎 輝昌	旭化成（株）	粉末X線回折による無機化合物の評価	
3321	土田 秀一	（一財）電力中央研究所	トポグラフィ測定による４Ｈ－ＳｉＣエピタキシャル膜中の欠陥評価（BL08-2011A）	21466
3324	中津 和弘	（株）住化分析センター	小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス材料のナノ構造解析	
3325	中津 和弘	（株）住化分析センター	XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析	24881
3326	伊村 宏之	（株）三菱化学科学技術研究センター	リチウムイオン二次電池in-situX線回折測定	
3329	立石 純一郎	（株）アシックス	プラスチックフォーム材のX線イメージング	25006
3330	首藤 靖幸	住友ベークライト（株）	ナノフィラーコンポジット材の変形挙動と物理特性との相関解明	25030 23756

3331	山本 友之	日本合成化学工業（株）	ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル系樹脂のナノ構造解析	23340
3340	菅野 宏明	（株）三井化学分析センター	合成触媒およびその触媒により合成された材料の構造解析	
3346	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造解析	22076
3352	大江 裕彰	東洋ゴム工業（株）	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	23760
3353	横山 和司	（公財）ひょうご科学技術協会	電池電極材料の構造研究	成果集 Vol.2
3355	曽根 卓男	JSR（株）	末端変性ＳＢＲを用いたゴム組成物中でのシリカ凝集構造の解析	24812
3356	河辺 雅義	（株）日東分析センター	ネオジム磁石の水素吸蔵離脱反応の解明	
3357	田中 智子	江崎グリコ（株）	エナメルに形成された初期虫歯の再石灰化過程におけるその微細構造回復に与えるリン酸オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析	
3359	鈴木 賢紀	大阪大学	Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの近傍の配位構造の解析	成果集 Vol.2
3360	荻野 千秋	神戸大学	セルロース構造緩和試料の構造解析	
3363	上野 勝之	参天製薬（株）	水中での温度変化による眼内レンズの分子構造変化の解析	

利用実験課題リスト（BL24XU）

※JASRI No.の赤数字は、成果公開の基準を満たす成果（査読付き論文または研究成果集）

2013A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3102	尾身 博雄	日本電信電話（株）	SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に関する研究	
3200	篭島　靖	兵庫県立大学	Ｘ線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	
3202	津坂 佳幸	兵庫県立大学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究	24947
3203	高野 秀和	兵庫県立大学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応用13	25255
3204	戸田 昭夫	日本電気（株）	リチウムイオン二次電池電極構造の物性評価	
3220	高原 達夫	（株）住化分析センター	各種材料のX線イメージングによる機構の解明	
3247	中野 真也	日東電工（株）	フィラー含有高分子材料の内部構造観察	
3253	横山 和司	放射光ナノテクセンター	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	

2012B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3102	尾身 博雄	日本電信電話（株）	SiO2－Si界面構造制御によるナノ構造形成に関する研究	成果集 Vol.2
3200	篭島　靖	兵庫県立大学	Ｘ線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	24936 22862
3202	津坂 佳幸	兵庫県立大学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究	24947 23797 23031
3203	高野 秀和	兵庫県立大学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応用12	25255 22967
3204	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	
3209	菅野 宏明	（株）三井化学分析センター	マイクロビームを用いた有機材料の微小領域の結晶構造解析の研究	
3220	中津 和弘	（株）住化分析センター	各種材料のX線イメージングによる機構の解明	
3229	首藤 靖幸	住友ベークライト（株）	ナノフィラーコンポジット材の階層的粒子分散構造と光学特性との相関解明	成果集 Vol.2
3230	澤部 孝史	（一財）電力中央研究所	軽水炉燃料被覆管材の耐食性向上に向けた酸化皮膜・金属界面部のサブマイクロビームによる微細構造・応力測定	
3237	土田 秀一	（一財）電力中央研究所	SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析	24494
3247	中野 真也	日東電工（株）	フォーム材の多孔形成挙動の動的３次元観察	成果集 Vol.2
3253	横山 和司	（公財）ひょうご科学技術協会	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	24885
3255	小寺 賢	神戸大学	すれすれ入射X線回折・散乱法によるポリ-α-オレフィン/接着剤界面の微細構造解析	
3258	平岩 美央里	パナソニック（株）	X線マイクロビームによるGaN中の結晶欠陥の評価	
3261	三浦 靖史	（一財）電力中央研究所	Fe-18Cr-16Niモデル合金の局所応力評価	

2012A

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3102	尾身 博雄	日本電信電話（株）	SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に関する研究	23451
3202	津坂 佳幸	兵庫県立大学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究	23797
3203	高野 秀和	兵庫県立大学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応用11	25255 25254 23320 23319
3204	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	23764
3220	中津 和弘	（株）住化分析センター	各種材料のX線イメージングによる機構の解明	24881
3229	首藤 靖幸	住友ベークライト（株）	ナノフィラーコンポジット材の階層的粒子分散構造と光学特性との相関解明	成果集 Vol.2
3237	土田 秀一	（一財）電力中央研究所	SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析	24494
3247	中野 真也	日東電工（株）	フォーム材の多孔形成挙動の動的３次元観察	25254 成果集 Vol.2
3250	嶺重　温	兵庫県立大学（工学部）	アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価	
3253	横山 和司	（公財）ひょうご科学技術協会	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	24885
3256	大江 裕彰	東洋ゴム工業（株）	放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡	23760
3258	平岩 美央里	パナソニック（株）	X線マイクロビームによるGaN中の結晶欠陥の評価	

2011B

課題番号	実験責任者	所属機関	課題名	JASRI No.
3102	尾身 博雄	日本電信電話（株）	SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に関する研究	24525 23451
3200	篭島　靖	兵庫県立大学	Ｘ線顕微鏡の高度化と応用に関する研究	24360 21221 成果集 Vol.2
3202	津坂 佳幸	兵庫県立大学	高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究	23769
3203	高野 秀和	兵庫県立大学	X線マイクロイメージング技術の高度化及び応用10	25254 23723 23322 23320 23319 23052
3204	戸田 昭夫	日本電気（株）	次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析	23764
3205	中川 武志	（株）東レリサーチ	マイクロビームX線を用いた各種材料の評価	23768
3209	菅野 宏明	（株）三井化学分析センター	マイクロビームを用いた有機材料の微小領域の結晶構造解析の研究	
3230	澤部 孝史	（一財）電力中央研究所	軽水炉燃料被覆管材の耐食性向上に向けた酸化皮膜・金属界面部のサブマイクロビームによる微細構造・応力測定	

3233	竹田 晋吾	（公財）ひょうご科学技術協会	エネルギー高分解能XANES装置の開発	成果集 Vol.2
3237	土田 秀一	（一財）電力中央研究所	SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析	24494 21825 21466
3238	末広 省吾	（株）住化分析センター	活物性特性に及ぼす電極構造の影響の解明	
3247	中野 真也	日東電工（株）	フォーム材の多孔形成挙動の動的３次元観察	25254 成果集 Vol.2
3248	鈴木 賢紀	大阪大学	クロムを有する酸化物鉱物におけるクロム原子近傍の局所構造の解析	成果集 Vol.2
3249	曽根 卓男	JSR（株）	末端変性ＳＢＲを用いたゴム組成物中でのシリカ凝集構造の解析	24812
3250	嶺重　温	兵庫県立大学（工学部）	アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価	
3253	横山 和司	（公財）ひょうご科学技術協会	マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ	24885
3255	西野　孝	神戸大学	微小角入射X線回折・散乱法によるポリ-α-オレフィン/接着剤界面の微細構造解析	23759

編集後記

一昨年の年の瀬に太田勲先生（副学長・産学連携機構長）から，4 月から兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノ テク研究所の管理・運営については，県産業労働部からの委託先が公益財団法人ひょうご科学技術協会から本学（公立大学法人兵庫県立大学）に移管され，産学連携機構下に放射光ナノテクセンターを組織することになる．それにあたっては，私に放射光ナノテクセンター長を務めてほしい旨の依頼があり，多少の紆余曲折はあったもののお受けすることにした．本学は中型放射光施設ニュースバルも有し，SPring-8 の 2 本の兵庫県ビームライン（BL24XU：アンジュレータ光源，BL08B2：偏向電磁石光源）とニュースバルの連携を図り，放射光の産業利用の推進体制を整えたいという強いご決意を感じた．また，本学の法人化とタイミングが合っていることも，時機を得たご判断であると得心した．

対外的には松井純爾先生の後任という位置づけであるが，本籍（物質理学研究科）との兼務である．これまでの経緯上軸足は物質理学研究科に置くべきと考え，またもともとの私個人の力量不足もあり，松井先生の代役はとても果たせていない．その分，まだまだ松井先生にはご活躍をお願いしている．唯一それなりに形にできるものがあるとすれば，この「兵庫県ビームライン年報・成果集 Vol. 2」の発行であると考え，編集委員会の設置・開催，原稿の査読や編集作業に力を注いだ．編集作業では，松井先生の Vol. 1 の資産である TEX のフォーマットをそのまま使わせていただいた．

2011B 期以降の成果公開の厳格化を受け，Vol. 1 では多数の投稿をいただいた．実験終了から成果公開までに 3 年の猶予があることもあり，本 Vol. 2 では投稿数は 9 件と Vol. 1 に比して少ないものになっている．今後も年 1 回の発行を予定しており，Vol. 3 以降もこの程度の投稿数で推移するものと思う．ともあれ，何とか 1 月中のオンライン発行に漕ぎ着け安堵している．

お忙しい中，原稿をお寄せ下さったユーザーの皆様の方々、ならびに編集作業を支えて下さった放射光ナノテクセンターのスタッフの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げます．

（篭島　記）

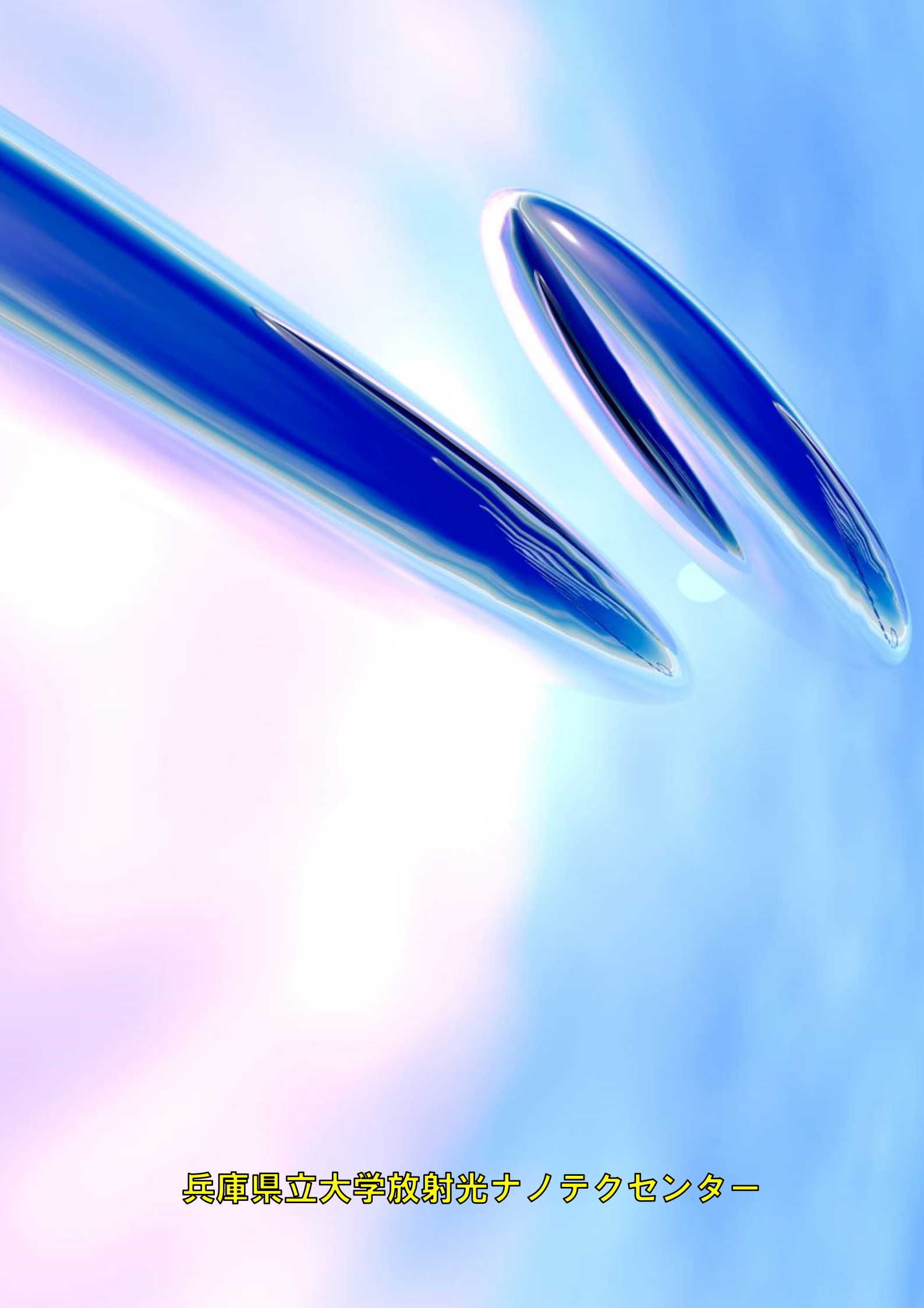
兵庫県ビームライン年報・成果集
Vol. 2 2013

2014 年 1 月 28 日 オンライン 発 行

編集　兵庫県ビームライン成果集編集委員会
編集委員長　篭島　靖
編集副委員長　横山和司
編集委員　松井純爾
古宮　聰
中前勝彦
津坂佳幸
坂田修身［外部委員］（独立行政法人 物質・材料研究機構）

発行・印刷　兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

〒 679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都 1 丁目 490-2
Phone: 0791-58-1415　Fax: 0791-58-1457
URL: http://www.hyogo-bl.jp



兵庫県立大学放射光ナノテクセンター