

 第 13 回 九州シンクロトロン光研究センター

研究成果報告会実施報告書

—特集：地方における研究基盤としての「九州シンクロトロン光研究センター」—

日時：2019年5月20日(月) 9:45～17:15

会場：九州シンクロトロン光研究センター

(佐賀県鳥栖市弥生が丘 8 丁目 7 番地)

[主催] 公益財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター

[後援] 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター
九州大学シンクロトロン光利用研究センター
住友電気工業株式会社解析技術研究センター
佐賀県

[協賛] 光ビームプラットフォーム
日本放射光学会
SPring-8利用推進協議会

は じ め に

公益財団法人佐賀県地域産業支援センター
九州シンクロトロン光研究センター
所長 妹尾 与志木

この度、九州シンクロトロン光研究センター（SAGA Light Source (SAGA-LS)）の第13回目となる研究成果報告会を無事終了することができました。開催にあたりましては、九州大学先導物質化学研究所の高原淳先生、佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターの皆様、九州大学シンクロトロン光利用研究センターの皆様、そのほか多くの方々に多大なるご協力をいただきました。おかげさまで持ちまして92名もの皆様に報告会にご参加いただくことができました。厚く御礼申し上げます。

さて、当センターの活動そのものは、学術に基づくものですが、最終的にはそれらが産業に対する有効な支えとなることを目指しています。佐賀県立施設の責務として佐賀県内の企業に対して、間接的あるいは直接的な支えとなれるよう配慮しながら、九州全体あるいは日本全体に波及効果をもたらすことを念頭に置いて活動を行っています。

学術に基づく日頃の研究活動はいわば、当センターの「基盤」に相当します。この部分に十分な力がない限り良好な産業の支えの役目は果たせません。当センターの基盤の役目は一般の利用者の皆様の活動やSAGA-LS内部での研究活動以外に、他機関ビームラインの皆様にも担っていただいています。今回は、特に学術の立場にある佐賀大学と九州大学の他機関ビームラインの皆様にご協力を仰ぎ、当センターとの協業で担っている研究基盤としての活動を皆様に知っていただくことを目的に企画させていただきました。

当日は、高原先生のソフトマターに対するシンクロトロン光の貢献についてのご講演や、SAGA-LSを活用した様々な研究成果、また、SAGA-LSからの機器やソフトの整備報告などがなされました。これらを通じて当センターの研究基盤としての活動の一端をご理解いただけたとしたら、大変幸いです。

今後とも当センターをよろしくお願い申し上げます。

(2019. 7. 31)

第 13 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会

—特集：地方における研究基盤としての「九州シンクロトロン光研究センター」—

【開催趣旨】

地域の産業の高度化、新産業の創出、科学技術の振興を目的とした九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）は佐賀大学及び九州大学の他機関ビームラインも含め、研究者の皆様方へひとつの研究基盤を提供しています。今回の報告会は SAGA-LS の研究拠点としての魅力のアピールの場とさせていただきます。関係機関との連携の「深化」、新たな研究課題に向けた「新化」、技術レベルの「進化」を目指して、第 13 回研究成果報告会を開催します。

【日 時】 2019 年 5 月 20 日（月） 9:45～17:15

【場 所】 九州シンクロトロン光研究センター

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8 丁目 7 番地

TEL：0942-83-5017 FAX：0942-83-5196

【主 催】 公益財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター

【後 援】 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

住友電気工業株式会社解析技術研究センター

佐賀県

【協 賛】 光ビームプラットフォーム

日本放射光学会

SPring-8 利用推進協議会

【参加費】 無料

【研究交流会】 九州シンクロトロン光研究センター内

※参加費 3,000 円

【開会】

9:45

【趣旨説明】

9:45 ～ 10:00 九州シンクロトロン光研究センターのご紹介と本報告会の趣旨
妹尾 与志木 九州シンクロトロン光研究センター…………… 1

【特別講演】

10:00 ～ 11:00 放射光X線散乱・分光のソフトマターへの応用
高 原 淳 九州大学先導物質化学研究所…………… 4

【企画講演1-①】

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターの紹介
11:00 ～ 11:20 佐賀大学ビームラインの概要と光半導体材料研究
高 橋 和 敏 佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター…………… 17

11:20 ～ 11:40 時間分解角度分解光電子分光によるモリブデンブルーブロンズの電荷密度波の研究
真 木 一 佐賀大学 理工学部…………… 22

11:40 ～ 12:00 SrTiO₃基板上に作製した亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向
山 本 勇 佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター…………… 26

12:00 ～ 12:30 ----- 昼休み -----

12:30 ～ 13:30 ----- ポスターセッション -----

【企画講演1-②】

九州大学シンクロトロン光利用研究センターの紹介
13:30 ～ 13:45 九州大学硬X線ビームライン (BL06/SAGA-LS) の概要と高度化
杉 山 武 晴 九州大学 シンクロトロン光利用研究センター…………… 31

13:45 ～ 14:00 担持金ナノ粒子の調製と日本酒の劣化臭吸着剤への応用
村 山 美 乃 九州大学 大学院 理学研究院 化学部門…………… 35

14:00 ～ 14:15 XAFS測定による金属クラスター担持LDHナノシートの活性向上メカニズムの解明
北 野 翔 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所…………… 40

14:15 ～ 14:30 微生物を用いた天然資源からの金属抽出および不純物低減化
小 山 恵 史 九州大学 大学院 工学府 地球資源システム工学専攻…………… 43

【企画講演2】

九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の紹介
14:30 ～ 15:00 SAGA-LSにおける高機能放射光イメージングの開発状況と将来展開
米 山 明 男 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ…………… 47

15:40 ～ 16:10 SAGA-LS型超伝導ウィグラーの開発と現状
江 田 茂 九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ…………… 52

15:30 ～ 15:40 ----- 休 憩 -----

16:10 ～ 16:40 試料搬送導入装置の開発とその応用
小 林 英 一 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ…………… 56

15:00 ～ 15:30 高エネルギー分解能XAFS計測への取り組み
瀬戸山 寛之 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ…………… 60

【施設見学】

16:40 ～ 17:10

【閉会】

17:15

【研究交流会】

18:00 ～ 19:30 九州シンクロトロン光研究センター内

【ポスター発表】

・ SrTiO ₃ 基板上に作製した亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向 山本 勇 佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター	(同26)
・ 九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の概要と高度化 杉山 武晴 九州大学 シンクロトロン光利用研究センター	(同31)
・ 担持金ナノ粒子の調製と日本酒の劣化臭吸着剤への応用 村山 美乃 九州大学 大学院 理学研究院 化学部門	(同35)
・ XAFS測定による金属クラスター担持LDHナノシートの活性向上メカニズムの解明 北野 翔 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	(同40)
・ 微生物を用いた天然資源からの金属抽出および不純物低減化 小山 恵史 九州大学 大学院 工学府 地球資源システム工学専攻	(同43)
・ Ge再構成表面上に作成したBi原子層のフェルミレベル近傍における電子状態 今村 真幸 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター	65
・ パワー半導体応用を目指したCVDダイヤモンドエピ膜のシンクロトロンX線トポグラフィー観察 嘉数 誠 佐賀大学大学院工学系研究科	67
・ Spectroscopic study of immobilization mechanism of selenite and selenate in ettringite Binglin Guo Department of Earth Resource Engineering, Kyushu University	69
・ Ca添加剤によるフライアッシュからの有害陰イオン溶出抑制 仲摩 慎剛 九州大学大学院 工学府地球資源システム工学専攻	71
・ 酸化ガリウム多形の局所構造解析 吉岡 聡 九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門	73
・ 高速重イオン照射によるMgAl ₂ O ₄ の欠陥構造と不規則化過程 吉岡 聡 九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門	75
・ CO酸化反応におけるPt/FeO _x 触媒の構造変化の追跡 中浦 良太 九州大学総合理工学府	77
・ テンダーX線を用いた斜入射広角X線回折による結晶性ポリマー薄膜の膜厚方向の構造解析 神谷 和孝 九州大学 先端物質化学研究所	79
・ X線吸収分光測定による加硫接着反応過程における硫黄の化学状態追跡 市岡 春輝 九州大学大学院 工学府	81
・ 住友電工ビームライン(BL16/17)の現状 山口 浩司 住友電気工業株式会社 解析技術研究センター	83
・ X線異常散乱法を用いた機能性ガラス材料の中距離原子構造の探求 黒木 元海 熊本大学大学院自然科学教育部	85
・ 県有ビームラインこの1年 岡島 敏浩 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	87
・ XANESスペクトルの解釈と応用例 岡島 敏浩 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	89
・ BL11への高調波除去ミラーの導入 瀬戸山 寛之 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	91
・ XAFS用試料自動交換システムと複数条件連続測定ソフトウェアの開発 河本 正秀 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	93
・ 2次元X線検出器を用いたXRD・XAFS測定 馬込 栄輔 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	95
・ 同時回折X線トポグラフィーのデモンストレーション 石地 耕太朗 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	97
・ 放射光を用いたデュアルエネルギーCT評価システムの開発 米山 明男 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	99
・ SAGA-LS BL10の現状 吉村 大介 九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ	101
・ SAGA-LS蓄積リング入射不調要因の特定 岩崎 能尊 九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ	103
・ 可視チャネリング放射の実験的検証 高林 雄一 九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ	105
・ SAGA-LS蓄積リング真空ダクトの更新と到達真空度の評価 金安 達夫 九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ	107
・ 幕末期蒸気船開陽丸の海底遺物の分析と三重津海軍所の遺物との比較検討 田端 正明 佐賀大学 理工学部	109

九州シンクロトロン光研究センターのご紹介と本報告会の趣旨

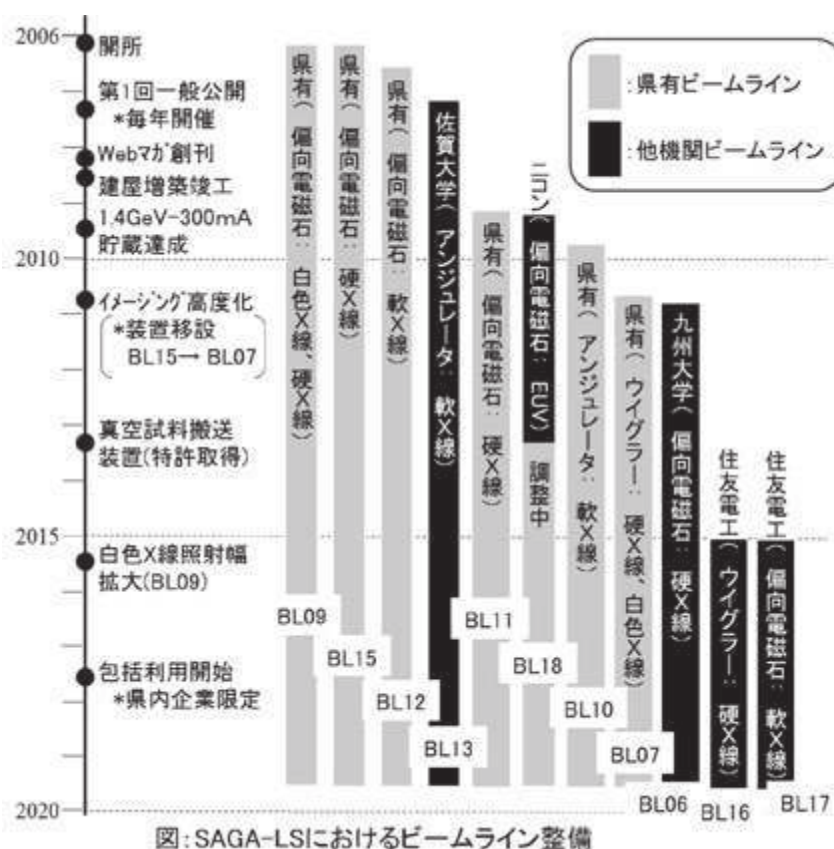
妹尾 与志木

九州シンクロトロン光研究センター

佐賀県立の施設である九州シンクロトロン光研究センター（SAGA Light Source、SAGA-LSと略記）は日本で初めて地方公共団体が設立した放射光施設で、2006年に供用を開始しました。おかげさまでビームライン整備や建屋の増築などを経て研究環境の整備を進めることができます（図参照）。SAGA-LSの役目の一つは佐賀県の中にあつて放射光関連科学を土台として県内の産業振興あるいは地域そのものの振興に資することです。今一つの役目は、全国で計画中のものも含めて9施設ある放射光関連研究施設と連携を取りながら、放射光利用を通じて科学技術や産業の発展全般に貢献することです。後者は前者の役目の土台ともなるべき部分です。国を代表するSPring-8のような機関も含む放射光関連9施設のなかで、SAGA-LSは九州という地方に在って「近くで使いやすい」施設であることが基本ですが、日本を代表する企業の一つである住友電気工業株式会社や、国の研究機関である佐賀大学、九州大学にも他機関ビームライン設置という形で運営に参画していただいております、これらの機関も含めたSAGA-LSの総力として独自の研究領域・手法と呼べるようなものも築いていきたいと考えております。

今回の研究成果報告会は、上記の観点に立ち放射光の利用をお考えになっている皆様に、研究拠点としての SAGA-LS の魅力をアピールさせていただきたいと考えます。住友電気工業株式会社のビームラインは同グループにおける研究開発に利用されています。今回は公共の立場にある佐賀大学、九州大学、SAGA-LS の 3 者から、研究環境の整備状況や研究例を皆様にご紹介し、学術研究や企業活動への公的機関からの貢献活動の一助とさせていただきたいと考えます。

本報告会を機に、佐賀大学、九州大学のチームラインを含めた SAGA-LS の利用をご検討いただければ大変幸いです。



九州シンクロトン光研究センターの ご紹介と本報告会の趣旨

佐賀県地域産業支援センター
九州シンクロトン光研究センター
(SAGA Light Source (SAGA-LS))
所長 妹尾与志木



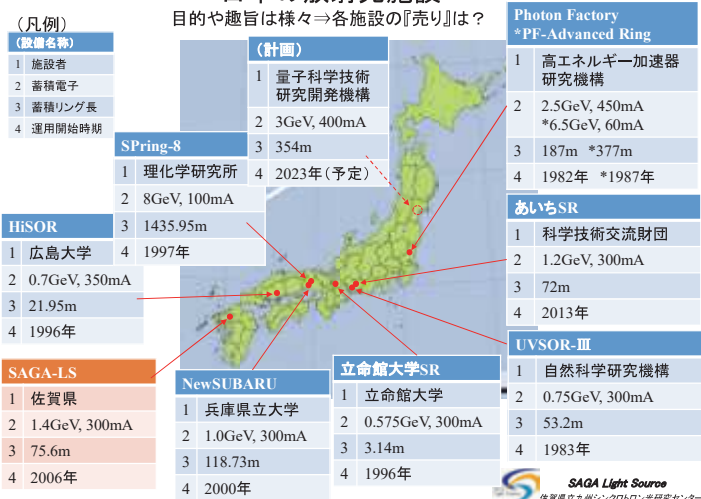
日本の放射光施設の歴史



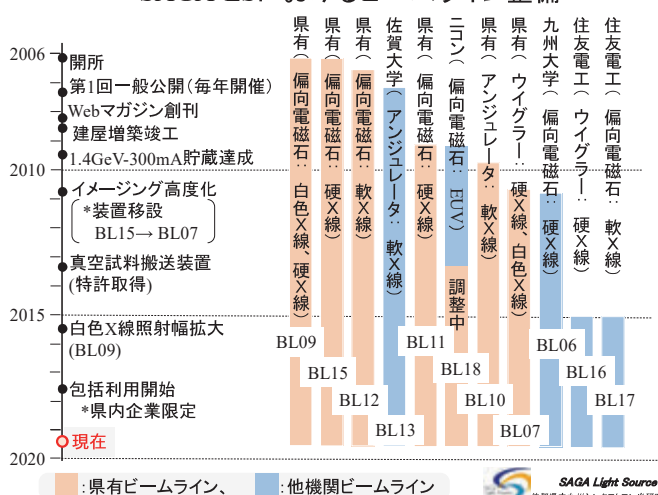
3/11



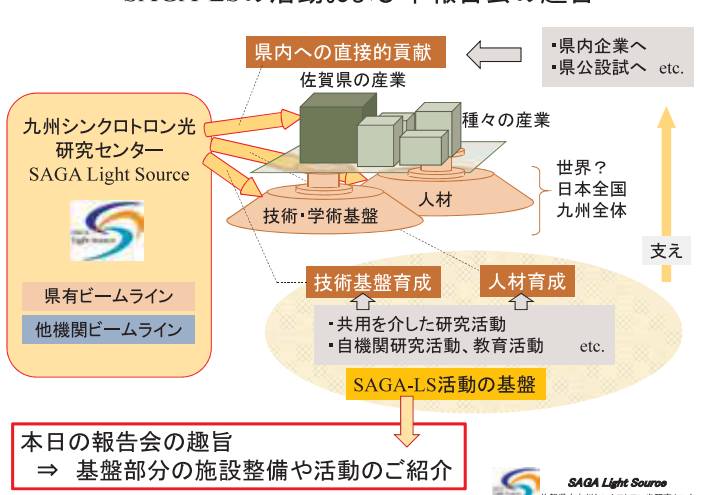
4/11



5/11



6/11



SAGA-LSビームラインの利用形態

7/11

他機関ビームライン
県有ビームライン

ビームライン	光の概要(実験手法)	利用形態
佐賀大学ビームライン (BL13) 佐賀大学シンクロtron光 応用研究センター	・軟X線 (34~800eV and 2~150eV) (光電子分光、蛍光分光 etc.)	・佐賀大学内部利用 ・共同利用(設備利用) ・共同利用(共同研究)
九州大学ビームライン (BL06) 九州大学シンクロtron光 利用研究センター	・硬X線 (2.1~23keV) (吸収分光(XAFS)、 小角散乱(SAXS) etc.)	・公共等利用 ・産学官連携利用
住友電工ビームライン (BL16・17)	・軟X線(BL17) ・硬X線(BL16)	住友電工グループの内部 利用
SAGA-LS 県有ビームライン (BL07・09・10・ 11・12・15)	(詳細はポスターにて)	・一般利用 ・公共等利用 ・探索先導利用 ・先端創成利用 ↑赤字: 共用利用形態

・SAGA-LSの光の能力
・各ビームラインの性能
・各機関の保有する頭脳
etc.

すべての合算 ⇒

SAGA-LS



本日のプログラム (1)

8/11

【特別講演】

ご講演	ご所属	ご講演題目
高原 淳 先生	九州大学 先端物質化学研究所	放射光X線散乱・分光のソフトマター への応用

放射光利用の一例 ⇒ 「ソフトマター」(分析・解析の観点からは大きな困難性あり)
放射光を用いたこの困難克服の状況をご紹介いただけたと思います

【企画講演1-①】佐賀大学シンクロtron光応用研究センターのご紹介

ご講演	ご所属	ご講演題目
高橋 和敏 先生	佐賀大学シンクロtron光応用 研究センター	佐賀大学ビームラインの概要と光半 導体材料研究
真木 一 先生	佐賀大学理工学部	時間分解角度分解光電子分光によ るモリブデンブルーブロンズの電荷 密度波の研究
山本 勇 先生	佐賀大学シンクロtron光応用 研究センター	SrTiO ₃ 基板上に作製した亜鉛フタロ シアニン薄膜の分子配向



本日のプログラム (2)

8/11

【ポスター発表】 (昼休みと併せて1時間30分)

P1~P16 : 他機関ビームラインおよび一般利用者の方々からの研究発表
P17~P27 : SAGA-LSからの研究発表

【企画講演1-②】九州大学シンクロtron光利用研究センターのご紹介

ご講演	ご所属	ご講演題目
杉山 武晴 先生	九州大学シンクロtron光利用 研究センター	九州大学硬X線ビームライン (BL06/SAGA-LS)の概要と高度化
村山 美乃 先生	九州大学大学院理学研究院化 学部門	担持金ナノ粒子の調製と日本酒の 劣化臭吸着剤への応用
北野 翔 先生	九州大学カーボニュートラル・エ ネルギー国際研究所	XAFS測定による金属クラスター担 持LHDナノシートの活性向上メカニ ズムの解明
小山 恵史 先生	九州大学大学院工学府地球資 源システム工学専攻	微生物を用いた天然資源からの金 属抽出および不純物低減化



本日のプログラム (3)

10/11

【企画講演2】九州シンクロtron光研究センター(SAGA-LS)のご紹介

講演者	所属	講演題目
米山 明男	九州シンクロtron光研究センター ビームライングループ	SAGA-LSIにおける高機能放射光イ メージングの開発状況と将来展開
瀬戸山 寛之	九州シンクロtron光研究センター ビームライングループ	高エネルギー分解能XAFS計測へ の取組み
江田 茂	九州シンクロtron光研究センター 加速器グループ	SAGA-LS型超伝導ウイグラーの開 発と現状
小林 英一	九州シンクロtron光研究センター ビームライングループ	試料搬送導入装置の開発とその応 用

【施設見学】 (見学時間30分)

★見学ツアーは組んでおりません。
⇒ ご興味のあるビームラインをご訪問ください。
(各ビームラインに説明者が待機)

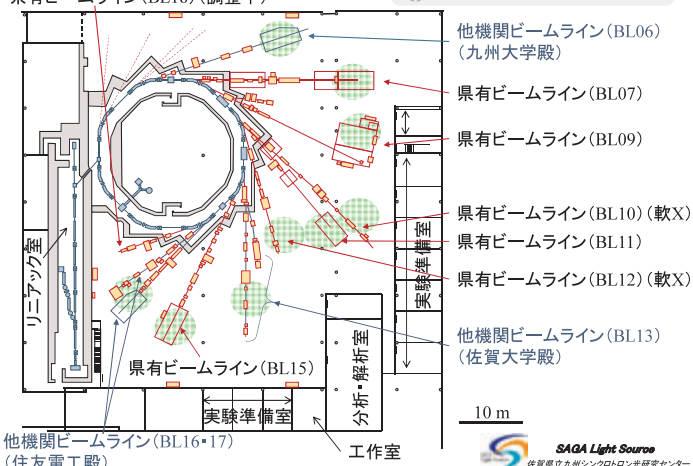


施設見学のご案内

11/11

県有ビームライン(BL18)(調整中)

印ビームライン⇒説明者待機



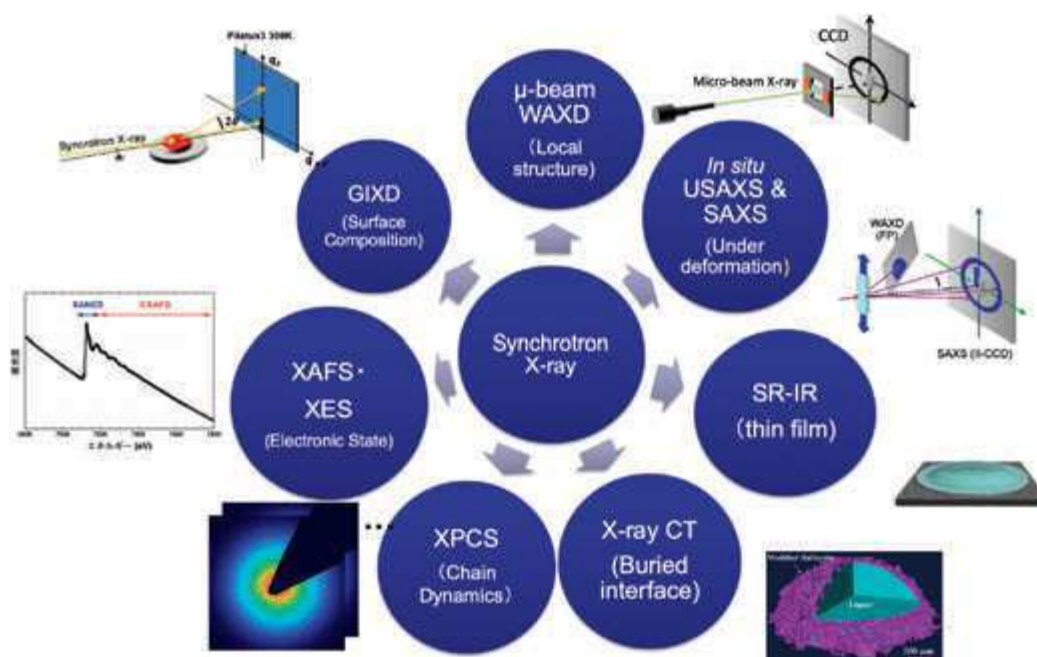
放射光 X 線散乱・分光のソフトマターへの応用

高原 淳

九州大学先導物質化学研究所、WPI I2CNER、シンクロトロン光研究センター

19 世紀は第一次産業革命に代表される金属系ハードマターの時代であった。その後 20 世紀になると Staudinger により高分子という新しい材料の概念が提案されその本質が議論され始めた。20 世紀後半になると特に高分子は、様々な応用における多くの伝統的な「固い」材料（ハードマター）を、プラスチックという形で置き換えていった。さらに液晶デバイス、ゲル、有機電子デバイス、生体材料、パーソナルケア製品などの分野は「ソフトマター」自体の機能性を生かしたものであり、日常生活の中で「ソフトマター」は極めて重要になっている。一方、重要な無機材料としてのシリコン系半導体も、20 世紀の後半に出現し、第 2 次産業革命（IT）の基盤となっている。ハードマター（固い物質）の場合、その構造と物性が様々な解析手法と理論で系統的に解明されているのに対して、ソフトマターについてはその複雑性のために系統的な研究と構造・物性解明がスタートしたばかりである。

放射光 X 線散乱・分光は種々のエネルギーを利用することができ、極めて高い強度のため時分割測定が可能であるのでソフトマターの階層構造評価の手法として注目されている。本研究では特に様々なエネルギー領域に特色を有する放射光施設を用いることにより図に示すような硬 X 線による高分子固体の変形過程での X 線回折・散乱によるその場階層構造解析、光子相関分光によるガラス転移温度以上での高分子のダイナミクス測定、柔（テンダー）X 線による側鎖型電子機能性高分子薄膜の表面 X 線回折（GIXD）、ヘキシルチオフェンの重合過程の XAFS 測定、軟 X 線吸収分光測定によるポリマーブラシの水界面での構造評価、硬 X 線による微粒子安定化液体（液体ビー玉）の X 線トモグラフィーなど、放射光 X 線の特徴を生かしたソフトマテリアルの構造と物性評価について紹介する。



放射光X線散乱・分光のソフトマターへの応用

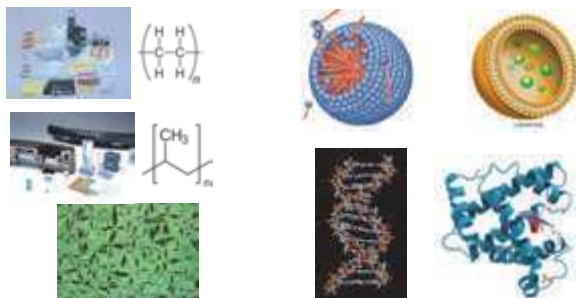
九州大学先端物質化学研究所
WPI I²CNER
シンクロtron光利用研究センター
高原 淳



1. はじめに
2. 高分子の変形・破壊の時空間階層性の解析—構造と物性の相関
3. 放射光X線・散乱分光による高分子物性の評価
4. 柔X線を用いた電子機能性高分子の生成反応解析と薄膜の構造評価
5. 長鎖フッ化フルオロアルキル基を側鎖に有する高分子薄膜の表面構造と撥水性
6. 軟X線分光によるポリマーブラシ／水界面の構造評価
7. X線CTによる液体ビー玉の埋もれた界面構造評価

1. はじめに

ソフトマターとは
高分子、液晶、コロイド（エマルション：乳液、乳剤、ソルなど）、生体膜、生体分子（蛋白質、DNAなど）などの柔らかい物質の総称



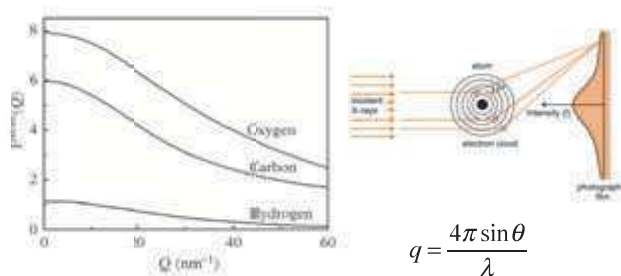
放射光の産業利用



様々な高性能・機能性ソフトマテリアル



原子散乱因子



The atomic scattering factors are measures of the scattering power of individual atoms. Each element has a different atomic scattering factor, which represents how strongly x-rays interact with those atoms. $F(0)=Z$

原子番号の大きな原子ほど強く散乱する

ソフトマテリアルの主たる構成元素はC, H, O, Nで硬X線でのコントラストがつきにくい→柔・軟X線では電子状態によりコントラストがつく

高分子の階層構造(階層的であるが？むしろ複雑系)

Unit Cell
Lamellar crystal
結晶-非晶からなる高次構造
Twisting
球晶
Bulk film

ブロック共重合体
ミクロ相分離構造

- 高度の規則性が存在しない
- 単結晶でも結晶化度は100%にならない

高分子の階層構造と散乱現象

$d = \lambda / (2 \sin \theta)$

Crystal lattice
Polymer Chain in solution
Molecular Aggregation State
Crystal-Amorphous
Microphase separation

2θ = 3-90deg.
Diffracted, scattered X-ray
SAXS
Transmitted X-ray
WAXD
SAXS

Large size d , θ , q is small

Advantage of synchrotron light source

- Collimated emission
- High intensity
- Continuous spectrum (except undulator)
- Small beam size

Soft X-ray (軟X線)
Tender X-ray (中X線)
Hard X-ray (硬X線)

Spectroscopy (XAS, XES, XPS)
Electronic states
Spectroscopy (XAFS) & Scattering (GIXWAXS)
Scattering (SAXS, XPCS), Imaging (X-ray CT)

- Local region measurement using microbeam (ca. 1 μm)
- Time-resolved measurement (Exposure time: ~ms)
- Structure characterization under mechanical deformation

2. 高分子の変形・破壊の時空間階層性の解析—構造と物性の相関

変形下でのその場構造・物性評価のための装置開発

バルジ試験
単純一軸伸長試験
二軸伸長試験
スクラッチ試験
突き刺し試験
疲労試験

放射光X線

より大きなスケール
実空間観察
クレース生成
クラックの成長
埋もれた界面の評価
X-ray CT

分子レベル
ラマン、赤外
結合状態 (XAFS)

分子運動
X線光子相関分光 (XPCS)
動的X線
(レオオブティクス)

X線のエネルギーを下げると波長が長くなり同じ光学系でも小角側の散乱が測定可能

高分子が身の回りで使われるには様々な性質が要求される
粘弾性体であるので様々な変形を考える必要

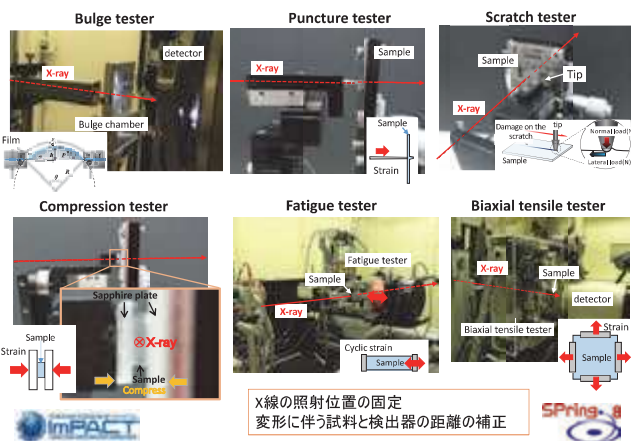
Scratch test
Bulge test
Biaxial elongation
Puncture test

Isotactic polypropylene (IPP)
Nylon 12

Strain of puncture

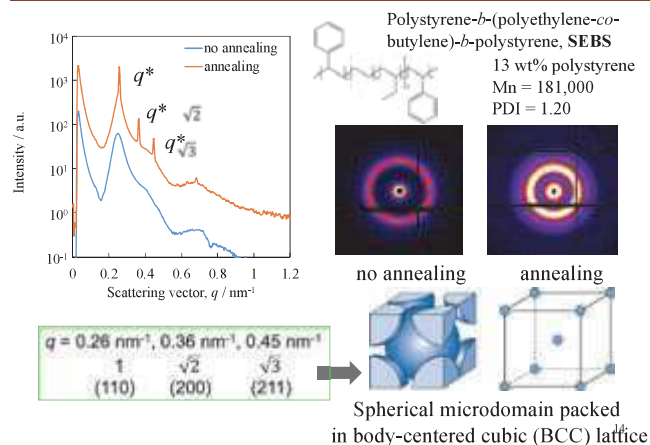
imPACT

放射光X線散乱その場測定のために試作した力学試験機



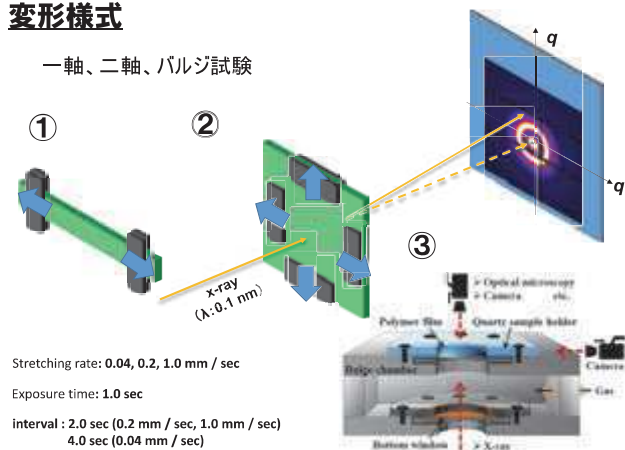
X線の照射位置の固定
変形に伴う試料と検出器の距離の補正

変形に伴う構造変化の測定例 (SAXS): 熱可塑性エラストマー



変形様式

一軸、二軸、バルジ試験



Stretching rate: 0.04, 0.2, 1.0 mm / sec

Exposure time: 1.0 sec

interval : 2.0 sec (0.2 mm / sec, 1.0 mm / sec)

4.0 sec (0.04 mm / sec)

変形過程の観察例

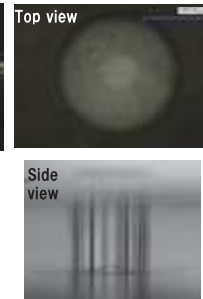
一軸変形



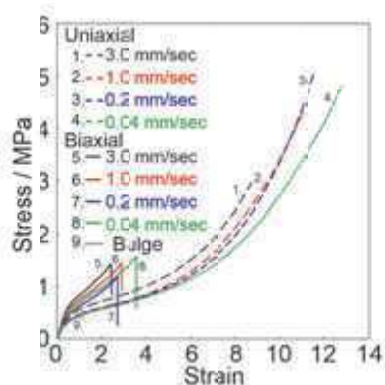
二軸変形



バルジ試験



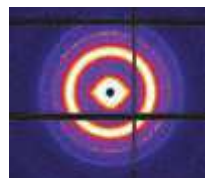
SEBS_応力歪み曲線



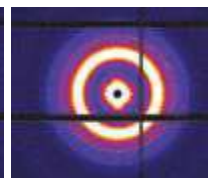
SAXS Pattern

60X

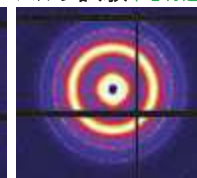
一軸変形



二軸変形 中心付近

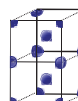


バルジ試験 中心付近



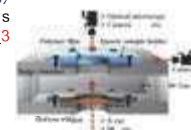
(Stretching rate: 0.2 mm/s)

480 s
Maximum strain 5



(Stretching rate: 0.2 mm/s)

396 s
Maximum strain 3

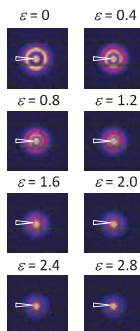
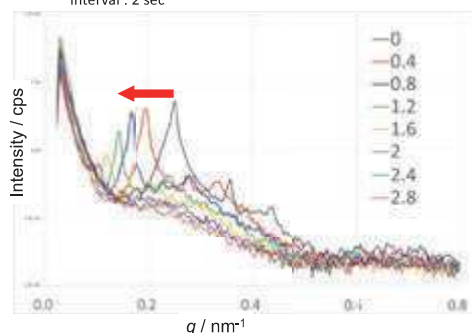
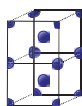


SEBS_SAXS測定

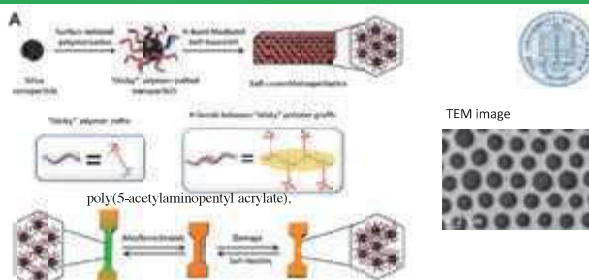
2軸伸長試験:赤道方向

伸長速度: 1.0 mm/sec
露光時間: 1 sec
Interval: 2 sec

- 三つのピーク
- 伸長速度
- 形状因子



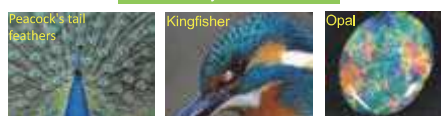
超小角X線散乱によるメカノロミクロイド結晶エラストマーの構造評価 (Collaboration with Prof. Z.-B. Guan, Dr. Ishige)



- G. A. Williams, R. Ishige, J. Chung, O. R. Cromwell, A. Takahara, Z. Guan, *Adv. Mater.*, 27, 3934–3941 (2015).
- R. Ishige, G. A. Williams, Y. Higaki, N. Ohta, M. Sato, Z.-B. Guan and A. Takahara, *IUCr*, 3, 211–218 (2016)

構造色とメカノロミズム

Photonic Crystal in Nature



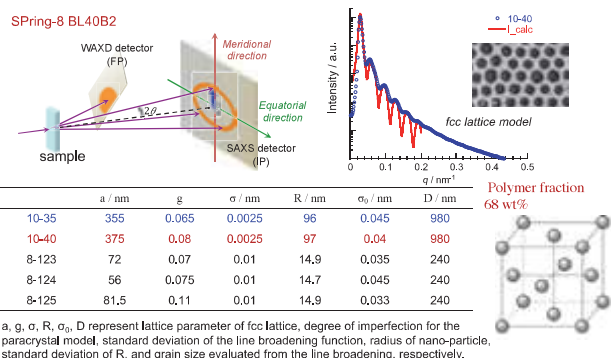
Characteristics

メカノロミクロイド結晶エラストマーは熱成形可能

変形による構造色の変化(メカノロミズム)→破壊の予知



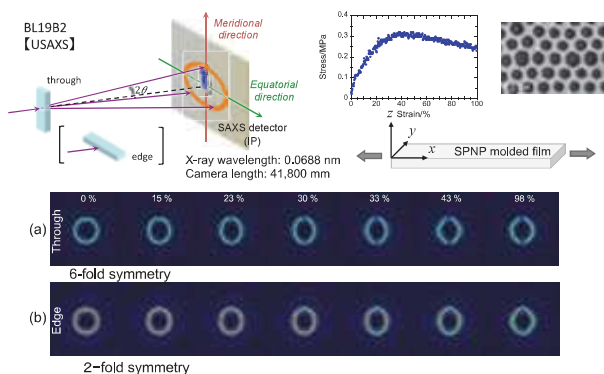
USAXSによるメカノロミクロイド結晶エラストマーの構造評価(fcc 構造)



a, g, σ, R, σ_g, D represent lattice parameter of fcc lattice, degree of imperfection for the paracrystal model, standard deviation of the line broadening function, radius of nano-particle, standard deviation of R, and grain size evaluated from the line broadening, respectively.

G. A. Williams, R. Ishige, J. Chung, O. R. Cromwell, A. Takahara, Z. Guan, *Adv. Mater.*, 27, 3934–3941 (2015).

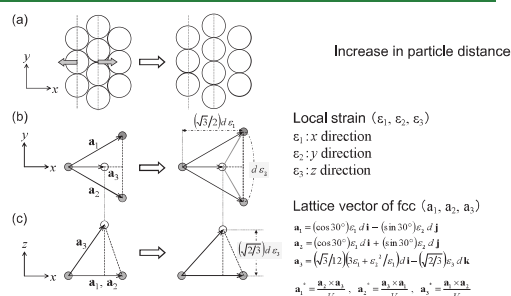
伸長に伴うマクロ格子の変形



Orientation of macro-lattice is investigated by the anisotropic scattering peaks

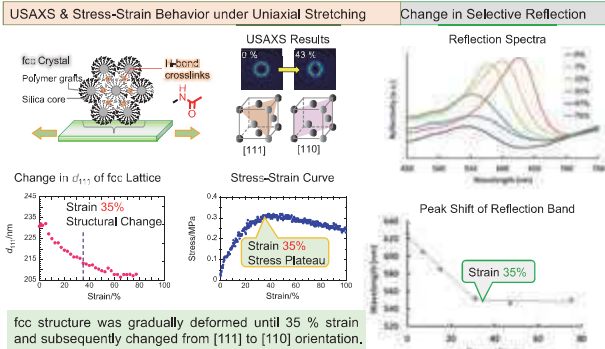
変形モデル

Upon elongation: Decreases in symmetry of USAXS Symmetry Deformation of fcc lattice



R. Ishige, G. A. Williams, Y. Higaki, N. Ohta, M. Sato, Z.-B. Guan and A. Takahara, *IUCr*, 3, 211–218 (2016)

メカノクロミックコロイド結晶エラストマーの変形過程における構造変化と構造色の関係

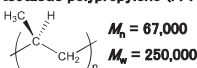


Shift of visible-light reflection band during uniaxial stretching was well consistent with strain dependence of d_{111} and mechanical behavior.

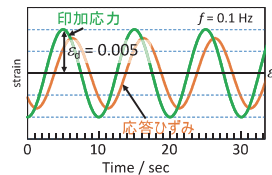
3. 放射光X線・散乱分光による高分子物性の評価

マイクロビームX線を利用した結晶性高分子膜の局所領域の粘弾性関数評価(小椎尾准教授)

■ Sample
Isotactic polypropylene (*i*PP)



μビームで球晶の内
所動的構造評価



印加応力

露光時間 : 200 ms

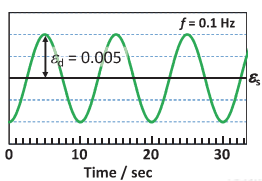
測定間隔: 1 sまたは500 ms

周波数: 0.1 Hz

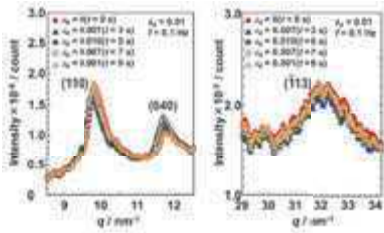
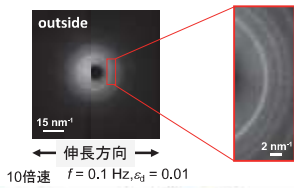
zaki, S.Masuda, C. H. Cheng, C

S. Nozaki, S.Masuda, C. H. Cheng, C. Nagano, K. Yokomachi, K. Kamitani, K. i Aoyama, H.Masunaga, K. Kojio, and A.Takahara, ACS Macro Letters, 8, 218-222(2019)

動的X線回折測定



刺激の増減に伴い、伸長方向に
垂直方向を長軸とする楕円
パターンに変化



動的X線回折測定

Sample	Local E' [GPa]			bulk E' [GPa]
	(110)	(040)	(113)	
	1.3	1.3	6.6	0.8
	1.0 2.0 1.8	1.1 - 2.0	5.7 6.2 6.2	1.0
	3.0	-	-	2.6
配向結晶化したiPP膜 ^{a,c}	2.9 ~ 3.1	2.8 ~ 3.2	33.3 ~ 34.4	-

- ✓ バルクEは、結晶成分と非晶成分の弾性率

✓ 分子軸にほぼ垂直⇒主鎖の結合角が変化

✓ 分子軸に平行⇒分子間距離が変化

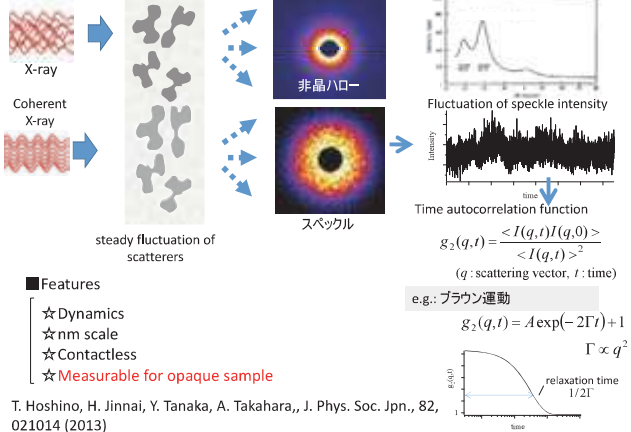
局所領域でかつ種々の結晶面の動的粘弾性関数の評価が非接触で可能となった。

次世代光源に期待すること: 回折強度のSN比の向上、より局所領域の評価、大量のデータの解析

^c K. Nakamae et al., *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 241 (1985).

^c K. Nakamae et. al., *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 241 (1985).

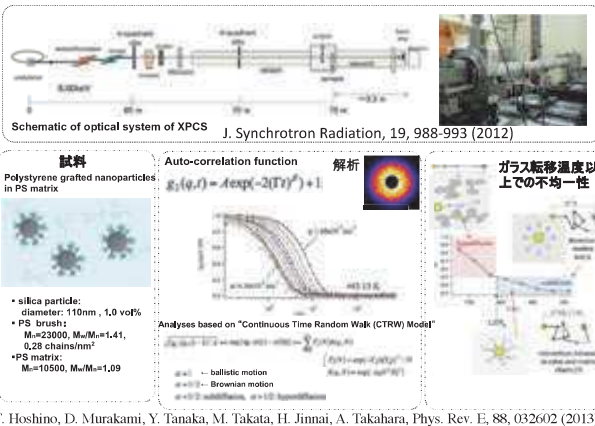
分子運動特性:X線光子相関分光法によるダイナミクス測定(星野大樹博士)



T. Hoshino, H. Jinnai, Y. Tanaka, A. Takahara,, J. Phys. Soc. Jpn., 82, 021014 (2013)

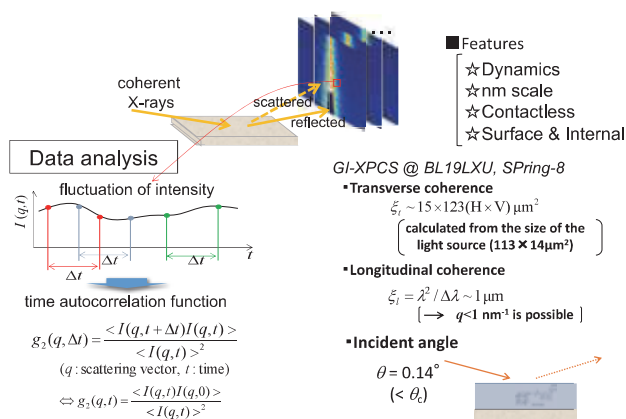
Toward Dynamics

X-ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS (BL19LXU@SPRING-8)

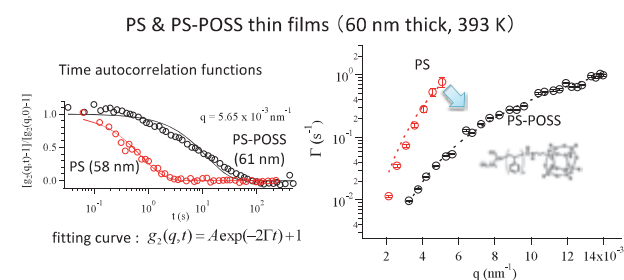


T. Hoshino, D. Murakami, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai, A. Takahara, Phys. Rev. E, 88, 032602 (2013)

GI-XPCS (微小角入射X-ray Photon Correlation Spectroscopy)



GI-XPCS (homo-PS & PS-POSS 薄膜) (低分子量 $M_n=2.5k$)



The relaxations for PS-POSS were much slower than those for PS.

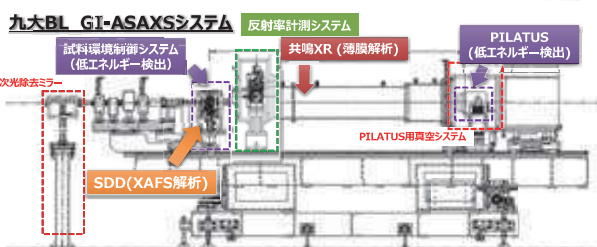
T. Hoshino, S. Nojima, M. Sato, T. Hirai, Y. Higaki, S. Fujinami, D. Murakami, S. Ogawa, H. Jinnai, A. Takahara, M. Takata, Polymer, 105 (2016) 487-499 (2016).

次世代光源に期待すること: コヒーレントテンダー-X線を用いた元素敏感(例えばS, P, Si)なXPGSの実現、テンダー領域での深さ方向のダイナミクス分析、ダイナミックレンジの広い高速検出器の導入、大量のデータ処理

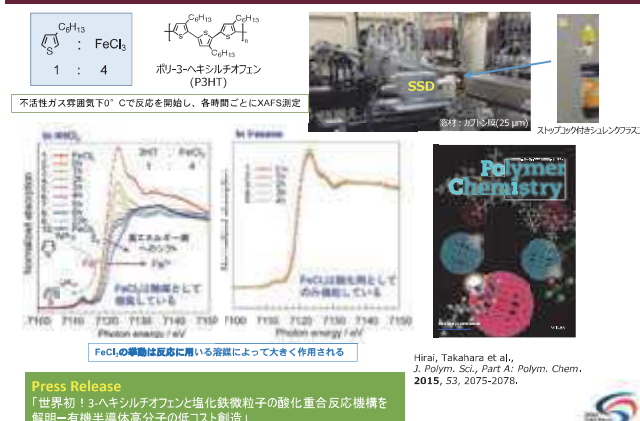
4. 柔X線を用いた機能性高分子の生成反応解析と薄膜の構造評価 テンダー領域での測定システムの構築(九大BL 光量子プロジェクト)

低エネルギーX線 (2-4 keV領域) を利用したXAFS/SAXS測定を実現

- ソフトマテリアルにおける階層構造・結晶性・配向性・架橋構造のワンストップ解析
- 九大BLの特徴である2-4 keVのX線を利用したリン・硫黄のASAXS (異常小角X線散乱) による架橋構造解析
- GI (Grazing-Incidence) ジオメトリによる薄膜構造解析



共役系高分子の重合反応機構解明(平井、西堀、高原)



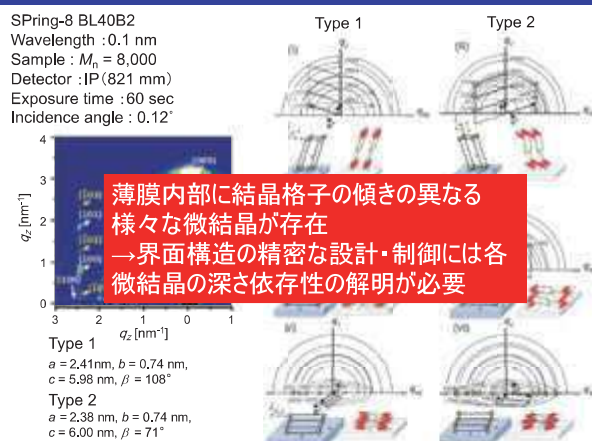
共役系高分子薄膜の構造とメモリー機能との相関関係の解明(平井、高原)



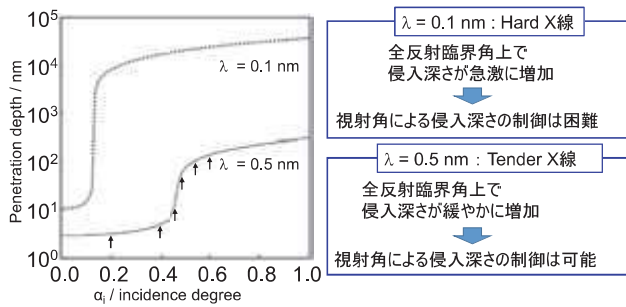
PAC12PDI薄膜のGIWAXDを用いた構造解析

SPring-8 BL40B2
Wavelength : 0.1 nm
Sample : $M_n = 8,000$
Detector : IP (821 mm)
Exposure time : 60 sec
Incidence angle : 0.12°

薄膜内部に結晶格子の傾きの異なる
様々な微結晶が存在
→ 界面構造の精密な設計・制御には各
微結晶の深さ依存性の解明が必要



共役系高分子薄膜の深さ方向の構造解析(平井、神谷)



薄膜に含まれる微結晶の構造解析および深さ方向の構造依存性の解明には、**Tender X線**が有用

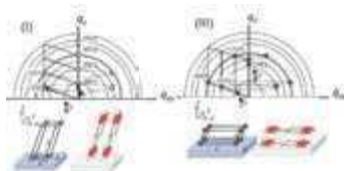
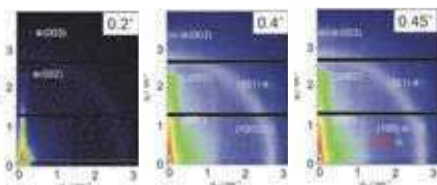
Tender X線を用いたGIWAXD測定法

深さ方向の分子鎖凝集構造の解析



PAC12PDI薄膜 ($M_n = 8,000$) の深さ方向の構造解析

九大ビームライン
Wavelength : 0.5 nm
Sample : $M_n = 8,000$
Detector : Pilatus 300K
Camera length : 314 mm
Exposure time : 300 sec
Thickness : 126 nm

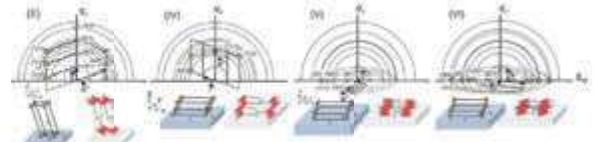
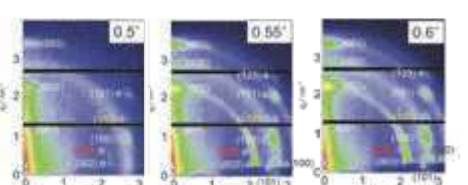


表面近傍の構造を反映しており、芳香環が基板に垂直なEdge-on構造を形成

芳香環の末端基が濃縮した構造(微結晶 (I)) がエントロピー的に安定

PAC12PDI薄膜 ($M_n = 8,000$) の深さ方向の構造解析

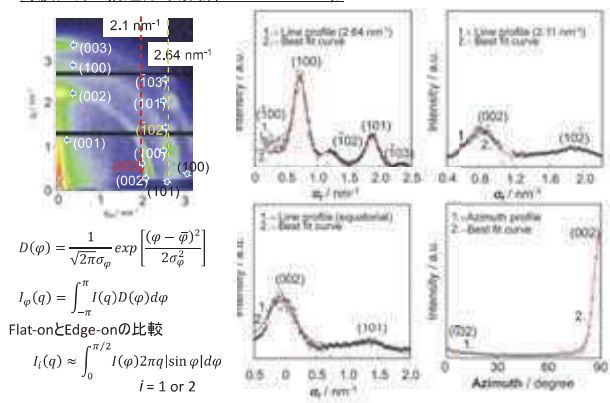
九大ビームライン
Wavelength : 0.5 nm
Sample : $M_n = 8,000$
Detector : Pilatus 300K
Camera length : 314 mm
Exposure time : 300 sec
Thickness : 126 nm



- 基板界面ではFlat-on構造が増加
- 薄膜内部には、Type1, Type2の微結晶が混在
- 表面近傍では芳香環が基板に垂直なEdge-on構造が安定

PAC12PDI薄膜の分子鎖凝集構造解析

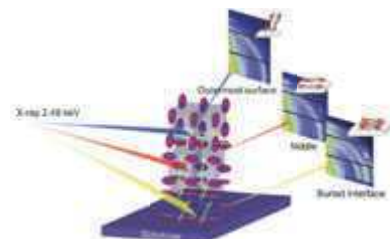
薄膜内部の構造分布解析(0.6° $\Lambda=120\text{nm}$)



PAC12PDI薄膜の分子鎖凝集構造解析

薄膜内部の構造分布

Incidence angle / °	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
0.2 (4 nm)	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.4 (8 nm)	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.45 (11 nm)	93.6	0.0	6.4	0.0	0.0	0.0
0.5 (25 nm)	84.3	1.9	13.8	0.0	0.0	0.0
0.55 (50 nm)	56.1	2.9	3.5	0.7	26.4	10.5
0.6 (120 nm)	17.8	1.0	2.4	0.8	49.6	28.4



5. 長鎖フッ化フルオロアルキル基を側鎖に有する高分子薄膜の表面構造と性(ダイキン工業との共同研究)

フッ素系高分子の重要性

• Fluorine

Small Atom: van der Waals Radius
Most Electronegative Element

• C-F Bond

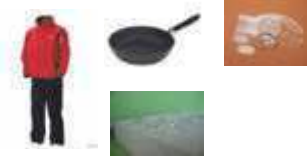
Short and Very Stable

Low segmental polarizability $3.66 \times 10^{24} (\text{cm}^3)$

Small intermolecular interaction
Low surface tension
Low index of refraction

Surface characteristics: friction control,
wettability control, lubricant,
solvent resistant coating

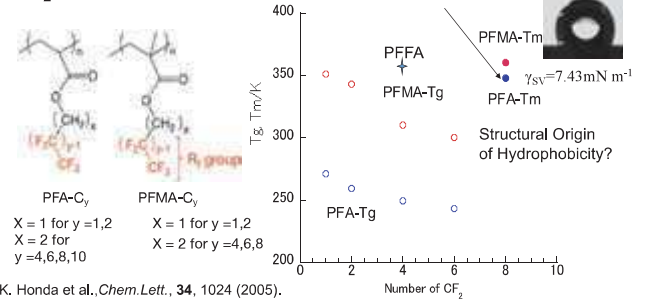
	Length (Å)	BDE (KJ/mol)
C-H	1.09	416
C-C	1.54	348
C-F	1.32	485
C-Cl	1.77	326



撥水性の機構を明らかにする

フッ化アルキルアクリレート系ポリマーの熱的性質(ガラス転移温度と融点)

CF₂が8以上で良好な撥水性



• K. Honda et al., *Chem. Lett.*, **34**, 1024 (2005).

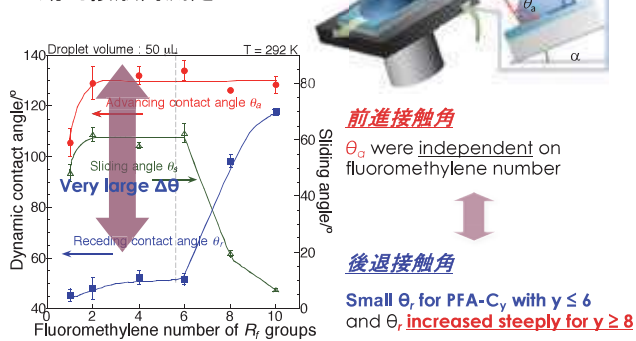
• K. Honda et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **100**, 12035 (2008).

• K. Honda et al., *Macromolecules*, **38**, 5699 (2005).

• K. Honda et al., *Macromolecules*, **43**, 454 (2010).

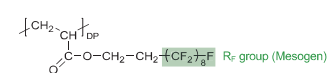
表面で特異的な構造を形成
GIWAXD

動的接触角測定



The surface reorganization occurred by contacting of water for PFA-C_y with $y \leq 6$.
Origin of hydrophobicity?

GIWAXD PFA-C8 2D Detector



Scheme 1 Chemical structure of poly(2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate), poly(FA-C₈).

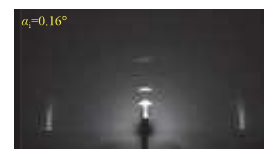
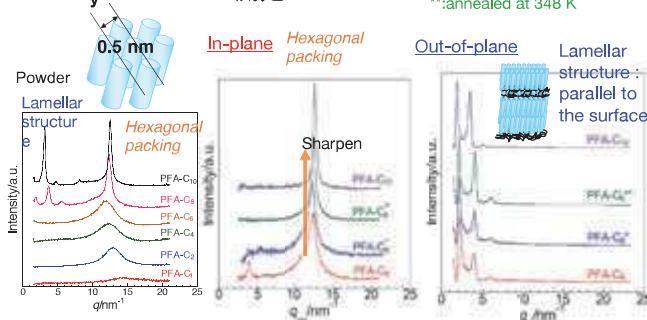


Fig. Grazing incidence wide-angle x-ray diffraction pattern (GI-WAXD) of the poly(FA-C₈) and corresponding structure model of the smectic B phase. The x-ray incident angle α was 0.16 degree.

V. Volkov et al., *Polymer* **1996**, 33, 1316, Honda, K. et al. *Macromolecules* **2005**, 38, 5699

- R_f groups : perpendicular to the surface and form bilayer lamella Structure (Smectic B)
- Surface is covered by CF₃ due to thermimization of surface free energy

PFA-C_y - GIWAXD 測定 -



R_f groups : perpendicular to the surface
> Both of the orientation and order of R_f groups and lamellar structure were increased by annealing

PFA-C₈の表面配向領域の厚みの評価(μビームWAXD)(石毛)

最表面で誘起される配向がどの程度の深さまで達するかを評価するため、PFA-C₈厚膜(約190 nm)について表面から基板界面側までの各深さ位置でのμビームWAXD測定を実施した。

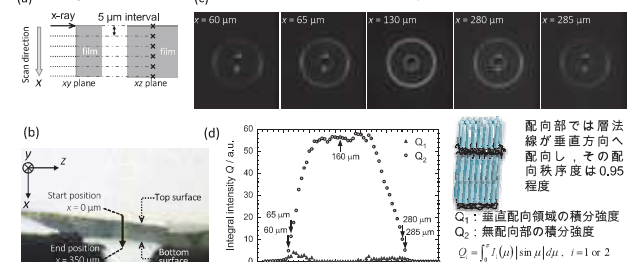
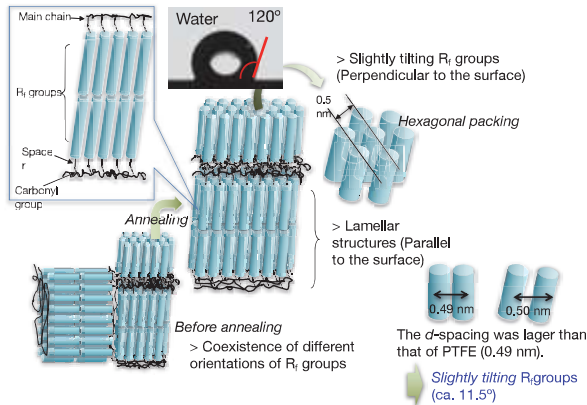


Figure (a) Schematic geometry of microbeam WAXD measurement of PFA-C₈ thick film. (b) Microscope image of the thick film. Cartesian coordinate xyz is inset the images where x-ray incident beam is parallel to the y-axis and the normal of the surface is near the x-axis. (c) WAXD images taken at each x position (d) The integrated intensities Q₁ in the oriented region (open circle) and Q₂ in the non-oriented region are plotted with x.

Q₁とQ₂の比から評価した配向部の厚みは1.4 μmであった。

R. Ishige, T. Shinohara, K. White, A. Meskini, M. Raihane, A. Takahara, B. Ameduri, *Macromolecules*, **47**, 3860–3870 (2014)

PFA-C_yの表面分子鎖凝集構造



環境調和型のフッ素系高分子へ



Fluoroalkylsurfactants: Various applications

PFOS [F(CF₂)₈SO₃H]
PFOA [F(CF₂)₈COOH]

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) is a persistent organic pollutant, with poorly understood but significant health risks to wildlife and people.

<http://www.ourstolenfuture.org/NewScience/oncompounds/PFOS/2001-04pfosproblems.htm>

The half life for PFOA and PFOS in our bodies are estimated to be more than four years, 49 and over eight years, respectively

<http://www.oecolnline.org/our-work/kidshealth/pollutioninpeople/report/chapter3>

Study on bioaccumulation factor vs perfluoroalkyl chain length revealed the low bioaccumulation at CF₃(CF₂)₃-

Purpose: Design of hydrophobic polymer with short FA chains.

フッ素化合物を追跡する

科学技術振興機構（JST）の支援により、環境中のフッ素化合物を追跡する。

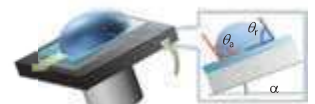
フッ素化合物は、環境中に広く分布している。特に、工業製品や消費財に含まれるフッ素化合物は、環境中に残留し、生態系に影響を与える可能性がある。本研究では、環境中のフッ素化合物を追跡し、その分布と動態を明らかにする。

いろいろなフッ素化合物

フッ素化合物は、環境中に広く分布している。特に、工業製品や消費財に含まれるフッ素化合物は、環境中に残留し、生態系に影響を与える可能性がある。本研究では、環境中のフッ素化合物を追跡し、その分布と動態を明らかにする。

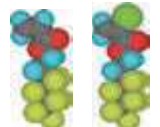
一濡れ性一

Dynamic Contact Angle



Probe	Sample	Dynamic contact angle ^o			
		θ _a ^o	θ _r ^o	Δθ ^o	α ^o
Water (50 μL) γ = 72 mNm ⁻¹	PFA-C ₄	132	52	80	58
	PFMA-C ₄	120	80	40	28
	α-F	120	79	41	30
	α-Cl	119	84	35	26
n-Hexadecane (5 μL) γ = 27 mNm ⁻¹	PFA-C ₄	93	61	32	> 80
	PFMA-C ₄	78	57	21	40
	α-F	76	68	8	14
	α-Cl	75	69	6	12

θ_a: Advancing contact angle, θ_r: Receding contact angle, Δθ: θ_a - θ_r, α: sliding angle

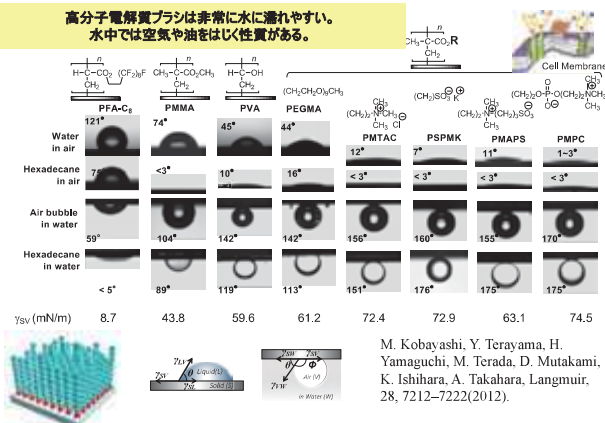


PFBA PFBCIA
Bulky α-substituent gives low contact angle hysteresis

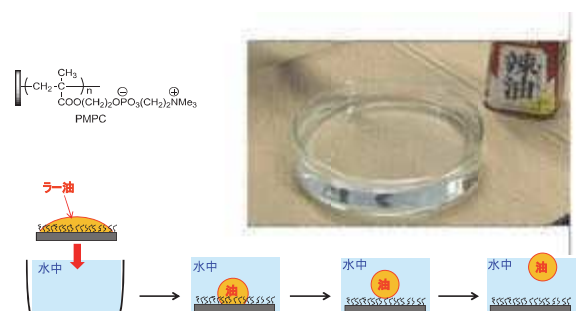
Presence of C-F group in α-position.

6. 軟X線分光によるポリマーブラシ／水界面の構造評価

高分子電解質ブラシは非常に水に濡れやすい。
水中では空気や油をはじき性質がある。



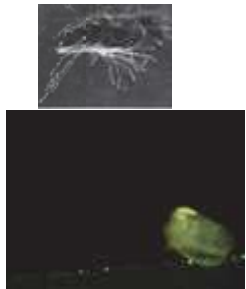
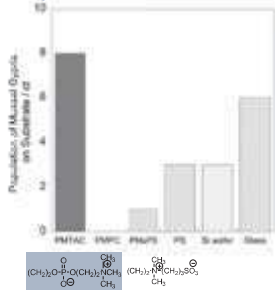
超親水性ブラシ表面は優れた防汚性を示す



ブラシ基板を水中に浸漬すると濡れ広がっていたラー油が球状になり、その後、油滴は基板から離れていく。

ブラシが水を含み、油を浮か上らせる。

イガイの接着 (両性イオン型のポリマーブラシには接着しにくい)

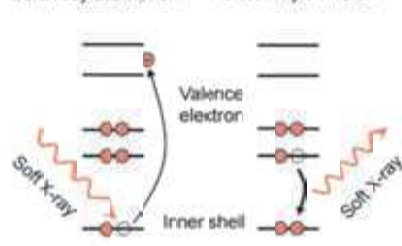


1. Settlement inhibition order: **PMPC > PMAPS >> PMTAC > PS, Si wafer, Glass**
2. Searching action inhibition effect were hardly observed in all substrate.
3. The low adhesive force between adhesive part of mussel and polyelectrolyte polymer brushes leads to the effective anti-settlement effect.
4. Polyammoniumcation (PMTAC)

ポリマーブラシ中の水の構造

: X-ray Emission Spectroscopy(XES)

Soft X-ray absorption Soft X-ray emission



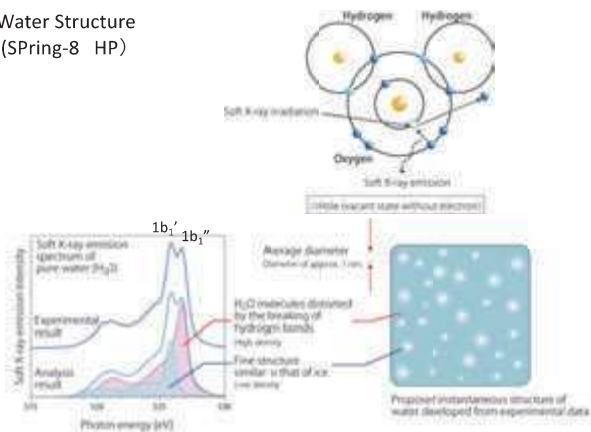
- core excitation ⇒ element-specific
- dipole selection ⇒ orbital-specific
- photon-in/out ⇒ long probing depth (~1μm)
- polarization ⇒ orientation, angular momentum selection



Prof. Harada & Mr. Yamazoe
物性研究所

56

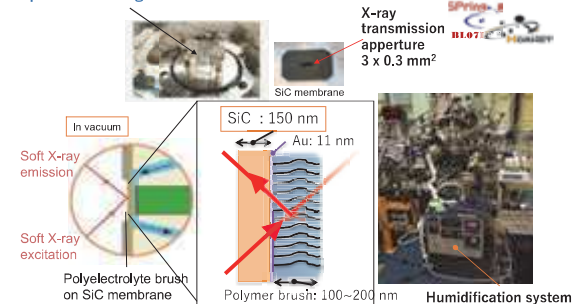
Water Structure (SPring-8 HP)



T. Tokushima *et al.*, Chem. Phys. Lett. 460, 387 (2008).
C. Huang *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. 106, 15214 (2009).

湿潤環境下でのポリマーブラシ中の水の構造評価

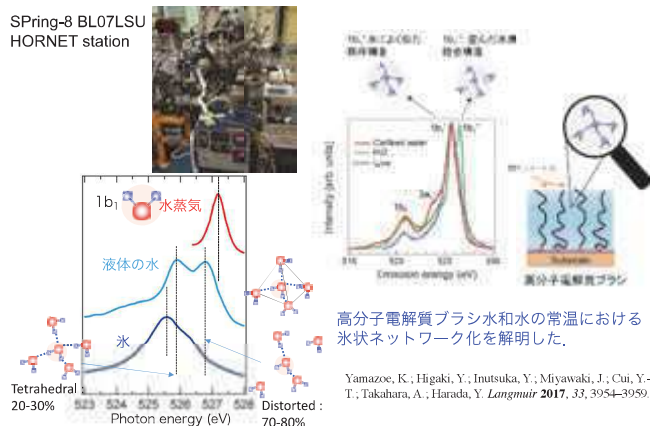
Liquid flow through cell



K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y.T. Cui, A. Takahara, Y. Harada, Enhancement of the hydrogen-bonding network of water confined in a polyelectrolyte brush, *Langmuir*, 33, 3954-3959 (2017).

軟X線発光分光測定 (SPring-8BL07LSU)

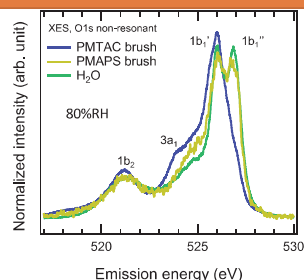
SPring-8 BL07LSU
HORNET station



高分子電解質ブラシ水和水の常温における水状ネットワーク化を解明した。
Yamazoe, K., Higaki, Y., Inutsuka, Y., Miyawaki, J., Cui, Y.-T., Takahara, A., Harada, Y. *Langmuir* 2017, 33, 3954-3959.

両性イオンポリマーブラシ中での水の構造

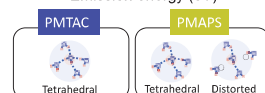
Water in PMAPS brush is similar to bulk water



PMTAC brush
Moderate Antifouling
Ice like

PMAPS brush
Excellent Antifouling
Bulk water

Effective charge in sulfobetaine is neutral



水の構造は生体適合性、防汚性と密接に関連している

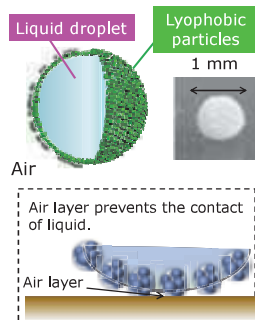
M. Kobayashi *et al.*, Soft Matter 9, 5138 (2013).

7. X線CTによる液体ビー玉の埋もれた界面構造評価

液体ビー玉: 1~10 mm³の体積の液体が撥水性の粉体で被覆されたもの



球状の形を保ち、濡れない液体、低摩擦



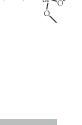
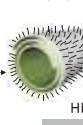
液体ビー玉 (liquid marble): 非付着性の液体のカプセル、界面活性剤では実現できない

微粒子で安定化された分散系の例化粧品、チョコレート、アイスクリーム

ハロサイト（無機ナノチューブ）の表面疎水化

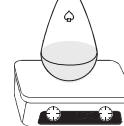
Modification: Hydrophilic Hydrophobic

- PFOTES: 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane
- ODTMS: n-octyldecyltrimethoxysilane



Materials:

- 1g of halloysite;
- 50 mL of toluene;
- PFOTES (or ODTMS)



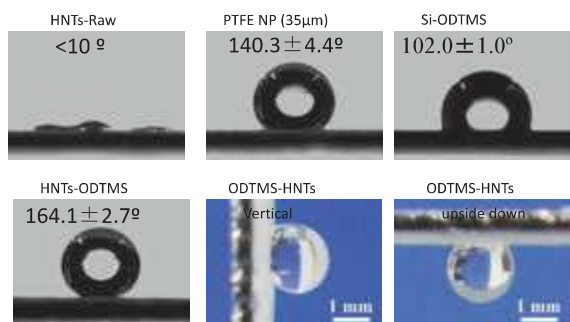
HNTs-ODTMS

164.1 ± 2.7°

H. Wu, H. Watanabe, W. Ma, A. Fujimoto, T. Higuchi, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, H. Jinnai, A. Takahara, Langmuir, 29, 14971-14975 (2013)

62

Contact Angles

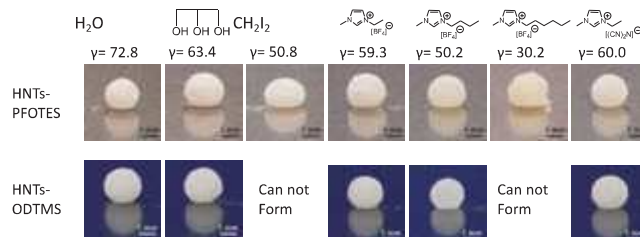


High Adhesion and High Hysteresis of Apparent Contact Angle
Cassie Impregnating Wetting Regime
Rose Petal Effect

63

Liquid Marbles

Marble Prepared with Different Liquids



HNTs-PFOTES is more hydrophobic than HNTs-ODTMS.

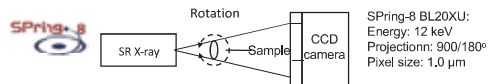
$$S_{SL} = -2\gamma_s + 2(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{0.5} + 2(\gamma_L^p \gamma_s^p)^{0.5}$$

S_{SL} is large enough (>9.8 mN/m), liquid marble can be formed

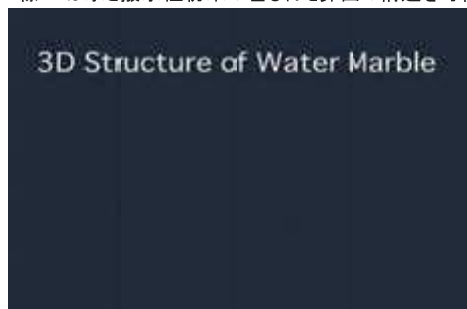
液体と撥水性粉末の界面の構造と液体ビー玉の安定性が密接に関連

64

Direct imaging of liquid/particle interface by X-ray CT



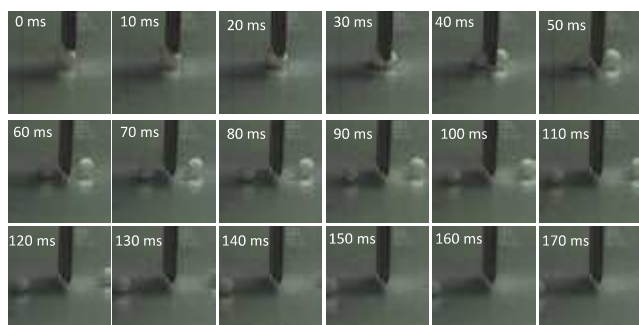
X線CTは水と撥水性粉末の埋もれた界面の構造を可視化



Self-repairing after cutting



Self-repairing of a HNTs-PFOTES/Water Marble



HNTs-PFOTES water marble can be self-repaired due to the larger spreading coefficient.

67



Side of Water Marble on Water
x1/3 speed

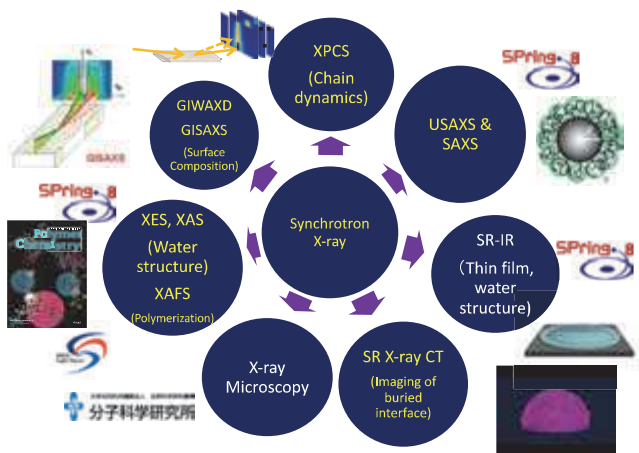


産・学・官連携による施設運用

企業・学・JASRI(理研/SPring-8)の連携により材料の革新的な高性能化を目指した研究が展開されている。



70



Brilliant Source, Various time and length scale, Element sensitive



Acknowledgements:
MEXT, WPI ICNER, JST ERATO, ImPACT, CREST
Many graduate students and ERATO & ImPACT members, especially
Prof. Ken Kojio
Prof. Yuji Higaki
Prof. Tomoyasu Hirai
Prof. Maiko Nishibori
Dr. Kazutaka Kamitani
Dr. Ryohei Ishige
Dr. Taiki Hoshino (Riken)
Prof. Yoshihisa Harada (Tokyo)
Dr. Kousuke Yamazoe (Tokyo)



MEXT
「光・量子融合連携研究開発プログラム」



佐賀大学ビームラインの概要と光半導体材料研究

高橋和敏、今村真幸、山本勇、斎藤勝彦、東純平、郭其新

佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターは、九州地域の大学や国内外の研究教育機関との連携によるシンクロトロン光応用研究および関連する研究教育活動などを行うことを目的の 1 つとして掲げ、SAGA-LS の開所時からナノスケール表面界面ダイナミクスビームライン (BL13) を整備し、利用を継続している。ビームラインは平面型アンジュレータまたは偏向部を光源とする 2 つの実験ステーションから構成されており、現在、約 34~850eV または 2~150eV のシンクロトロン光と、エンドステーションに設置した短パルスレーザーを用いた光電子分光測定、吸収、蛍光測定などを主な手法として、各種の機能性材料やナノ物質などの表面界面の電子状態分析を行うことが可能となっている。2 つのステーションに設置の光電子分析装置はいずれもレンズ部で電子軌道を偏向させる 2 次元角度分解型である。本装置は、シンクロトロン光の光子エネルギー走査と合わせることによる 3 次元的なバンド分散の同定や、フェルミ面マッピングでの円 2 色性を通じた軌道およびスピン角運動量状態の解明に有用である。また、低エネルギー領域を用いるステーションには紫外可視分光器を設置しており、深紫外領域での励起による種々の光半導体材料の評価を行うことができる。

図に、スピントロニクス応用とも関連して高い関心を集めている Bi(111) 上の表面電子状態について、広い波数範囲で CD-ARPES マッピングを測定した結果を実験配置の模式図とともに示す。Bi(111) 表面の S1 および S2 表面状態は、そのスピンおよび軌道角運動量に起因するもののみではなく、バルク結晶の対称性も反映した特有の 2 色性を示すことが見出された。また、S2 および S3 状態においては、幾何学配置と電子状態の 2 次元性に基づいて記述されると考えられる θ_x 方向において節を示す 2 色性が観測されることがわかった。また、講演では赤外域においても高い透過性を持つ透明導電性材料である $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ の 3 次元バンド構造についても紹介する。

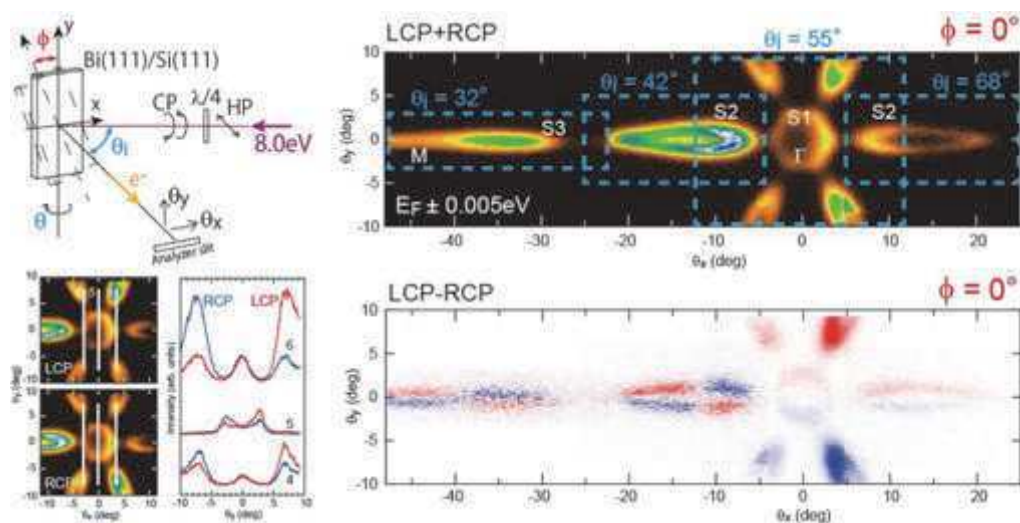


図 1. Bi(111) 表面の CD-ARPES マッピング

佐賀大学ビームラインの概要と 光半導体材料研究

佐賀大学
シンクロトロン光応用研究センター

高橋和敏

Acknowledgments

ビームライン 今村真幸
レーザー, 時間分解 山本勇、東純平
デバイス作製 斎藤勝彦、郭其新

近藤祐治、池永英司、丁剣、山重寿夫、杉山陽栄、小川浩二

鎌田雅夫、小川博司
山本樹(KEK-PF)、大熊春夫(SPring8)
P. Baltzer (MB Scientific AB)
UVSOR staff、SAGA-LS staff

文部科学省特別経費(プロジェクト分) H28～(6年間予定)
「九州地域シンクロトロン光活用拠点におけるイノベーション技術開発と人材育成」
「超顕微科学研究拠点事業」(阪大、九大、生理研、佐賀大)
科研費 16K13726, 26286008

150520 SAGALS成果報告会

2

Outline

1. 佐賀大学ビームラインの概要
設備、利用状況、体制
2. 光半導体材料の電子状態分析
Bi(110)原子層の2次元バンド構造
 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ の3次元バンド構造
3. まとめと展望

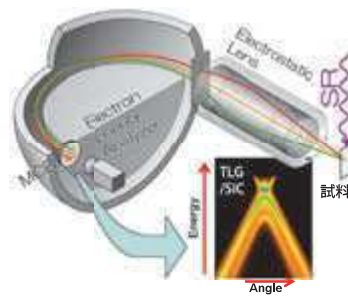
150520 SAGALS成果報告会

3

角度分解光電子分光 (ARPES)

光電子のエネルギー・角度分布を測定
→ バンド分散関係 $E(k_x, k_y, k_z)$ を実験的に決定

バンド分散関係 $E(k)$
||
金属・半導体材料の
機能の起源



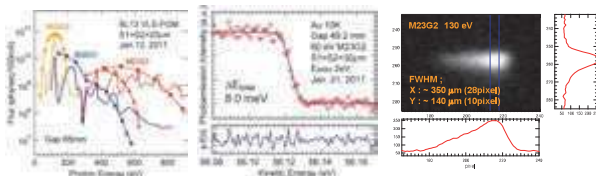
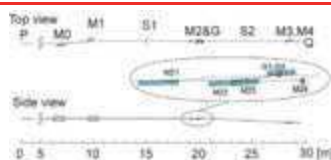
角度分解光電子スペクトル
 $I(E, \theta)$
↓
エネルギー保存則
 $E_0 = h\nu - E_k - \phi$
運動量保存則
 $k_{\parallel} = k_{\parallel}' = (2m_e E_k / \hbar)^{1/2} \sin \theta$
↓
バンド分散関係
 $E(k)$
↓
スピン検出器
超短パルスレーザー
 $E(k, \sigma, \theta)$

150520 SAGALS成果報告会

4

BL13 VLSステーション：概要

Planar type Undulator(2011.1～)
Number of Periods 24
Period Length 86 mm
Total Length 2125 mm
Remnant Field 1.3 T
Magnetic Gap 35.0 – 100 mm
($h\nu_{1st} = 26 - 197\text{ eV}$)



150520 SAGALS成果報告会

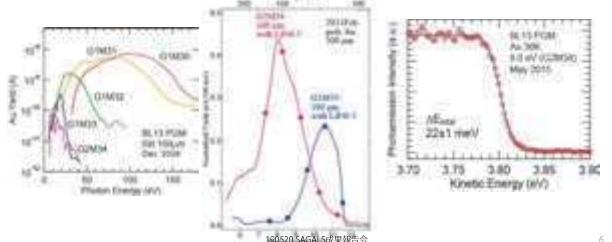
5

BL13 PGMステーション：概要

光源点:
偏向電磁石 0.5°

集光点1 (Q1)
吸収、蛍光測定

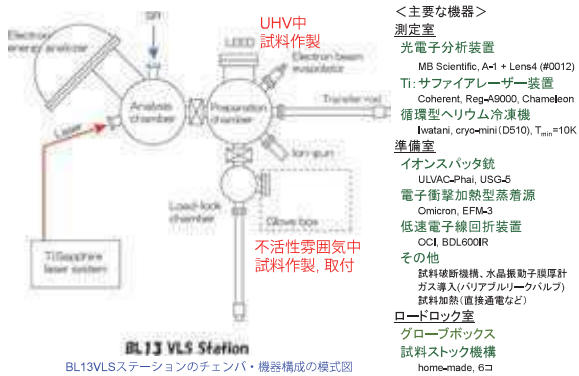
集光点2 (Q2)
光電子分光測定



150520 SAGALS成果報告会

6

エンドステーション概要



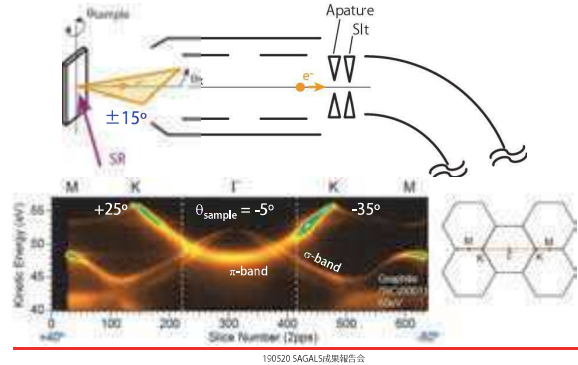
<主要な機器>
測定室
光電子分析装置
MB Scientific, A-1 + Lens4 (#0012)
Ti: サファイアレーザー装置
Coherent, Reg-A9000, Chameleon
循環型ヘリウム冷凍機
Iwatani, cryo-mini (D510), $T_{min}=10K$
準備室
イオンスパッタ銃
ULVAC-Phai, USG-5
電子衝撃加熱型蒸着源
Omicron, EFM-3
低速電子線回折装置
OCI, BDL600IR
その他
試料破断機構, 水晶振動子顕微鏡
ガス導入(ババアルブリークバルブ)
試料加熱(直接通電など)
ロードロック室
グローブボックス
試料ストック機構
home-made, 6コ

190520 SAGALS成果報告会

7

バンド分散測定の配置

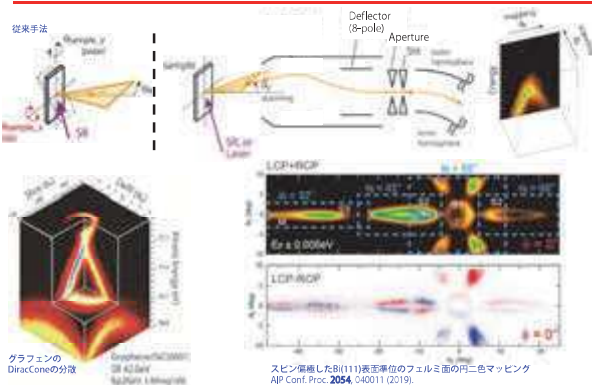
θ_{sample} についての同時測定と試料回転 θ_{sample} により、高対称線上バンド分散の高効率測定



8

2次元マッピング型電子レンズ : A-1 Lens4

M8 SCIENTIFIC AB
2013, 2014



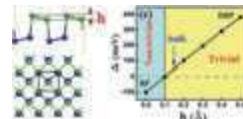
190520 SAGALS成果報告会

9

グラフェン上Bi(110)超薄膜のARPES実験

ビスマス (Bi)

長いフェルミ波長、小さな有効質量 → 量子サイズ効果, 半金属-半導体転移
大きな原子質量 → 表面ラッシュバ効果



Y. Liu *et al.*, Nano Lett. 15, 80 (2015).

最近、1 BL 膜の2次元トポロジカル
絶縁体相への転移が予測
→ buckling, 電荷移動、電界効果、
膜厚に依存

グラフェン --- sp^2 結合した2次元の炭素シート

→ 熱的安定性、機械的強度、不活性表面、平坦性
→ Γ 点付近は $E_F \sim 3.7\text{eV}$ (σ バンド上端)においてバンドがない

目的: SiC上エピタキシャルグラフェンを基板としてBi超薄膜を作製し、
広い波数範囲についてバンド分散を明らかにする。

190520 SAGALS成果報告会

10

実験

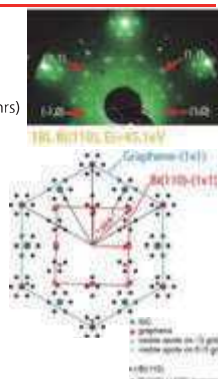
試料作製

基板: 3層グラフェン / 4H-SiC(0001)
(熱分解法, 0°-off, SiCrystal AG, CMP treated)

- 基板の清浄化: UHV中アニール ($T_{\text{subst}} = 500^\circ\text{C}$, ~10hrs)
- ↓
- Bi蒸着とアニール処理
 $T_{\text{subst}} = -170^\circ\text{C}$, 2×10^{-8} Pa
蒸着レート ~0.01 BL/min (1BL = 18.5 atoms/nm²)
 $\Theta = 0.19$ BL → 1BL islands
 $\Theta = 0.57$ BL → $T_{\text{anneal}} = 25^\circ\text{C}$, 30min → 2BL islands
 $\Theta = 0.85$ BL → $T_{\text{anneal}} = 80^\circ\text{C}$, 60min → 3BL islands

測定

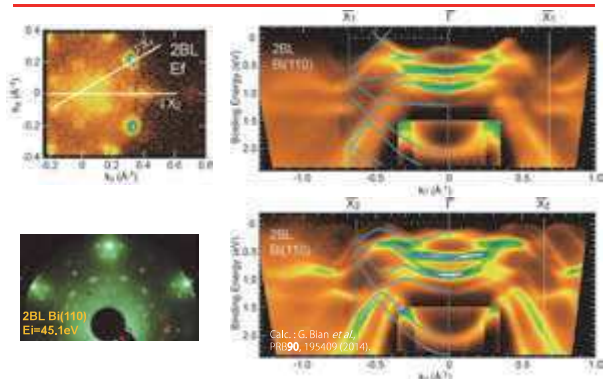
LEED測定
C 1s, Bi 4f, 5d 内殻PES ($h\nu = 680\text{eV}$, 70eV, @40K)
ARPES 測定 ($h\nu = 15\text{eV}$, @40K)



190520 SAGALS成果報告会

11

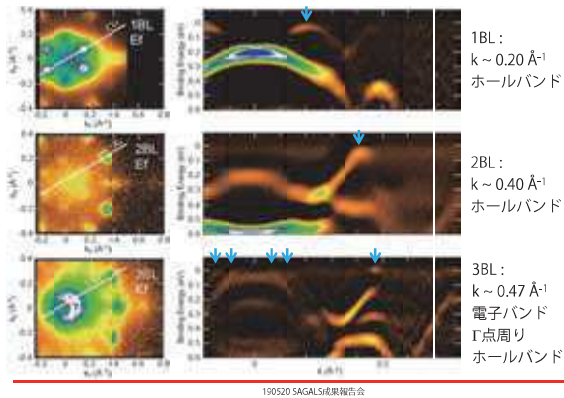
ARPES 2BL: 15eV 励起



190520 SAGALS成果報告会

12

Γ -X₁上バンド分散の詳細



190520 SAGALS成果報告会

13

まとめ

Bi(110)超薄膜を3層グラフェン上に作製し、ARPES測定によりバンド分散を明らかにした。

- 蒸着量とアニール処理条件に応じて、1~3BLのBi(110)島状超薄膜を作製することができた。

LEED測定
ARPESマッピング → Gr. Armchair || Bi Zigzag $\pm 2^\circ$
× 3 domains

- 広い波数範囲についてバンド分散を決定した。

1BL: $k \sim 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ (on Γ X₁, ホールバンド)
2BL: $k \sim 0.40 \text{ \AA}^{-1}$ (on Γ X₁, ホールバンド)
3BL: $k \sim 0.47 \text{ \AA}^{-1}$ (on Γ X₁, 電子バンド), Γ 点周りのホール面

- グラフェンとBi超薄膜の間に有意な電荷移動はない。
良質なBi(110)膜の形成のためには、平坦かつdangling bondが無い (Biとの化学結合を形成しない)基盤であることが重要

190520 SAGALS成果報告会

14

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}(001)$ の3次元バンド構造

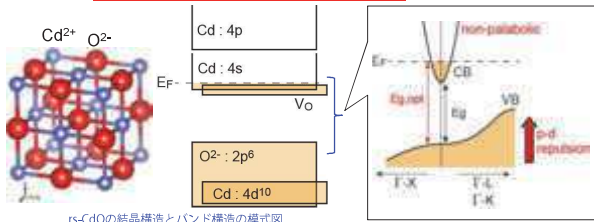
Sci. Rep. in press

高橋, 今村, 斎藤, 郭, J.H. Chang, 田中(佐大理工), K.M. Yu(香港市大), W. Walukiewicz(LBNL, UCB)

金属酸化物半導体 : 透明性 + 導電性

CdO → 小さな有効質量のため赤外域透過率が高い (Δ ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$))
Znとの混晶化での格子定数減少によりバンドギャップが増加
×酸素空孔などのため縮退半導体となり光学測定からの E_g 評価が難しい

→ ◎放射光ARPESによる3次元バンド分散測定



rs-CdOの結晶構造とバンド構造の模式図

190520 SAGALS成果報告会

15

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}(001)$ の3次元バンド構造

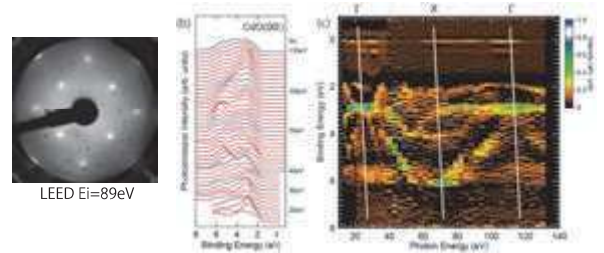
Sci. Rep. in press

[試料作成] 基板: $\text{MgO}(001)$ 単結晶

酸素プラズマ援用MBE, $T_{\text{subst}} = 250^\circ\text{C}$, 膜厚 100 nm

[測定] UHV中 350°C アニールで清浄化

内設 $h\nu = 700 \text{ eV}$, バンド分散 $h\nu = 14\text{--}130 \text{ eV}$, $T_{\text{measure}} = \text{室温}$

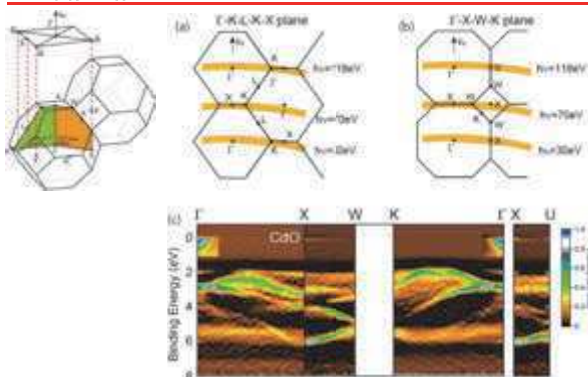


190520 SAGALS成果報告会

16

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}(001)$ の3次元バンド構造

Sci. Rep. in press

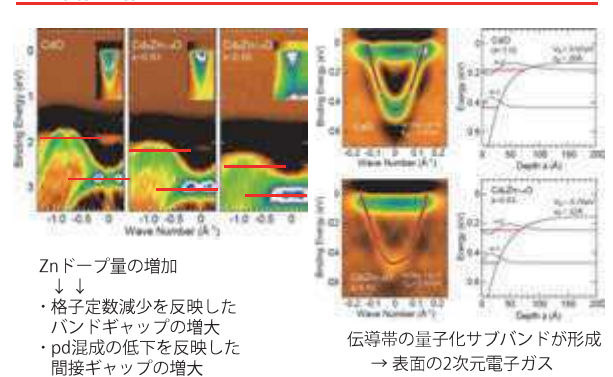


190520 SAGALS成果報告会

17

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}(001)$ の3次元バンド構造

Sci. Rep. in press



Znドーパ量の増加

- ↓
- 格子定数減少を反映したバンドギャップの増大
- pd混成の低下を反映した間接ギャップの増大

伝導帯の量子化サブバンドが形成
→ 表面の2次元電子ガス

190520 SAGALS成果報告会

18

まとめ：Cd_{1-x}Zn_xO(001)の3次元バンド構造

Cd_xZn_{1-x}O (x=1, 0.83, 0.60) について、14-130eVでのARPES測定により3次元バンド分散を明らかにした。

- Znドーパ量の増加とともに、直接および間接ギャップが増加するが伝導帯底は大きな変化はしない。

$$E_{g, \text{direct}} = 1.79, 2.03, 2.0 \text{ eV}$$

$$E_{g, \text{indirect}} = 0.78, 1.09, 1.2 \text{ eV} \quad : \text{pd-repulsionの減少}$$

- 表面バンドベンディング領域への2次元電子ガス形成。

$$\text{バルクキャリア濃度} : 2\text{-}3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{バンドベンディング} : 0.8\text{-}1.1 \text{ eV} \rightarrow z_0 \sim 30 \text{ \AA} \text{ の閉じ込めポテンシャル}$$

→ 伝導特性に大きな寄与

まとめ

BL13佐賀大学ビームラインにおいて、VUV/SX領域での光電子分光実験、レーザーとの組合せによる光励起ダイナミクス研究を進めている。

- 角度分解光電子分光による光機能材料の電子状態解明

- 低次元電子系の電子ダイナミクス解明

- 分子デバイスに向けた構造と電子状態解明

ビームラインを設置していることの強み (距離、時間、継続性) を活かし、研究、教育を進展させたい。

時間分解角度分解光電子分光による モリブデンブルーブロンズの電荷密度波の研究

真木 一、松尾一輝、古賀絵美、山本 勇^A、東 純平^A

佐賀大学理工学部、^A佐賀大学シンクロトン光応用研究センター

電荷密度波(CDW)は、低次元電子系でしばしば観測される電子の秩序状態である。一般には、フェルミ面の形状がもとで、電子系がフェルミ波数の2倍の変調に対して強い不安定性をもつ場合に、系を安定化するため、周期的な格子歪み(PLD)と共に CDW が生じる(パイエルス機構)と理解されている。物性研究の舞台では、CDW(および CDW に類する電子状態)と、超伝導をはじめとする他の秩序との共存・競合関係がよく問題になる。また、そもそもパイエルス機構だけでは CDW の出現は説明できないという指摘もある。そこで我々は、典型的なパイエルス型 CDW 物質と考えられているモリブデンブルーブロンズ $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶で、時間分解角度分解光電子分光(trARPES)測定を行い、CDW 秩序のダイナミクスを調べることにした。CDW 状態の試料にポンプ光を照射すると CDW ギャップが変化する。プローブ光で CDW ギャップを介した電子-正孔対の緩和と集団励起モードを検出し、CDW 秩序を微視的に解明することが狙いである。

まず放射光を用いて ARPES 測定を行ったところ、バンド計算とよく一致する分散関係が得られた。ただ、モリブデンブルーブロンズの劈開面は光照射に対して安定ではなく、高いエネルギーの光を長時間照射すると表面が劣化することも分かった。そこで、trARPES 実験ではフルエンスの小さいレーザー光を使用し、表面の経時変化が影響しない、再現性の高い測定を目指した。

図1に、20Kにおけるフェルミ波数近傍での光電子強度の時間変化を示す。非占有状態、占有状態で、それぞれ

電子と正孔の光励起の様子が分かる。一方、フェルミ準位近傍では、準粒子の緩和に比べて長い、特徴的なスペクトル変化が見られる。その形状は CDW 転移(180K)前の 300K とも異なっており、CDW に関わる緩和現象を反映したものと考えられる。

当日は、測定結果の詳細と共に、得られた知見を報告したい。

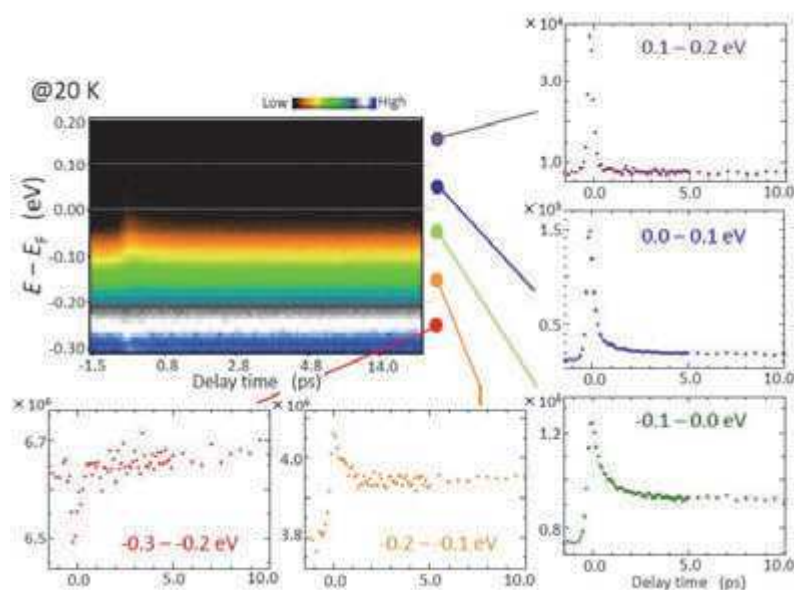


図1 モリブデンブルーブロンズにおける光電子強度の時間変化



時間分解角度分解光電子分光による モリブデンブルーブロンズの電荷密度波の研究

佐賀大学理工学部
佐賀大シンクロtron光応用研究センターA

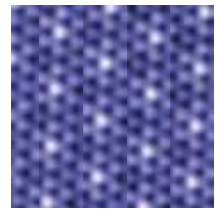
真木 一、松尾一輝、古賀絵美、山本 勇^A、東 純平^A

はじめに

物質が絶縁体になる機構

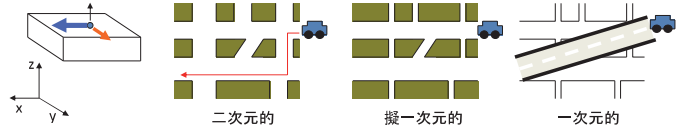
- ・バンド絶縁体 (結晶構造+電子濃度)
- ・モット絶縁体 (電子相関)
- ・電荷秩序系 (電子相関+結晶との整合度)
- ・電荷密度波 (電子格子相互作用)
- ・アンダーソン局在 (乱れ)

電荷密度波(CDW)



2H-NbSe₂
S.H. Pan

低次元導体

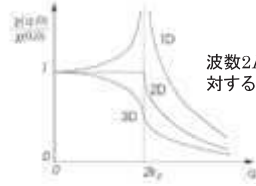


電子の動きに対する制約が強くなる

低次元電子系の不安定性

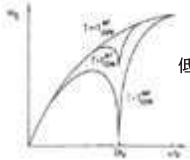
リンドハート応答関数

$$\chi(q, T) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{f(\epsilon(k)) - f(\epsilon(k+q))}{\epsilon(k+q) - \epsilon(k)}$$



波数 $2k_F$ の変調に
対する不安定性

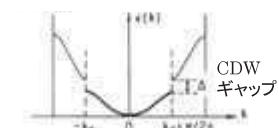
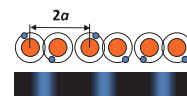
フォノン周波数低下
(格子のソフト化) $(\omega_q)^2 \approx \omega_q^2 + \frac{|\tilde{V}_q|^2 q^2}{\rho_0} \chi(q, 0)$



低温で歪みが凍結



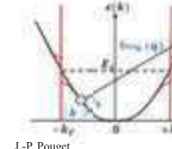
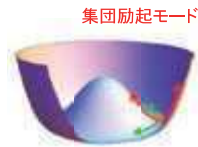
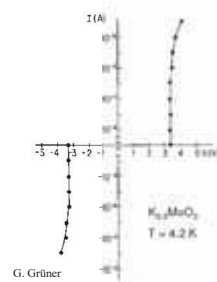
温度を下げる → 相転移



周期格子歪み
との混成波 = CDW

巨視的量子凝縮体としてのCDW

非線形伝導: CDWの並進運動



電子-正孔ペアの凝縮

Cf.

超伝導における
クーパーペア凝縮
と等価

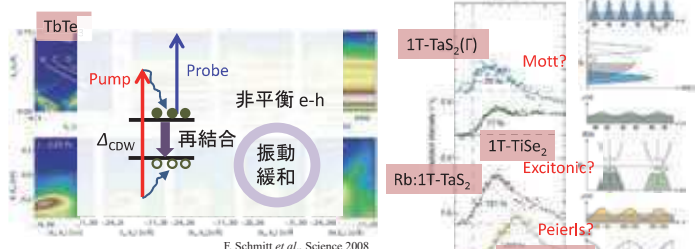
巨視的波動関数

$$\psi = |\psi| \exp(i\phi)$$

Amplitude mode
Phase mode

低次元なのに長距離秩序?
超伝導との共存・競合
実際のCDWは違う機構?

時間分解光電子分光法によるCDW研究



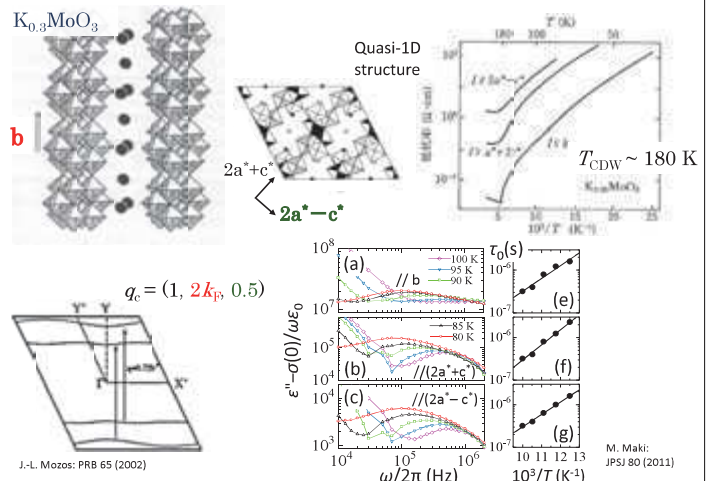
超高速CDW融解, 集団励起モード
時定数によるCDW形成機構の分類
非平衡CDW状態, 光誘起相転移

- 一方で
- ◆ Strong Coupling
 - ・格子歪み: 大
 - ・コヒーレンス長: 短
 - ◆ 2D structure
 - ・コーン異常: ブロードに
 - ・ Δ k 空間で断片的

典型的なCDW物質で
時間変化を調べたい

モリブデンブルーブロンズ

“弱結合BCS型”CDW物質

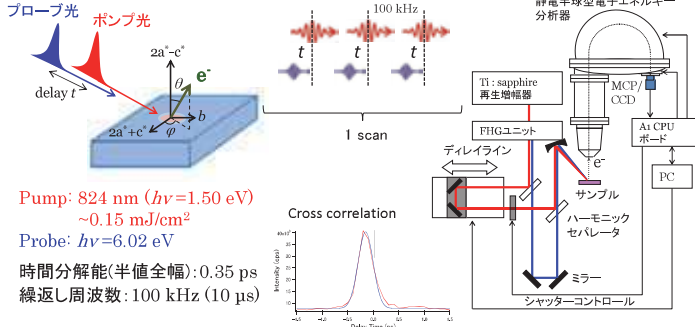


実験手法

★ 単結晶試料: 電解還元法で作製

★ 時間分解光電子分光 (trARPES):

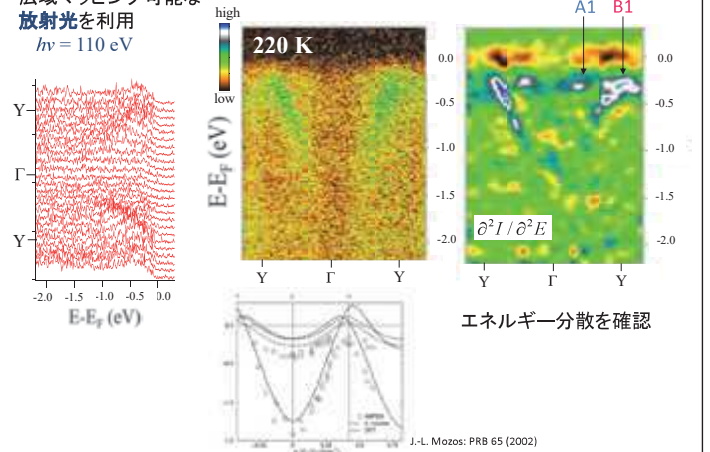
@ SAGA-LS BL13



★ Δ_{CDW} (charge) ~ 40 meV (75 meV in optical measurement) $\rightarrow$ ポンプ光はギャップとcoupleしない

角度分解光電子分光 (ARPES) の測定結果

広域マッピング可能な
放射光を利用
 $h\nu = 110$ eV

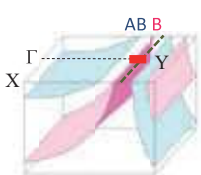
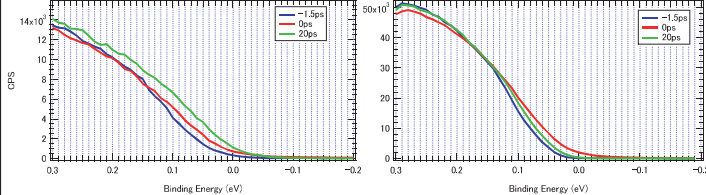


時間分解光電子分光 (trARPES) では

放射光照射による表面損傷が懸念された

損傷を受けた表面

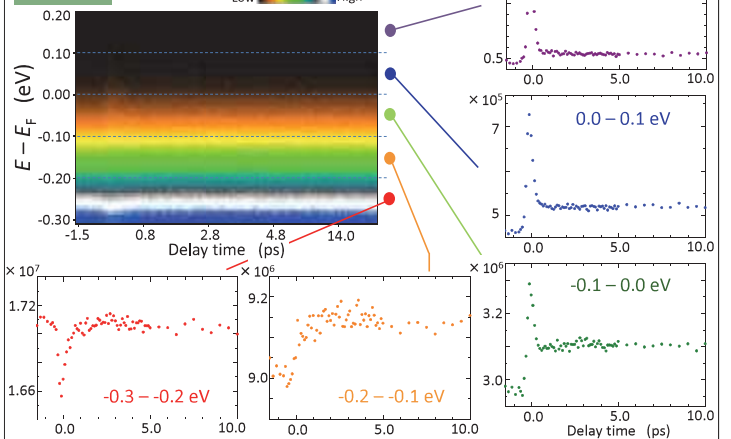
清浄表面



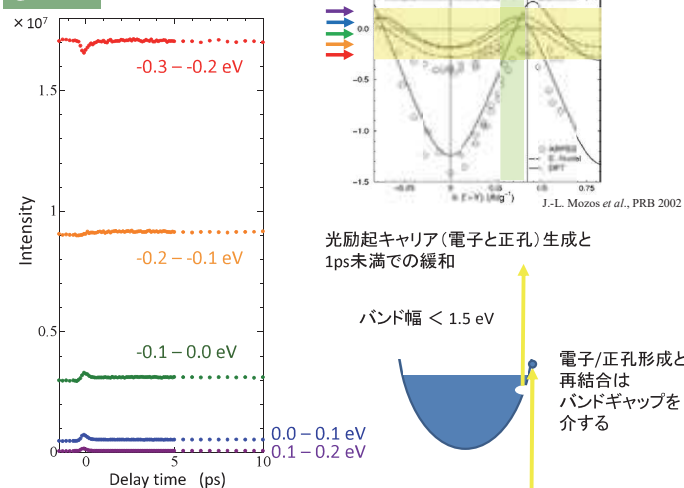
- trARPES測定面には放射光を照射しない
- 光照射による経時的な表面劣化に注意
- 光量を小さく (0.15 mJ/cm²)
- まず基本的な光励起・再結合の描像を

trARPESの結果

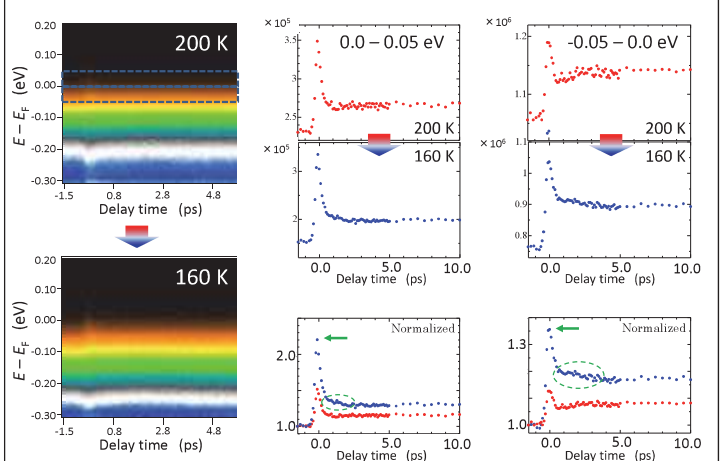
@ 300 K

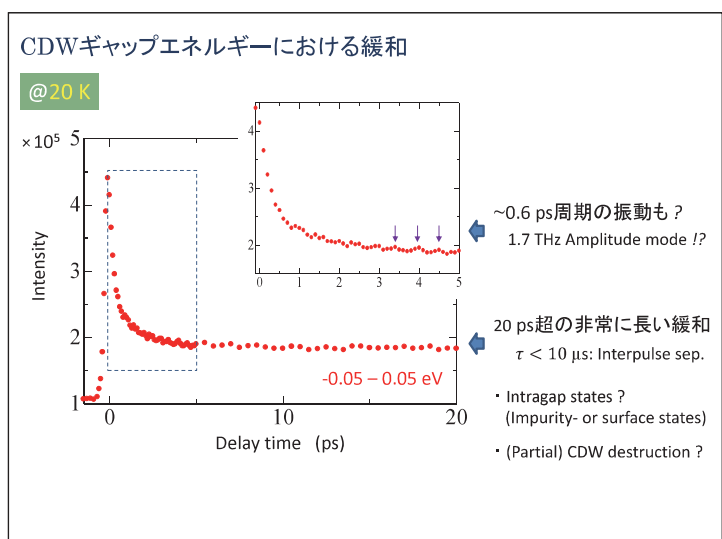
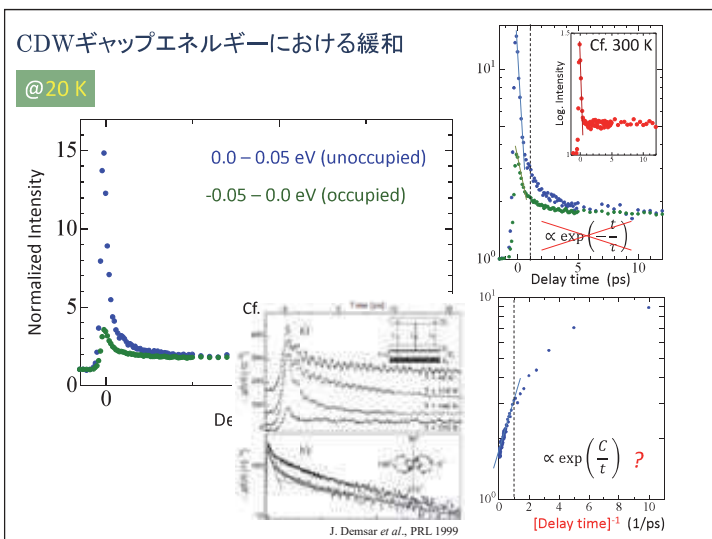
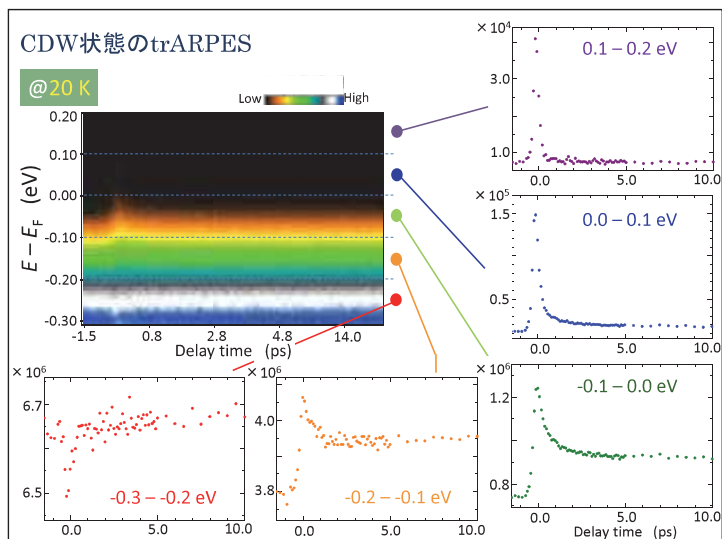


@ 300 K



CDWギャップの影響について





まとめ

- ・モリブデンブルーブロンズの trARPES 測定で、光励起(単励起)の描像を得た
- ・CDW状態では、光電子強度の時間変化に特徴が現れた
 - ~5 psの裾をひく緩和現象
 - ~0.6 ps周期の振動現象
 - 20 ps超の長い緩和現象
- ・集団励起、トポロジカル欠陥などの観点でも注目している
- ・Moの一部をWで置換した試料でも測定を行った(現在解析中)
- ・解析を進め、CDWの非平衡状態の理解を確立したい

SrTiO₃ 基板上に作製した亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向

山本 勇、宇野 哲平、今村 真幸、高橋 和敏、東 純平

佐賀大学 シンクロトン光応用研究センター

立体構造をもつ有機分子は集合することにより個々の分子には得られない機能が生み出されるため、種々の基板上における分子配向を理解し、制御する研究が盛んに行われている。特に、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)などの π 共役系平面分子の配向は、有機電子デバイスのような応用面からも注目を集めている。しかしながら、これまでは有機薄膜が十数分子層以上における研究が多く、分子-基板界面における研究はあまり進められていない。本研究では、酸化物基板としてチタン酸ストロンチウム(STO)を用い、その上に ZnPc 薄膜を作製し、X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)測定によって分子配向の蒸着量依存性を調べることで界面及び薄膜における分子配向を明らかにすることを試みた。

実験は佐賀大学ビームライン BL13 にて行った。基板は Nb0.5%ドープの STO(100)単結晶を用い、Ne⁺スパッタ(1kV, 15min)とアニール(573K, 15min)を繰り返した後、最後に O₂ 分圧 1×10^{-5} Pa 下でアニール(573K, 15min)を行うことで清浄化した。ZnPc は昇華精製した粉末試料を用い、抵抗加熱法により真空蒸着(~ 0.3 nm/min)させた。NEXAFS 測定は全電子収量法によって窒素 K 吸収端付近で行い、測定は全て室温で行った。

窒素 K 吸収端 NEXAFS スペクトルの蒸着量依存性を Fig.1 に示す。実線は基板に対し垂直入射($\theta=0^\circ$)、破線は斜入射($\theta=55^\circ$)で測定したスペクトルである。入射光エネルギーが 398-404eV の領域で鋭いピークと 405-425eV の領域で幅広い構造が観測され、それぞれ N1s 軌道 $\rightarrow\pi^*$ 軌道、N1s 軌道 $\rightarrow\sigma^*$ 軌道への遷移に対応している。蒸着量 0.5 nm では、垂直入射における π^* ピーク強度は斜入射に比べて弱いことから、分子平面が基板に対し平行に近い配向をとっていることがわかった。その後、蒸着量が増加するに伴い垂直入射における π^* ピーク強度は次第に大きくなり、蒸着量 8.0 nm では強度関係が逆転していることから、分子平面が基板に対し垂直に近い配向をとることがわかった。また π^* ピーク強度の励起光入射角依存性を調べることで、蒸着量 0.5 nm では分子平面が基板に対し 28° 、蒸着量 8.0 nm では 68° で配向していると見積もった。

発表当日は、X 線光電子分光の結果も併せて ZnPc 分子配向の蒸着量依存性について議論する。

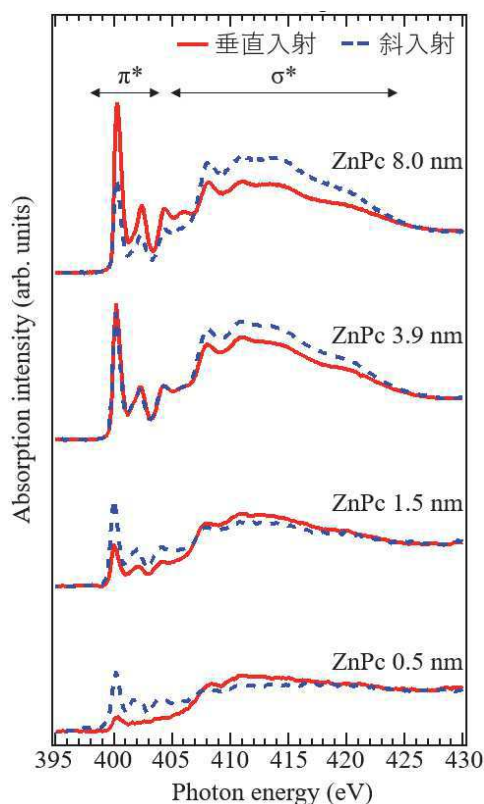
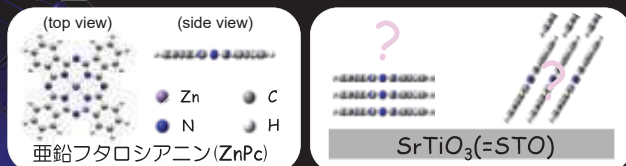


Fig.1 窒素 K 端 NEXAFS スペクトルの ZnPc 蒸着量依存性

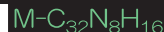
SrTiO₃基板上に作製した 亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向

佐賀大学 シンクロtron光応用研究センター

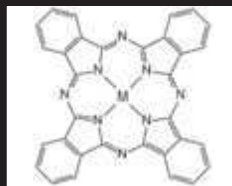
山本勇, 宇野哲平, 今村真幸, 高橋和敏, 東純平



金属フタロシアニン (M-Pc)



- π共役系環状化合物
- 熱・化学的に安定
- 中心金属・配向により物性が変化
- 有機電子デバイス材料等の応用



顔料



<https://www.yunegazai.com/Product/bn-0100042/>

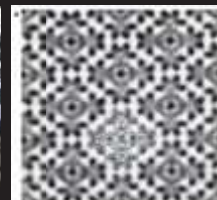


<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%9D%82%E5%8F%B7>

(CuPc: phthalocyanine blue)

TEM image

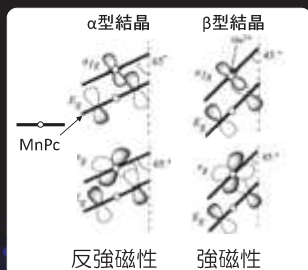
~AlCuPc~



N. Uyeda et al.,
Chemica Scripta, 14, 47-61 (1978/79)

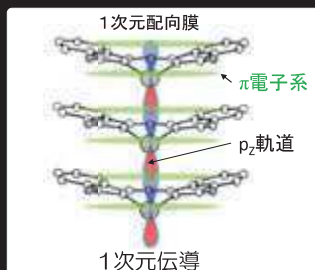
金属フタロシアニン薄膜の分子配向と物性

マンガンフタロシアニン(MnPc)



[Kazutoshi Ueki, J. Phys. Soc. Jpn. 40, 140-143 (1976)]

鉛フタロシアニン(PbPc)

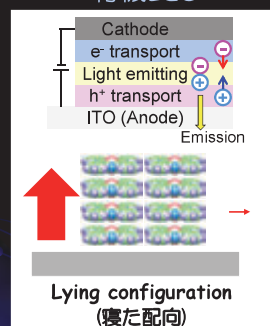


[Hiroyuki Yamada et al., J. Chem. Phys. 108, 10256-10261 (1998)]

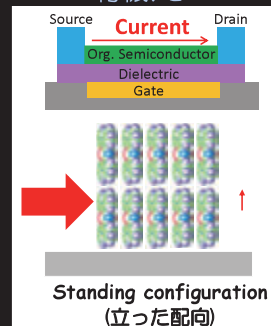
上記の物性発現には、隣接分子間の軌道の重なりが重要

有機電子デバイスにおける分子配向の重要性

有機LED



有機FET

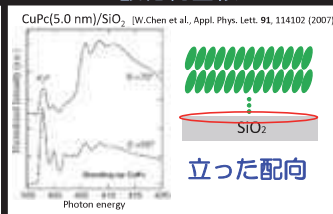
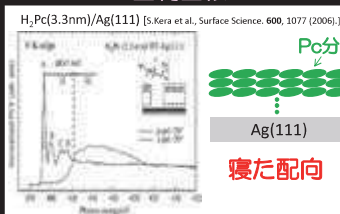


分子配向とデバイス機能の発現は密接に関連していることから、様々な基板上における分子配向を理解し、制御しようとする研究が盛んに行われている。

種々の基板上における金属フタロシアニンの分子配向

金属基板上

酸化物基板上



分子-基板間相互作用: 金属 > 酸化物

分子-基板界面における
分子配向?

目的

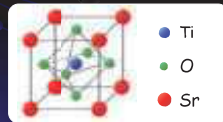
分子-基板界面および超薄膜における分子配向の知見を得ることを目的とし、SrTiO₃基板上における亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向を明らかにすることを試みた。

有機分子: 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)



- 中心金属Znの3d軌道は閉殻
- HOMOはC2p由来のπ軌道でUPS測定では単一ピークとして観測

酸化物基板: チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃: STO)



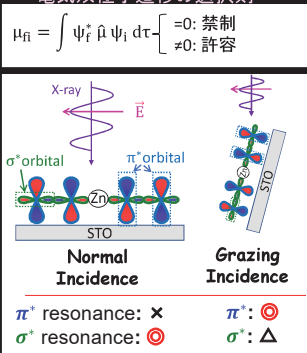
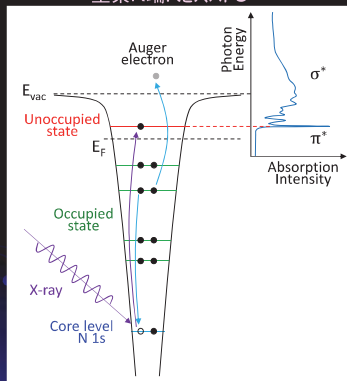
- ペロブスカイト構造の化合物
- Nbなどの添加物により容易に半導体化
- 電子線照射や加熱処理によりE_g近傍の電子状態が変化 (in Gap State, Metal Stateが出現)

STO基板上にZnPc薄膜を作製し、X線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)測定により分子配向の蒸着量依存性を調べた。

NEXAFSによる分子配向研究

窒素K端NEXAFS

電気双極子遷移の選択則



寝た配向

直線偏光のSR光を用い、 π^* および σ^* ピーク強度の入射角依存性を調べることで、分子配向に関する知見を得ることができる

7

Experiments @SAGA-LS BL13

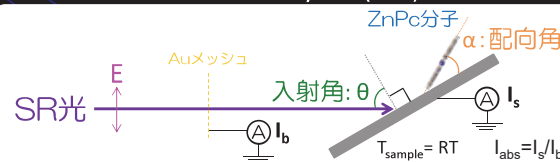
● XPS測定

- 励起光エネルギー：XPS測定： $h\nu=700\text{eV}$
- 光電子アナライザー：MBSscientific A-1 ($\Delta E \sim 1.3\text{ meV}$)
- 試料温度：室温

● NEXAFS測定

- 窒素K端 ($h\nu=390\text{--}440\text{ eV}$)
- 全電子収量法(TEY)
- 試料温度：室温

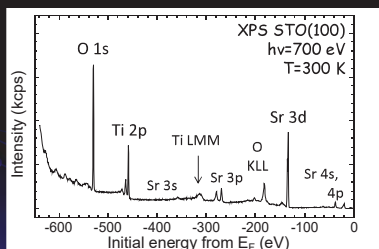
Total electron yield (TEY)



試料作製条件

基板：チタン酸ストロンチウム [STO(100)]

- Nb0.5 %ドープ
- Ne+スパッタ：1.0 keV, 15min
- アニール：600 K, 15min
- 酸素欠損防止： O_2 分圧 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ でアニール (573K, 15min)



XPS スペクトル ($h\nu=700\text{ eV}$)

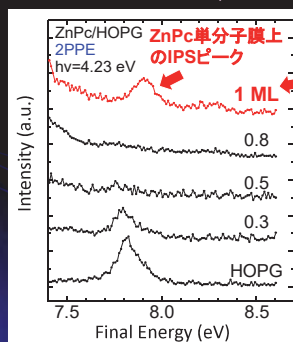


LEED 像 ($E_b=70\text{ eV}$)

試料作製条件②

有機分子：亜鉛フタロシアニン [ZnPc]

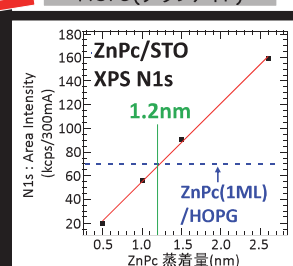
- 昇華精製したZnPc粉末試料を使用
- 蒸着速度： $\sim 0.3\text{ nm/min}$ 、基板温度：300 K
- 加熱処理：ZnPc膜をアニーリング (373 K, 1 h) することで配向性を良くした
- 蒸着量：1.2 nm がHOPG(グラファイト)基板の上の単分子膜相当量



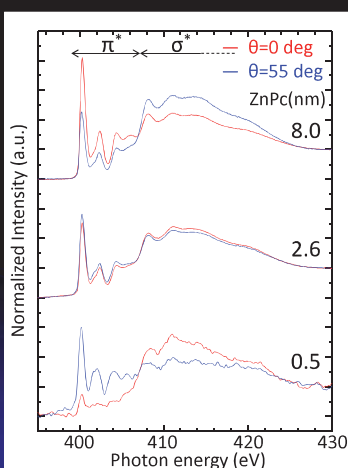
[PbPc: I. Yamamoto et al., PRB 77, 115404 (2008).]

flat-lying ZnPc 1 ML

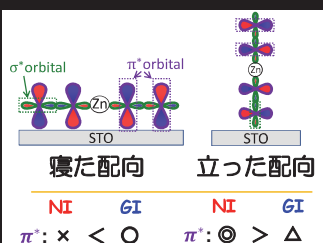
HOPG(グラファイト)



窒素K端 NEXAFSスペクトルの蒸着量依存性



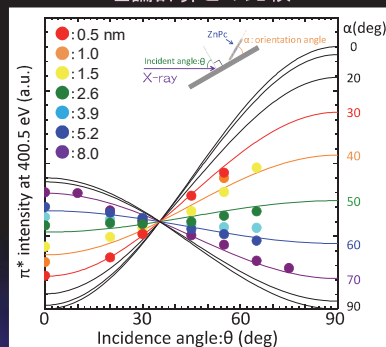
π^* resonance: 397-407 eV
 σ^* resonance: 407-426 eV



0.5 nm: 寝た配向
8.0 nm: 立った配向.

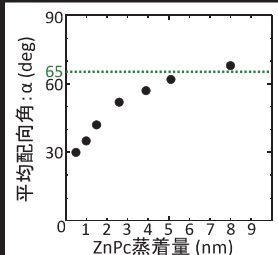
π^* 強度の入射角依存性

理論計算との比較



$I_{\pi^*} = P_i \{ 2 \sin^2(\theta) \times (1 - 1.5 \sin^2(\alpha)) \} + \sin^2(\alpha)$
[J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, (1996)]

平均分子配向角の蒸着量依存性



0.5 nm: 30 deg
8.0 nm: 68 deg
(α 型結晶性薄膜: 65 deg)

[A. K. Hassan et al., Phys. Status Solidi A 132, 91 (1992).]

Summary

13/25

- NEXAFSスペクトルの入射角依存性を調べることで、分子配向の蒸着量依存性を明らかにし、各蒸着量における平均配向角を決定した。
- 蒸着量5 nmで α 型結晶構造の単分子膜を形成する。ZnPc/STO基板界面では薄膜と同様の配向である。
- 蒸着量0.5 nmにおけるZnPc分子の配向角は 30° であり、基板上的分子数が少ない時は薄膜とは異なり、寝た配向していることが示唆された。

したがって、基板上的分子数の少ない時は、分子-基板間相互作用が優位となりZnPc分子は寝た配向をとるが、分子数の増加に伴い、分子間相互作用が支配的になり、結晶構造に近い立った配向をとると考えられる。



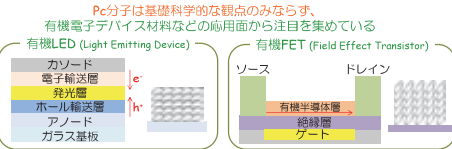
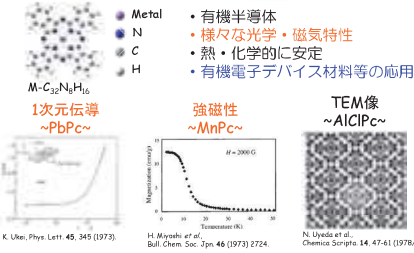
SrTiO₃(100)基板上に作製した亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向

山本 勇、宇野 哲平、今村 真幸、高橋 和敏、東 純平
佐賀大学 シンクロトン光応用研究センター
e-mail: yamamo@cc.saga-u.ac.jp

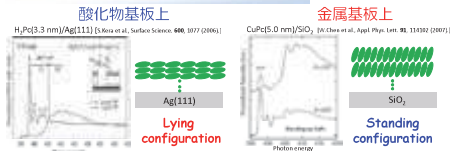


Introduction

金属-フタロシアニン (MPc: M=metal)



金属フタロシアニン分子配向の先行研究例



分子-基板間相互作用: 金属 > 酸化物

目的

分子-基板界面および薄膜の分子配向を明らかにすることを目的とし、本研究では、X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)測定を用い、SrTiO₃(100)基板上の亜鉛フタロシアニン(ZnPc)分子配向の蒸着量依存性を調べた。

Sample preparation

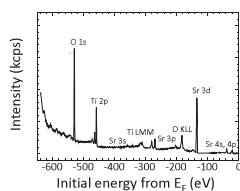
基板: Nb dopd (0.5%) SrTiO₃(100) : STO

Ne⁺スパッタ(1 kV, 15min)とアニール(573 K, 15min)を繰り返した後、最後に酸素分圧1 × 10⁻⁵ Pa 下でアニールを行うことで清浄化した

LEED 像 (E₀=70 eV)



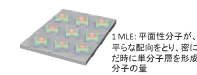
XPS スペクトル (hν=700 eV)



分子: 亜鉛フタロシアニン: ZnPc

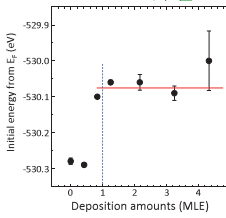
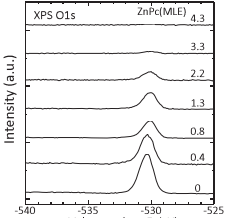
真空蒸着法を用いて製膜

- 基板温度: 室温
- 蒸着速度: ~0.1nm/min
- 単分子層当量(1 MLE=1.2 nm)はXPSより決定した。

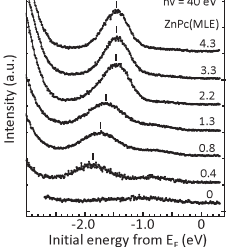


1 MLE: 平面性分子が、平滑な基板上で平面的配向をとり、密に並ぶ場合に必要となる分子の量

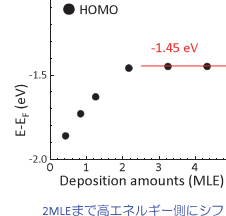
O1s 内殻スペクトル (hν = 700 eV)



UPSスペクトル



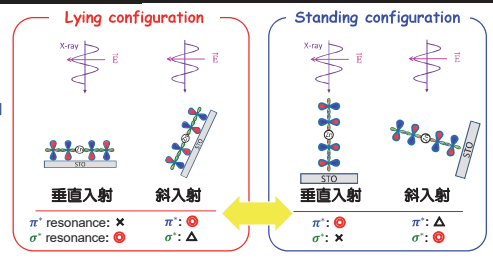
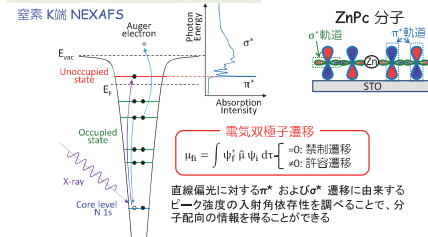
HOMO バンド



2MLEまで高エネルギー側にシフト

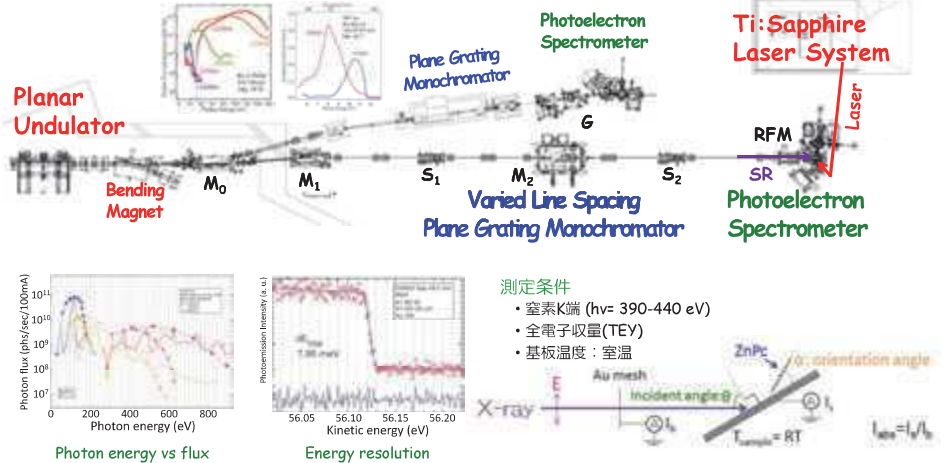
Experiments

X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)



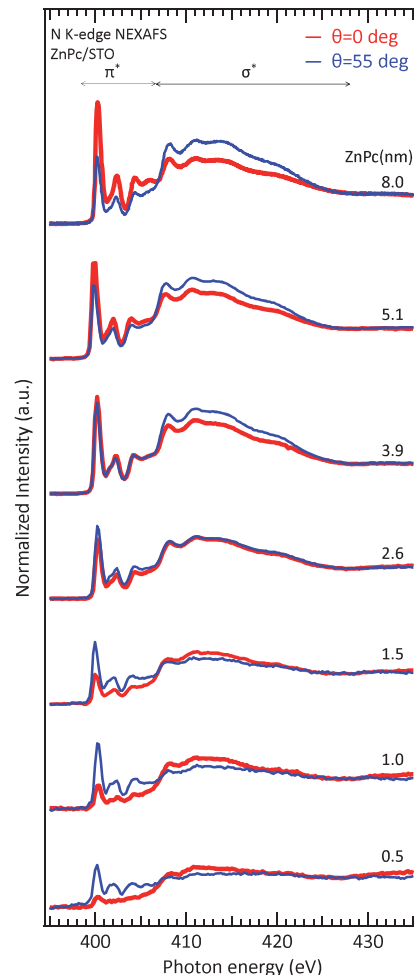
Saga University Beamline @SAGA-LS

Schematic layout of the beamline [http://www.slac.saga-u.ac.jp/en/]

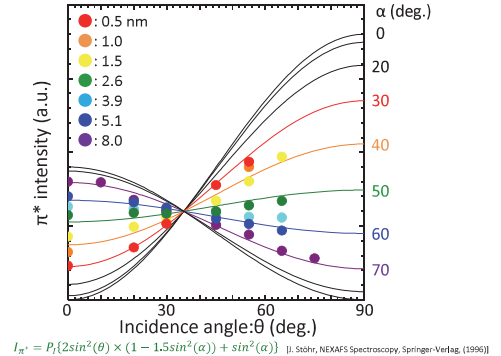


NEXAFS results: Molecular orientation

窒素K端 NEXAFS スペクトルの蒸着量依存性

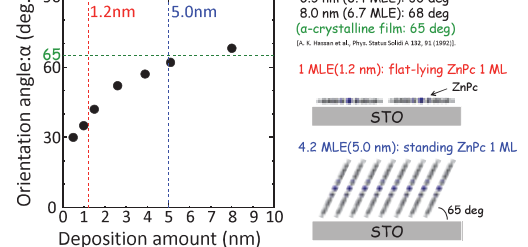


π*ピーク強度の入射角依存性



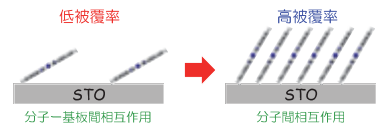
$I_{\pi^*} = P_i [2\sin^2(\theta) \times (1 - 1.5\sin^2(\alpha)) + \sin^2(\alpha)]$ [J. Stroh, NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, (1996)]

平均配向角の蒸着量依存性



Summary

• NEXAFSスペクトルの入射角依存性を調べることで、分子配向の蒸着量依存性を明らかにし、各蒸着量における平均配向角を決定した。
• ZnPc/STO基板界面では薄膜と同様に α 型の結晶構造に近い立った配向をとることがわかった。しかしながら、基板上の分子数が少ない時は、薄膜とは異なり、寝た配向していることが示唆された。したがって、分子数の少ない時は、分子-基板間相互作用が優位となりZnPc分子は寝た配向をとるが、分子数の増加に伴い、分子間相互作用が支配的になり、結晶構造に近い立った配向をとると考えられる。



九州大学硬 X 線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の概要と高度化

杉山 武晴

九州大学 シンクロトロン光利用研究センター

九州大学硬 X 線ビームライン(九大 BL)は、SAGA-LS/BL06 の偏向電磁石を光源とする 2.1-23 keV の硬 X 線を利用できるビームラインであり、X 線吸収微細構造(XAFS)および小角 X 線散乱(SAXS)をエンドステーションに備える。学内はもとより学外にも利用を開放しており、課題公募により年間 40 件程度の課題利用を実施している。XAFS では、透過法・転換電子収量法・蛍光法での測定が可能であり、ガス供給・除害設備(H_2 ・ H_2S ・ CO ・ CH_4 ・ SO_x ・ NO_x ・ O_2 ・ He ・ N_2 が利用可能)と組み合わせた in-situ 実験、He 置換チェンバーを使用した P、S の K 吸収端等の測定が可能である。SAXS では、カメラ長を 0.2-2.5 m の範囲で段階的に変更でき、検出器はイメージングプレート(R-Axis IV++)、リガク)を備える。

平成 25-29 年度に実施した文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」(代表 高原淳 教授)において、PILATUS3 300K (DECTRIS Ltd.、リガク)および 4 素子 SDD (Rayspec Ltd.、仁木工芸)、試料雰囲気 He 置換可能で多軸ステージを備える試料環境制御システム(理学相原精機)等を整備した。PILATUS3 300K は、X 線検出下限を 2 keV まで拡大するチューニングを実施し、P、S の K 吸収端を利用した ASAXS、更には GI 測定を実現している。また、革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)(高原淳 教授)により高次光除去ミラーシステム等を整備した。2-4 keV 領域の X 線(Tender X-ray)による計測の高感度化が進捗し、九大 BL の特徴となっている。

一方、新たな高度化として、XAFS と X 線イメージングを組み合わせたイメージング XAFS (2D/3D)の整備を進めている。X 線 2 次元カメラ(浜ホト)および高精度試料回転ステージ(神津精機)を整備し、CT 画像再構成による断層画像の取得を実現した。更に、CREST プロジェクト(松村晶 教授)と連携し、拡大光学系の導入および入射 X 線エネルギーの掃引から、触媒試料の断層画像内での状態解析の取り組みを進めている。また、平成 31 年度に X 線 2 次元検出器(HyPix-3000、リガク)および 2 軸回転ステージ(RA20-21、神津精機)を新たに導入し、X 線回折(XRD)実験システムの開発を進めている。薄膜・粉末 X 線回折実験の整備を進めるとともに、X 線異常散乱法による解析の実現を目指している。

報告と研究成果報告会（佐賀LS）
2019年5月20日

九州大学硬X線ビームライン (BL06/SAGA-LS)の概要と高度化



杉山 武晴
九州大学シンクロtron光利用研究センター

Takeharu Sugiyama
Research Center for Synchrotron Light Applications,
Kyushu University

シンクロtron光利用研究センターのミッションと将来構想

<MISSION> 「九州大学の世界を先導するマテリアル研究力」と「放射光分析」のフュージョンによる国際水準の教育研究の展開

放射光分析を最大限に活用した「マテリアル研究の推進とイノベーション創出」

九州大学理・工・医系全部局が関与

九州大学シンクロtron光利用研究センター

九州大学シンクロtron光利用研究センター（SAGA-LS）内の九州大学BL

SGUとの相乗効果による外国人留学生と研究者の増加を牽引する

オールジャパン放射光アライアンス

次世代放射光施設技術WG（高野圭典）
管轄部会：理研・SPring-8、SLS、SOLEIL、MAX IV
放射光プラットフォーム

国際連携

地域（九州）連携

マテリアル・放射光研究者の養成

地域・国内・国際連携

センターの将来構想

- ① 九州大学の強みの一つである「世界を先導するマテリアル研究」のさらなる進展を支えるとともに、ソフト（人材、実績）とハード（最先端研究設備）を結集してマテリアル研究における世界最高の教育研究を推進する。
- ② マテリアル研究における基礎研究（イノベーション）を支えイノベーションを継続的に創出し社会へ還元するとともに、国際社会での競争力を飛躍的に高め大学の機能強化に資する。
- ③ SAGA-LS・SPRING-8を始めとするオールジャパン放射光アライアンスをバックボーンとし、地域・国内・国際共同教育研究を推進し、マテリアルイノベーション、グローバル人材養成の世界的中核拠点へと展開する。

センター体制

センター長 教授 副島 雄児（基幹教育院）
副センター長 教授 永長 久寛（総合理工学研究院）
教授 徳永 信（理学研究院）

(H30) 計 27名

環境マテリアル研究部門

教授 永長 久寛（総合理工学研究院）
教授 石原 達己（工学研究院）
教授 戸田 裕之（工学研究院）
准教授 谷口 育雄（I²CNER）

エネルギーマテリアル研究部門

教授 浅野 種正（システム情報科学研究院）
教授 松村 晶（工学研究院）
教授 柿本 浩一（応用力学研究所）
教授 岡田 重人（先端物質化学研究所）
教授 大瀧 倫卓（総合理工学研究院）

ソフト・バイオマテリアル研究部門

教授 高原 淳（先端物質化学研究所）
教授 神田 大輔（生体防御医学研究所）
教授 龍上 隆智（基幹教育院）
准教授 高橋 良彰（先端物質化学研究所）
准教授 小椎尾 謙（先端物質化学研究所）

基盤研究部門

教授 副島 雄児（基幹教育院）
教授 原田 明（総合理工学研究院）
教授 徳永 信（理学研究院）
准教授 村山 美乃（理学研究院）
准教授 吉武 剛（総合理工学研究院）
准教授 西堀 麻衣子（総合理工学研究院）

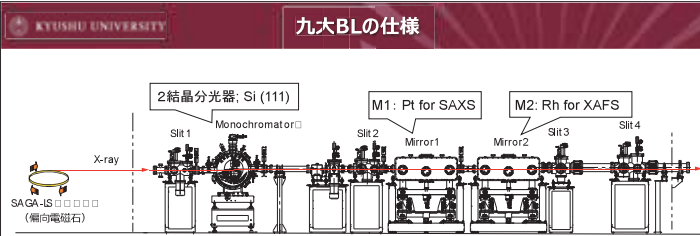
技術開発研究部門

教授 原 一広（工学研究院）
客員教授 岡島 敏浩（佐賀LS）
准教授 岡部 弘高（工学研究院）
准教授 杉山 武晴（工学研究院）
助教 吉岡 聰（工学研究院）
助教 石岡 寿雄（総合理工学研究院）

スタッフ

事務補佐員 久保 奈央

九大BLの仕様



2結晶分光器: Si (111)

M1: Pt for SAXS

M2: Rh for XAFS

SAGA-LS (偏向電磁石)

Slit 1 Monochromator Slit 2 Mirror1 Mirror2 Slit 3 Slit 4

X-ray

エネルギー範囲: 2.1-23 keV
光源: 偏向電磁石
臨界エネルギー: 1.9 keV
水平取込角: 5 mrad
分光器: Si(111)二結晶分光器
10⁻³~10⁻⁴程度
分光能ΔE/E: Bent-cylindrical 型
ミラー: RhまたはPtコート
光子数: 10¹⁰ photons/s @300mA, 6.5 keV (M1)

XAFS実験台

SAXS実験台

実験ハッチ

Shutter Slit 1 Sample Slit 2 IP

光源: 偏向電磁石, XAFSとSAXSの測定系を整備

九大BLのエンドステーション（実験ハッチ内）

XAFS



検出方式: 透過法
転換電子収量法
蛍光法 (Lytle, 単素子SDD)

掃引方式: Step & Quick

その他: 軽元素チェンバー (転換, 蛍光)
ガス供給・除害設備
in-situ高温セル

SAXS



検出器: Imaging Plate
(Rigaku R-Axis IV++)
X-ray CMOS Flat Panel Sensor
(Hamamatsu Photonics)

カメラ長: 200-2500 mm

九大BLの利用

年間スケジュール

4月	第I期	学内・学外 ユーザー
5月		
6月		
7月	第II期	
8月		
9月		
10月		
11月	第III期	
12月		
1月		
2月		
3月		

1. 利用期間
令和元年度第II期（令和元年8月中旬から12月末）
利用日はSAGA-LSのスケジュールに従います。

2. 応募受付
令和元年6月下旬

3. 利用区分と利用料

利用区分	利用料
公共等利用	大学および公共研究機関のうち、利用情報の開示が前提となる利用区分。 45,000円/日
産学官連携利用	所属機関を問わず、利用情報の開示を前提としない利用区分。 230,000円/日

* 利用の最小単位は1日間。その他の利用については要相談。

4. 利用可能な実験装置
XAFS (X線吸収微細構造)、SAXS (小角X線散乱)、
又は、その他 (CT、XRD)。

【お問い合わせ】
九州大学シンクロtron光利用研究センター事務局
〒810-8005 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL/FAX: 092-583-7643
ryou@resla.kyushu-u.ac.jp【利用相談、装置に関する問い合わせ】
office@resla.kyushu-u.ac.jp【センター全般に関する問い合わせ】



九大BLの特徴・優位性を活かした主な研究成果

- 水素貯蔵封止材開発→インフラコスト低減
西村伸(HYDROGENIUS)
- 燃料電池触媒の開発
S. Lyth(I²CNER-Q-PIT、ENERGY2050)
- 日本酒の劣化臭(老香:ひねか)の選択的除去
徳永信・村山美乃(理学)
- 超伝導膜解析、水素吸蔵合金解析
松村晶・吉岡聡(工学)
- 福島県の土壌再生
大橋弘範(基幹教育(現・福島大))
- 有機薄膜太陽電池の高性能化
高原淳・平井智康・楢垣勇次(先端研)

水素貯蔵状態における過酸化水素構造アクリロリブタンジエングムの構造解析

担持金ナノ粒子で硫黄化合物のみを吸着

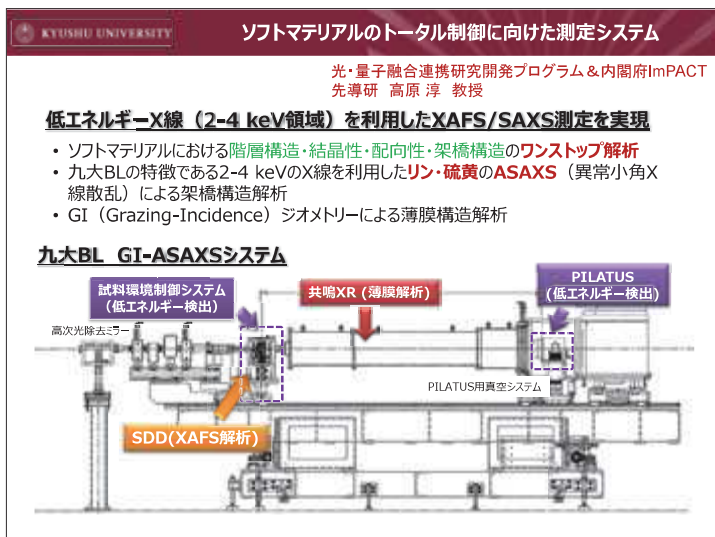
西日本新聞2015年3月30日1面

最終処分を念頭に臨んだ放射性セシウムの効率的な不溶化

Cs-Lの解析に九大BLは最適

塩化鉄微粒子は触媒として機能することを見出した

Press Release
「世界初!3-ヘキシルデカフェンと塩化鉄微粒子の酸化重合反応機構を解明 有機半導体高分子の低コスト創製」



九大シンクロセンター(九大BL)の今後の展開

<MISSION> 「九州大学の世界を先導するマテリアル研究力」と「放射光分析」のフュージョンによる国際水準の教育研究の展開

九州大学

エネルギー研究教育機構を核とする学際融合

融合

九大BL

XAFS: 原子・分子レベルでの局所構造解析
SAXS: 分子集合体レベルでの構造解析
XCT (整備中): 集合構造の可視化(2D/3D)
XRD (整備中): 結晶構造解析

Tender X-rayを中心とした多元解析 開発研究拠点

研究・開発

オールジャパン放射光アライアンス

次世代放射光施設後継WG (高原主査)
戦略的に展開された分散型の次世代放射光プラットフォーム

Tender X-rayを中心とした最先端計測、同時・同期計測、多元解析開発の協同

連携

SAGA-LS

東北次世代SOR

九州大学電子顕微鏡群 (筑紫地区)
世界最小型の電子顕微鏡による原子像、元素分析の可視化系 構築(法)による3次元構造解析、イメージング(LM)技術の活用



九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の概要と高度化

杉山 武晴 (九州大学シンクロトロン光利用研究センター)

概要

九州大学ビームライン(九大BL)は、X線吸収微細構造(XAFS)及び小角X線散乱(SAXS)をエンドステーションに備え、学内・外に利用を開放している共同利用設備である。九州大学シンクロトロン光利用研究センターが九大BLを所管しており、概算要求による機能強化経費(機能強化経費促進分)戦略③(イノベーション創出と牽引)において「ゼロエネルギー社会への変革を先導する放射光連携グリーンマテリアル教育研究」(平成28-33年度、代表 副島 雄児)を獲得し、九大BLの維持・高度化、専任人員の雇用、及び利用研究を推進している。また、九大BLの利用料収入により、運営費の自己立化を進めている。平成25-29年度においては、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」(代表 高原 淳 教授)を実施した。

九州大学は、平成28年10月にエネルギー研究教育機構を創設し、学内の理工系部局に加えて当該センターも参画する組織として、学際融合、そしてエネルギー研究教育におけるワンストップ・ソリューションの創出を目指している。本機構の活動の一環として、九州大学エネルギーウィークを毎年開催している。エネルギーウィーク2017では、シンクロトロン光シンポジウム(平成29年2月2日)としてSAGA-LSにて開催し、浦項科学技術大学(韓国)のMoonhor Ree教授による記念講演をはじめ、九大及び各機関からの研究紹介、九大BL及び各ビームラインの見学会を行った。また、エネルギーウィーク2018では、九州大学超顕微解析研究センターとのジョイントシンポジウム(平成30年2月1日)として稲盛財団記念館(九大伊都キャンパス)にて開催し、上海科技大学の寺崎治教授の特別講演をはじめ、中川敦史教授(大阪大学)、北川宏教授(京都大学)による講演、また、ユーザーによる講演・ポスター発表を行い、シンクロトロン光と電子顕微鏡の最先端研究利用に関する議論を行った。エネルギーウィーク2019では、九州大学グリーンテクノロジー研究教育センターとのジョイントシンポジウム(平成31年2月1日)として本学筑紫キャンパスにて開催した。

平成29年度からは、九州大学超顕微解析研究センターが参画する文部科学省「超顕微科学研究拠点事業」(代表 大阪大学超高压電子顕微鏡センター、平成27-33年度)と連携し、超高压電子顕微鏡法を軸に放射光プローブ分析法も含めて電顕法単独を超越した極微細構造解析による超顕微科学を推進する連携ネットワーク体制の形成を推進している。



エネルギーウィーク2017シンポジウムでの参加者集合写真



エネルギーウィーク2018ジョイントシンポジウムでの集合写真



エネルギーウィーク2019シンポジウムでの集合写真

九州大学の強みを結集した「エネルギー研究教育機構」に参画

九州大学アクションプラン(平成27年度版)に定める「エネルギー研究教育機構」の推進に参画し、学内・外に利用を開放している共同利用設備である。九州大学シンクロトロン光利用研究センターが九大BLを所管しており、概算要求による機能強化経費(機能強化経費促進分)戦略③(イノベーション創出と牽引)において「ゼロエネルギー社会への変革を先導する放射光連携グリーンマテリアル教育研究」(平成28-33年度、代表 副島 雄児)を獲得し、九大BLの維持・高度化、専任人員の雇用、及び利用研究を推進している。また、九大BLの利用料収入により、運営費の自己立化を進めている。平成25-29年度においては、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」(代表 高原 淳 教授)を実施した。

機構の体制構築・強化	学際性・国際性を促進
- 総合科学センター内にある先進的な研究設備・本機構を併設し、機能強化・4分野連携 - 文部科学省超顕微科学研究拠点事業(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 文部科学省超顕微科学研究拠点事業(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 文部科学省超顕微科学研究拠点事業(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 文部科学省超顕微科学研究拠点事業(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携	- 国際共同利用施設としての機能強化(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 国際共同利用施設としての機能強化(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 国際共同利用施設としての機能強化(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 国際共同利用施設としての機能強化(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携 - 国際共同利用施設としての機能強化(代表: 大阪大学超高压電子顕微鏡センター)との連携



超顕微科学研究拠点事業



九大BLの仕様

光学系側面図



スペック

光源	偏向電磁石 臨界エネルギー: 1.9 keV 水平取り込み角度: 5 mrad	分光器	Si(111)二結晶分光器
エネルギー	2.1 ~ 23 keV	集光ミラー	第一ミラー: Ptコート 第二ミラー: Rhコート
光子数	2×10^{10} photons/s (300 mA, 6.5 keV (M1集光))		



X線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)

XAFSは、触媒反応やレアメタル等の研究において、元素の価数や近接原子間距離の解析により、結晶構造や反応原理の究明等に利用されている。

測定モードおよび検出器

- 透過法: イオンチャンバー
- 転写電子法: 転写電子収集検出器
- 蛍光法: シンチレータ検出器、単素SDD
- エネルギー掃引方式: Step scan, Quick scan
- 試料セル: 高温セル、軽元素用Heガスチャンバー
- 設備: ガス供給装置設備、Q-MASS、低温チャンバー(-25~150°C)

透過法	蛍光法	転写電子収集法
検出器	Si(111)二結晶分光器	Si(111)二結晶分光器
エネルギー	2.1 ~ 23 keV	2.1 ~ 23 keV
光子数	2×10^{10} photons/s	2×10^{10} photons/s

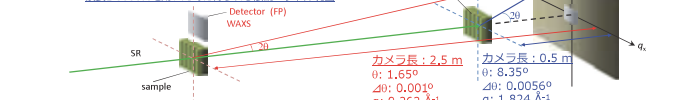


小角X線散乱(SAXS: Small Angle X-ray Scattering)

SAXSは、散乱角が数度以下の散乱X線を用いてnmオーダーの構造を解析する手法である。主に、微細な粒子サイズの測定、粒度分布、配向性を明らかにするために利用されている。また、CMOSフラットパネルを利用することで、SAXS・WAXS同時測定を可能にしている。

X線検出器

- 検出器: イメージングプレート(Rigaku R-Axis IV+, IP), CMOSフラットパネル(Hamamatsu Photonics, FP)
- カメラ長(L): 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 m



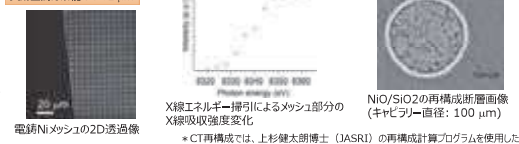
BL高度化

シンクロトロンX線を利用した微小領域のイメージング(2D/3D)及びXAFS解析の整備

【(九大・工)吉岡 聡 助教・松村 晶 教授との共同】

大型プロジェクト研究の下、2次元カメラ(C13440-20CU、浜ホト)と拡大光学系を組み合わせた微小領域X線イメージングシステムの構築を進めている。カメラは、ピクセルサイズ: 6.5 µm、ピクセル数: 2048(H)×2048(V)、読み出し速度は最大30 fps (USB接続)である。シンチレータにLuAG結晶(1mm厚)を採用し、10倍拡大対物レンズを組み合わせ、X線透過像撮影に加工して、高解像度転写検出器(特許取得済)と組み合わせた連携撮影システムを構築した。一連の透過像データからCT画像再構成による断面画像の取得を実現した。

電顕Niメッシュの透過像から、実効倍率12.5倍、実効空間分解能0.52 µmを確認した。X線エネルギー5 keVに組み合わせたXAFS解析を実現するとともに、キセノールの粉末試料の計測への展開を進めている。



利用概況

1. 利用期間 (SAGA-LSの稼働日に準ずる)

第Ⅰ期: 4-7月、第Ⅱ期: 8-12月、第Ⅲ期: 1-3月

2. 利用区分と利用料

利用区分	利用料
公共利用等	大学および共同研究機関のうち、利用(価格)の明示が前提となる利用区分。
一般利用	上記以外の利用区分。

※申請された利用課題について技術審査・課題審査を行い採否を決定

3. 利用可能な実験装置

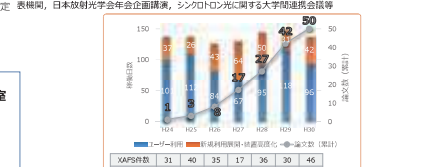
XAFS (X線吸収分光) & SAXS (小角X線散乱)

【お問い合わせ】
九州大学シンクロトロン光利用研究センター事務室
〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL/FAX: 092-583-7643
Email: riyuu@rcsl.kyushu-u.ac.jp
ホームページ: www.rcsl.kyushu-u.ac.jp/

論文・学会・受賞等
査読付学術論文50稿、記事・報道等15稿
招待・依頼講演22件、学会口頭発表114件、学会ポスター発表125件
アメリカ物理学会(AP)・ACS Fluoropolymer 2014 3M Award・日本化学会(高橋淳)、九州分析化学会(原田博)、第17回XAFS討論会優秀発表賞(山崎昌)、浅田一(大橋弘毅)、X線分析討論会 学生賞(山崎昌)、九州分析化学会優秀発表賞(山崎昌)

教育関連
修士論文研究5件、修士論文研究38件、卒業論文研究19件
内閣府・最先端技術開発推進プログラム(InPACT)、文部科学・光・量子融合連携研究開発プログラム、特許、民間企業共同研究、特許等

講演会・連携・社会活動等
九州大学エネルギーウィーク2017-2018-2019、ソフトマテリアル量子ビーム連携シンポジウム、「日本の科学」工場の未来を学ぶ(長崎)、全福岡県立大学研究推進委員会(長崎)、クローマリアネットワーク、佐賀一院と共同事業・総務学会共同研究発表(佐賀)・結晶模型の展示・工作(佐賀)、Spring-8ユーザー団体(SPRUC)代表機関、日本放射光学会年会企画講演、シンクロトロン光に関する大学間連携会議等



文部科学省科学技術試験研究委託事業 H25-29 光・量子融合連携研究開発プログラム



量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーションの参画研究機関

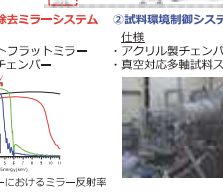
平成25-29年度において光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」(代表 高原 淳 教授)を実施した。九州大学、東京大学、北九州市立大学の4大学、及びFSBL(Spring-8/BL03XU)、J-Parcと連携しながら、環境に優しいソフトマテリアルの合成触媒の開発および階層構造の解明を推進した。

プロジェクトにより整備した主な機器

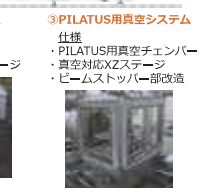
- 高速2次元X線検出器: PILATUS3 300K (Dectris)
- 4素子SDD: (UK SGX Sensors)
- 高速波高分析器: Mercury-4 (XIA)
- グローブボックス: UN-800L (UNICO)
- 16CHカウンタ: CT16-01E (ツジ電子)
- 信号処理回路(FPGA): NEMBox NDL8 T (WIENER)
- 共鳴X線反射率測定システム



九大BL 低エネルギー測定システム



4 PILATUS真空対応改造



4 PILATUS真空対応改造



担持金ナノ粒子の調製と日本酒の劣化臭吸着剤への応用

村 山 美 乃

九州大学大学院理学研究院化学部門

【研究背景】

日本酒を室温で数週間から数ヶ月間保存すると、含硫黄アミノ酸から 1,3-ジメチルトリスルファン(DMTS)が生成することがある。DMTS は閾値の低い悪臭で、この劣化臭が品質低下の一因として課題になっている。また、現在使われている DMTS 脱臭剤の活性炭には香りの選択性がなく、すべて吸着されて香りが薄まるという商品価値の低下も課題となっている。我々は、触媒として知られている担持金ナノ粒子を食品の香り制御へ応用し、日本酒から劣化臭だけを除去する技術を宇部興産(株)、(独)酒類総合研究所と共同で開発してきた。表面が低極性な活性炭とは異なり、高極性なシリカ上に金ナノ粒子を固定化するとエステル類(吟醸香)は吸着されず、金表面に DMTS のみが吸着される¹。このシリカ担持金ナノ粒子による DMTS の吸着能(速度と吸着量)は、ナノ粒子表面の露出金原子数に比例するため、できるだけ小さい粒子径の金ナノ粒子を調製することが必要であることも明らかとなった¹。そこで我々は、水溶性かつ塩化物イオンを含まない金アミノ酸錯体を新たに合成し、これを前駆体とすることで粒子径の小さい金ナノ粒子をシリカ上に担持させることに成功した²。本研究では、種々のアミノ酸を配位子とした金アミノ酸錯体の Au L_{III}-edge XAFS を SAGA-LS の九州大学ビームライン(BL06)にて測定し、錯体の構造、分解特性と粒子径との相関を調べた。

【結果と考察】

アミノ酸として β -アラニン(β -ala)、トリプトファン(Trp)、ヒスチジン(His)を用いて合成した金錯体(Au- β -ala, Au-Trp, Au-His)の XANES スペクトルを比較した。それぞれのスペクトルで、ホワイトライン強度に特徴的な違いが観測された。Au- β -ala のスペクトルは、標準試料として測定した Au₂O₃ のスペクトルとよく似ており、Au₂O₃ と類似構造の 3 価 Au を中心とする平面 4 配位構造であった。Au-Trp と Au-His のスペクトルは、Au₂O₃ よりもホワイトライン強度が弱く、また Au foil より強いことから、金の平均酸化数は 0 価と 3 価の間であると推察された。

含浸法によりシリカ上に担持された金ナノ粒子の粒子径は、それぞれ Au- β -ala では 2.6 nm, Au-Trp では 3.4 nm, Au-His では 4.0 nm となった。これらのなかで、Au-His は還元温度が最も高く、熱分解特性が金粒子径に影響しているものと考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Murayama, Y. Yamamoto, M. Tone, T. Hasegawa, M. Kimura, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, M. Tokunaga, *Sci. Rep.* **8**, 16064 (2018).
- [2] H. Murayama, T. Hasegawa, Y. Yamamoto, M. Tone, M. Kimura, T. Ishida, T. Honma, M. Okumura, A. Isogai, T. Fujii, M. Tokunaga, *J. Catal.* **353**, 74 (2017).

担持金ナノ粒子の調製と 日本酒の劣化臭吸着剤への応用

第13回
九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

20/05/2019

(九州シンクロトン光研究センター)

村山 美乃
(九州大学 理学研究院 化学部門)

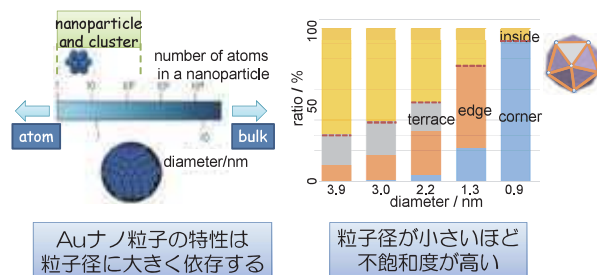
2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

1

担持Auナノ粒子触媒

金ナノ粒子は優れた吸着・触媒作用を示す



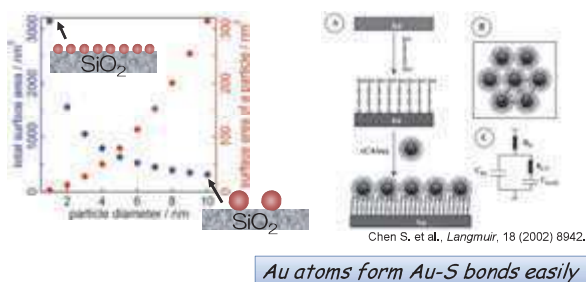
2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

2

担持Auナノ粒子触媒

金ナノ粒子は優れた吸着・触媒作用を示す

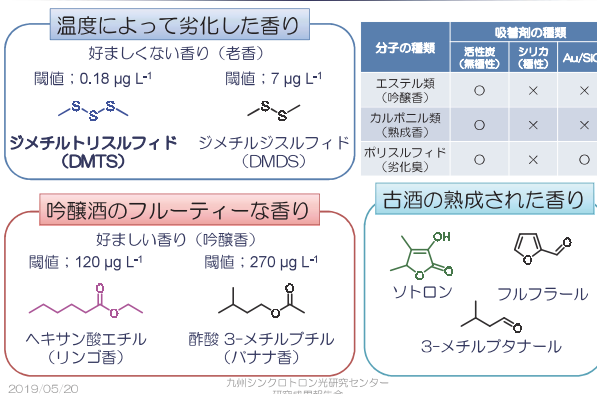


2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

3

日本酒に含まれる香り成分

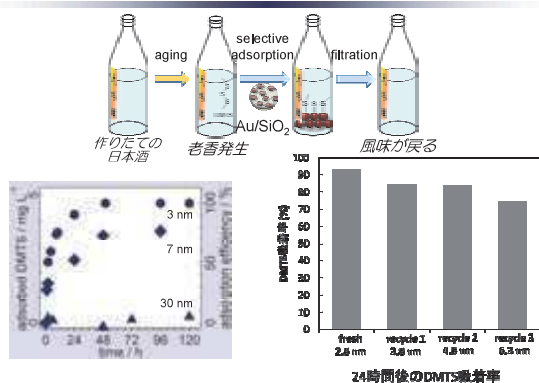


2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

4

Au/SiO₂によるDMTSの選択的除去



2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

5

担持Auナノ粒子触媒

金ナノ粒子は優れた吸着・触媒作用を示す

微小な金ナノ粒子の担持法には制限がある

➢ 析出沈殿法: 担体が限定される
(× シリカ, 活性炭 など)



➢ 含浸法: 粒子径が大きい
(HAuCl₄など塩化物イオンを含む前駆体では凝集が促進)

M. Okumura et al., Mol. Phys., 112, 365 (2014)

H. Sakurai et al., Appl. Catal. A, 462, 236 (2013)

2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

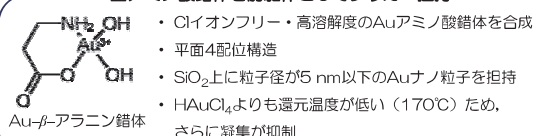
6

担持Auナノ粒子触媒の調製法開発

含浸法でシリカや活性炭上に
粒子径の小さいAuナノ粒子を固定化

Clイオンフリーで溶解性が高い前駆体による含浸法の開発

金アミノ酸錯体を前駆体としてシリカへ担持

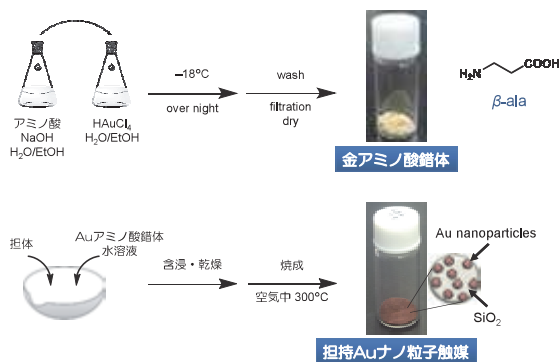


2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

7

金アミノ酸錯体と担持Auナノ粒子の調製



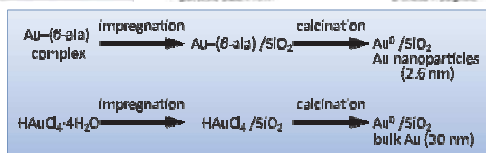
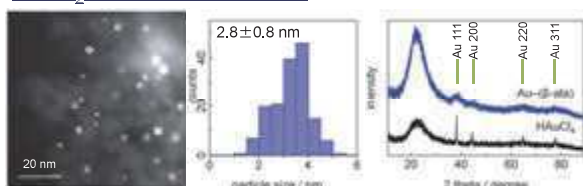
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

8

シリカ担持Auナノ粒子の粒子径

Au/SiO₂ prepared by (Au-(β-ala))

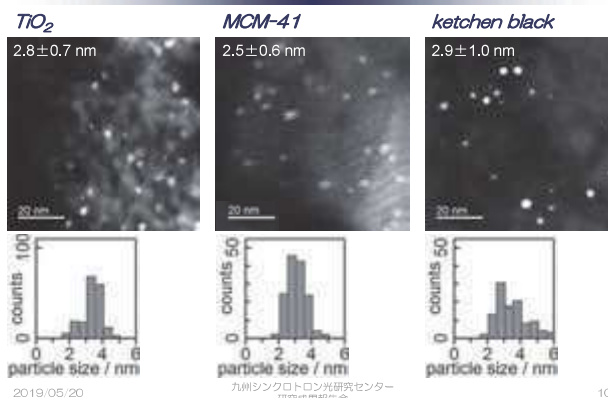


2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

9

含浸法で調製した担持Auナノ粒子の粒子径



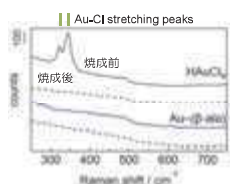
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

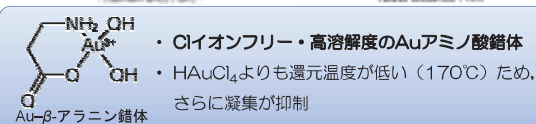
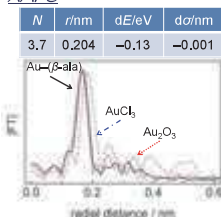
10

Au-(β-ala)のキャラクタリゼーション

Raman



XAFS



2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

11

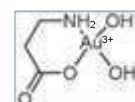
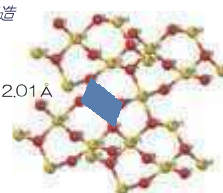
Au-(β-ala)のキャラクタリゼーション

XAFSデータのCF解析

sample	number	distance / Å	dE / eV	σ / Å
Au-β-ala	3.7	2.04	-0.13	0.05

Au₂O₃の構造

Au-O
4配位, 2.01 Å



平面4配位・Au³⁺

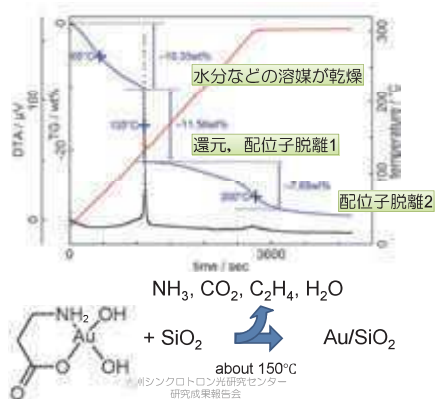
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

12

Au-(β-ala)のキャラクタリゼーション

ITG DTA



2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

13

従来のDMTS除去方法

- ◆ 低温貯蔵 発生抑制 効果が高い
高コスト
- ◆ 溶存酸素除去 発生抑制 効果が高い
高コスト
- ◆ 活性炭処理 吸着除去 選択性なし
低コスト

29年もの熟成古酒の吸着剤処理



貴金属ナノ粒子と硫黄化合物の親和性の高さを
利用した選択的吸着剤

2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

14

大スケールの官能試験



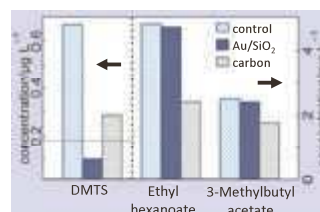
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

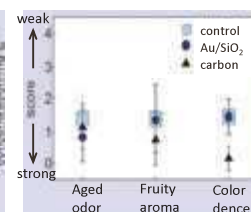
15

Au/SiO₂によるDMTSの選択的除去

機器分析



官能評価



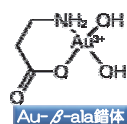
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

16

まとめ

- ◆ Clイオンフリー・高溶解度の前駆体として
Au-アミノ酸錯体を合成した
- ◆ Au-アミノ酸錯体を前駆体とした含浸法により
SiO₂上へ粒子径5 nm以下のAuナノ粒子を担持できた
- ◆ Au/SiO₂を日本酒中の硫黄臭選択的除去用吸着剤に応用した



2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

17

謝辞



2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

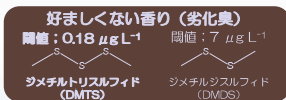
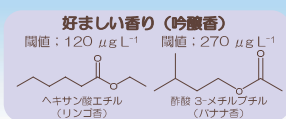
18

金アミノ酸錯体を用いた担持金ナノ粒子の調製と 日本酒の劣化臭吸着剤への応用

村山美乃・徳永信・杉山武晴（九州大学）

研究背景と目的

日本酒の香り成分



室温以上で保存中に含硫黄アミノ酸の
化学反応によりポリスルフィドが生成

日本酒貯蔵中における劣化の一因

DMTSの除去法

従来法と課題

- ◆ 低温貯蔵 発生抑制
- ◆ 溶存酸素除去 効果が高い
高コスト
- ◆ 活性炭処理 吸着除去 選択性なし
低コスト

DMTSの選択的吸着剤の開発

貴金属ナノ粒子と硫黄化合物の
親和性の高さを利用した吸着剤

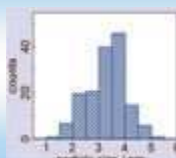
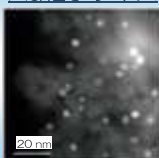
高極性のシリカ上へ金ナノ粒子を担持

- ◆ 金Cl前駆体：粒子径が大きい
- ◆ 析出沈殿法：担体が限定される

Clイオンフリーで溶解性が高い
前駆体による含浸法

結果と考察

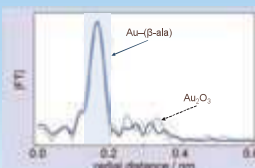
Au粒子サイズ



Auナノ粒子の粒子径

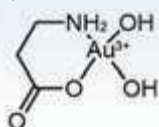
Au-(β -ala) : 2.8 ± 0.8 nm
 HAuCl₄ : 30 nm (XRD)

Au-(β -ala)錯体の構造解析



sample	N	r / nm	dE / eV	dσ / nm
Au-(β -ala)	3.7 ±0.7	0.204 ±0.001	-0.13 ±3.0	-0.001 ±0.003
Au ₂ O ₃	4	0.201	0	0

N : coordination number,
r : coordination distance,
dE : energy difference in the absorption threshold between the model compound
(Au₂O₃) and the Au-(β -ala)
dσ : difference of Debye-Waller factor between the model compound (Au₂O₃)
and the Au-(β -ala).



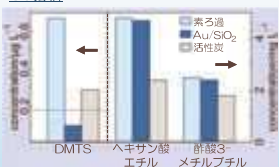
- ◆ XAFS
3 価 Au
正方平面構造

- ◆ Raman
Au-Cl結合がない

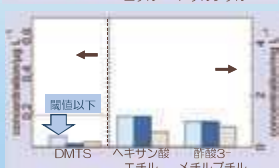
- ◆ TG-DTA
Au: β -ala= 1:1

日本酒への応用

GC分析

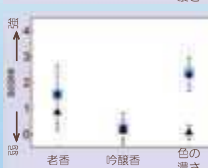
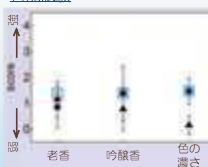


大吟醸酒
 老香（DMTS）,
 吟醸香ともに強い
 ⇒ Au/SiO₂の効果が大きい



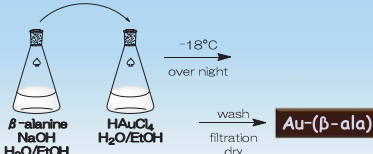
純米酒
 老香（DMTS）,
 吟醸香ともに弱い
 ⇒ Au/SiO₂の効果小さい

官能試験

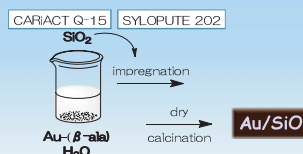


実験方法

Au-(β -ala)錯体の合成



シリカ担持Auナノ粒子調製

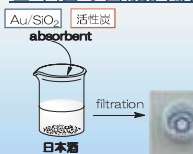


Characterization

- ◆ Au L_{III}-edge XAFS
BL06 at SAGA-LS with Si(111) double crystal
BL14B2 at Spring8 with Si(311) double crystal
- ◆ TEM (JEM-ARM200F, JEOL)
- ◆ XRD ◆ TG-DTA
Air flow, 5°C/min

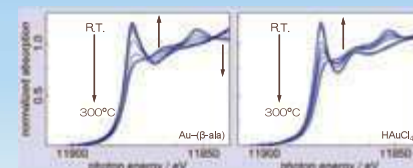
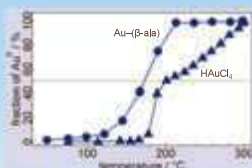


日本酒の官能試験



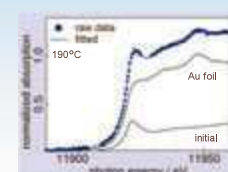
- ◆ 日本酒 5Lに
Au/SiO₂ : 12.5 g, 活性炭 : 5g
一晩静置後、フィルター過
- ◆ 大吟醸（ブレンド）、純米（ブレンド）
40°Cで46日間貯蔵

Au-(β -ala)錯体の分解・還元温度

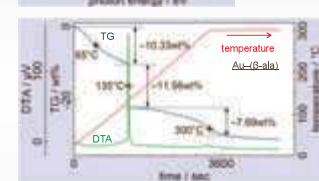
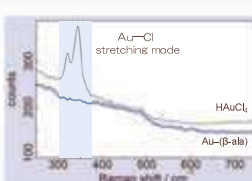


還元温度 (Au⁰ = 50%)

Au-(β -ala)/SiO₂ : 170°C
 HAuCl₄/SiO₂ : 200°C



Au³⁺ → Au⁰
 pattern fitting
 Au³⁺/Au⁰=22/78



Au/ β -ala
 ≈ 1/1

日本酒の成分分析

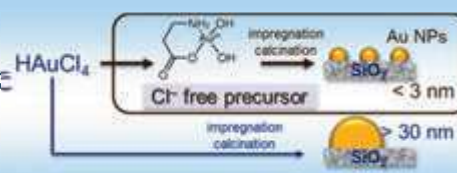
sample	アルコール/%	日本酒度	酸度	アミノ酸度	グルコース/%
大吟醸					
Au/SiO ₂	16.1	0.7	1.1	1.0	2.4
素ろ過	16.2	0.7	1.1	0.9	2.4
純米					
Au/SiO ₂	14.5	3.5	1.1	1.2	1.1
素ろ過	14.7	3.4	1.1	1.2	1.1

(独) 酒類総合研究所 磯谷敦子先生による分析結果

Au/SiO₂ 吸着剤によって日本酒成分は変化しない

まとめ

- ◆ シリカ上に粒子径が3 nm以下のAuナノ粒子を担持した
- ◆ Clイオンフリー・高溶解性のAuアミノ酸錯体を前駆体とするとAu原子の凝集を抑制できた
- ◆ Au-(β -ala)錯体は分解・還元温度が低い
- ◆ シリカ担持金ナノ粒子は日本酒中のDMTSのみを選択的に除去した



XAFS 測定による金属クラスター担持 LDH ナノシートの 活性向上メカニズムの解明

北野 翔、山内美穂

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

酸素発生反応（OER）は再生可能エネルギーを水素エネルギーとして貯蓄するプロセスにおいて、鍵を握る反応の一つである。しかし、OER の開始には大きな過電圧の印加が必要となるため、低い過電圧で反応を進行させる高活性な触媒の開発が求められている。層状複水酸化物（LDH）は、2 価と 3 価の金属イオンで構成される金属水酸化物ナノシートと、ナノシート間に挿入されるアニオンおよび水分子によって構成される層状化合物である。近年、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} を含む LDH から剥離したナノシート（LDH-ns）が OER に高い活性を示すことが報告された。本研究では、LDH-ns に金属クラスター（Ir, Pt, Au）を担持し、OER のための高活性な電極触媒の合成を試みた。STEM 観察および AFM 測定より、単層に剥離された LDH-ns 上に平均粒径 1-2 nm 程度の金属クラスターが高分散に担持されていることを確認した。1 M KOH 水溶液中で OER を行ったところ、金属クラスター担持ナノシートはナノシートのみと比較して 80 mV 低い過電圧を示した。XAFS 測定から、Au と Pt は 0 価の金属クラスター、Ir は 4 価の酸化物クラスターとして担持されていることがわかった。さらに、ナノシートとクラスター間で電荷移動が生じ、活性点であるナノシートの Fe^{3+} の電子状態が変化したため活性が向上したことが明らかとなった。

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research

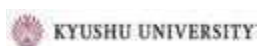


XAFS測定による金属クラスター担持LDHナノシートの活性向上メカニズムの解明

Clarification of mechanism of activity enhancement for oxygen evolution reaction on the metal cluster-loaded layered double hydroxide nanosheets

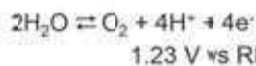
○北野翔, 山内美穂

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所



Electrocatalysts for oxygen evolution reaction Layered Double Hydroxide

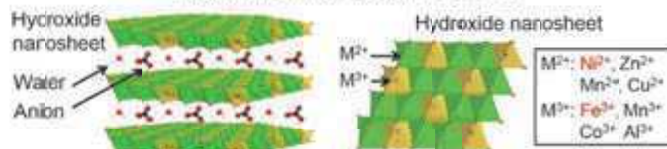
Oxygen Evolution Reaction (OER)



- ◆ Slow kinetics
- ◆ 4-electron transfer step
- ◆ High overpotential

Development of **highly active catalysts** is indispensable.

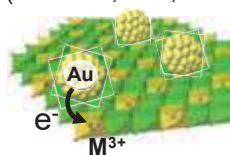
Layered Double hydroxide: LDH



LDH nanosheets show high activities for OER.

Objectives

Au/NiM-LDH nanosheet
(M = Mn³⁺, Fe³⁺, Co³⁺)



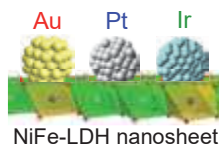
Other metal clusters?

- Charge transfer
- Catalytic performances
- Ensemble effects

Further activity enhancement

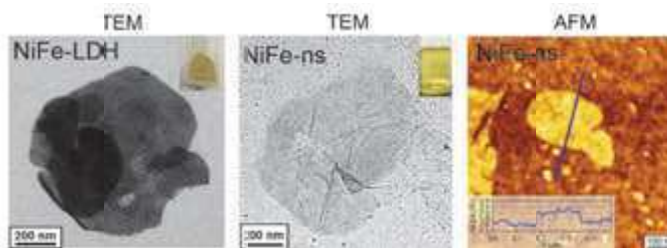
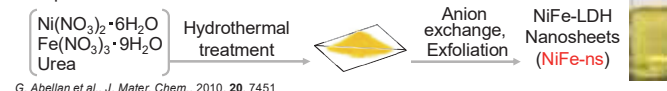
This study

- ◆ Investigation of effects of clusters on catalytic activities of NiFe-LDH nanosheets for OER
- ◆ Development of highly active M/NiFe-LDH nanosheet electrocatalysts for OER



Synthesis of LDH nanosheets

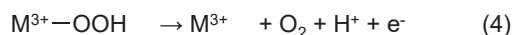
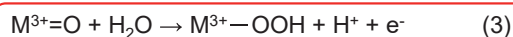
- ◆ Preparation of LDH nanosheets



Monolayer NiFe-LDH nanosheets were successfully prepared.

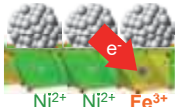
Catalytic properties of M/NiFe-ns

Reaction steps for OER



M³⁺⁼O bonding energy Strong : Rate-determining step (3)
Weak : Rate-determining step (2)

Excess amount



NiFe-LDH: Strong bonding energy : (3)

Decrease of bonding energy
→ Decrease in OER activity

Activity enhancement by control of oxidative states of Fe³⁺

Summary

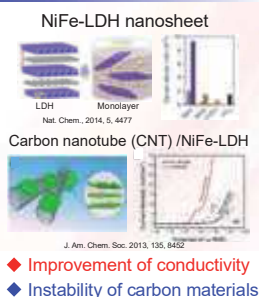
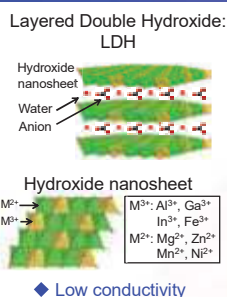
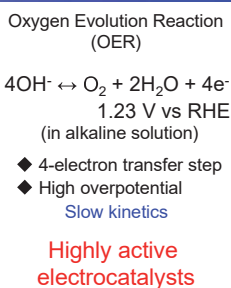
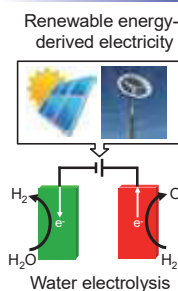
- ◆ Loading of Au, Pt and IrO₂ clusters enhanced the catalytic activities of NiFe-LDH-ns.
- ◆ The activities of NiFe-ns depended on the oxidative states of Fe³⁺ active site regardless of clusters.
- ◆ The IrO₂ clusters also works as OER catalyst and IrO₂/NiFe-ns showed higher activities than those of Au, Pt/NiFe-ns in the more positive potential.

We clarified effects of loading of clusters on catalytic activities of NiFe-ns and achieved to synthesis highly active IrO₂/NiFe-ns through dual enhancement.

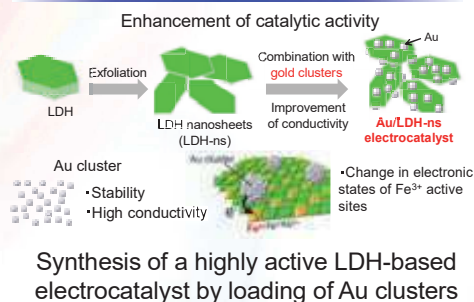
XAFS測定による金属クラスター担持LDHナノシートの 活性向上メカニズムの解明

○北野 翔、山内美穂 (カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

Introduction

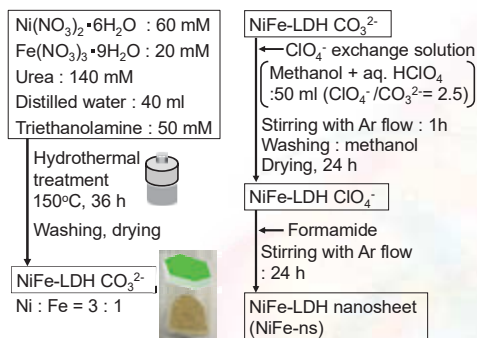


Objective



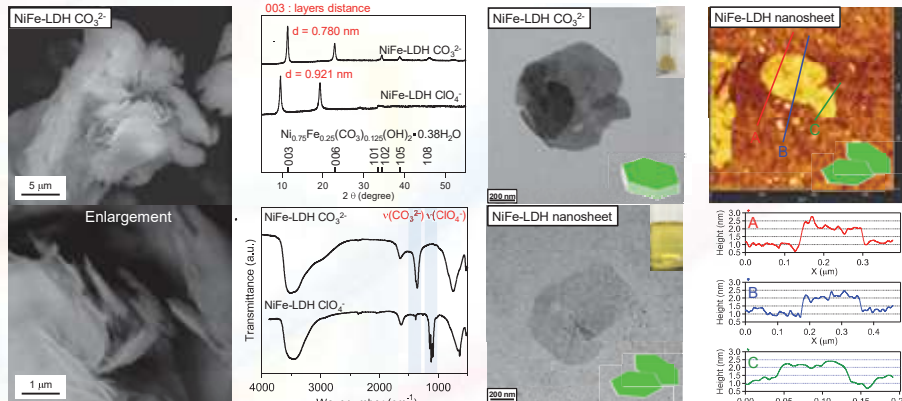
Results and discussion

Synthesis of NiFe-LDH nanosheet

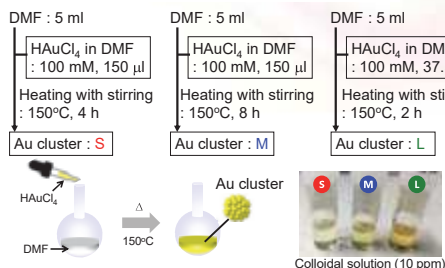


G. Abellan, et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 7451
Iyi, et al., Appl. Clay Sci., 2011, 54, 132

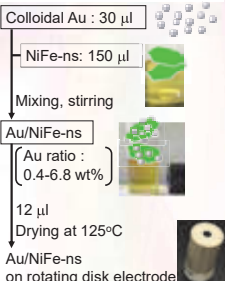
Characterization of NiFe-LDH nanosheet



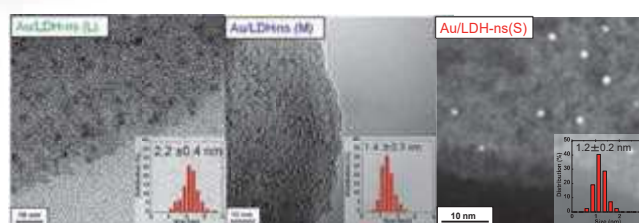
Synthesis of gold nanoclusters



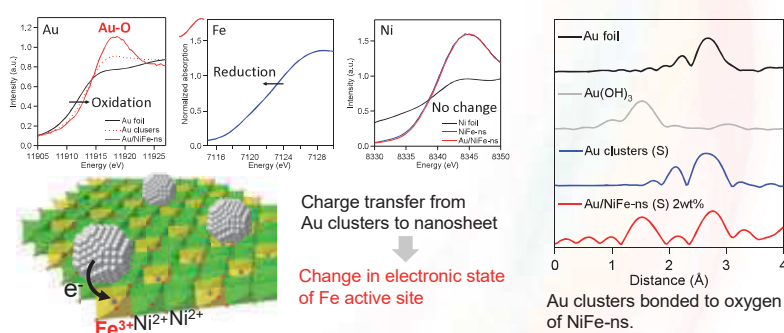
Synthesis of Au/LDH-ns



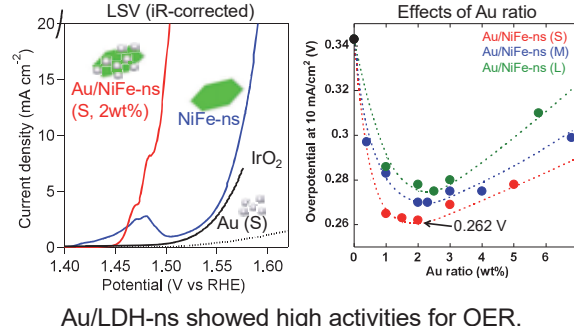
TEM & STEM



XAFS measurement (Au(S)/NiFe-ns, 2wt%)



Catalytic performances



Conclusions

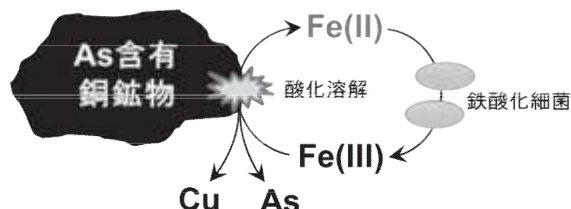
- The Au/NiFe-ns showed much higher activity than that of NiFe-ns, indicating that application of Au clusters to NiFe-ns significantly improved catalytic activities.
- Performances of the Au/NiFe-ns electrocatalyst depended on size and amount of gold clusters, and smaller Au clusters were preferable for higher performances of the Au/NiFe-ns.

微生物を用いた天然資源からの金属抽出および不純物低減化

小山 恵史

九州大学 工学府 地球資源システム工学専攻

近年、鉱石中の銅品位は低下傾向にあり、これに加え、enargite (Cu_3AsS_4)を代表とする砒素含有銅鉱物などの不純物の割合が増加傾向にある。そのため、将来的にはこの砒素含有銅鉱物からも効果的に銅回収を行う必要性が示唆されており、銅-砒素分離を伴



う新規銅開発技術が熱望されている。期待される技術の一つとしてバイオリーチングが挙げられる。バイオリーチングでは鉄酸化微生物が2価鉄イオンを酸化剤として働く3価鉄イオンに永続的に酸化することにより、対象鉱物の酸化溶解を促進することができ、酸浸出等の化学反応単体より高速な銅浸出を可能とする（図参照）。また、バイオリーチング反応の要である3価鉄イオンは砒酸イオンと共沈しやすく、溶出した砒素を砒酸鉄沈殿として固体残渣中に固定化することができ、砒素含有銅鉱物の処理に最適な技術であるといえる。

しかし、enargiteに関する先行研究においてバイオリーチング適応下においても、依然として銅浸出速度に課題があることが報告されており、触媒等反応促進要因の必要性が示唆されている。本研究では、硫化銀を擬似触媒として添加することにより、バイオリーチング条件下でのenargiteの溶解促進に及ぼす影響を評価した。

硫化銀の添加に伴い銅浸出率の向上が確認され、硫化銀無添加系では72日で43%に留まった最終銅浸出率が0.04% (w/v) 添加系では96%を達成した。これと同時に、硫化銀無添加系では一度溶出した砒素の再不動化が15%に留まったのに対し、0.04%添加系では53%と砒素不動化を著しく促進させることに成功、銅-砒素分離プロセス実現の可能性が示唆された。

砒素の不動化挙動を調べるため、XAFS分析を用いたところ、固体残渣の吸収端エネルギーが実験前試料より大きく増大し、enargite由来の3価砒素が、溶解に伴い5価へと酸化されることが確認された。また、EXAFS分析により、enargite中のAs-S結合および砒酸鉄中のAs-O結合に由来する振動が確認され、不動化した砒素の大部分が砒酸鉄の形態で存在していることが確認された。

実験過程において赤色沈殿の析出が確認されたため、これを選択的に回収し、XAFS分析を行ったところ、XANESより沈殿中の砒素が3価で存在していること、EXAFSよりenargiteの銅が銀で置換された形態で存在していることが判明した。このことから、enargite中の銅イオンが溶液中に存在する銀イオンによって置換され、赤色沈殿を形成、これが溶解することによって砒素を溶液中に放出し、酸化された後に砒酸鉄として再度不動化されるというメカニズムによって、enargiteの溶解および砒素不動化が促進されていることを明らかにすることができた。

微生物を用いた天然資源からの 金属抽出および不純物低減化

九州大学大学院 工学府
博士3年 小山恵史

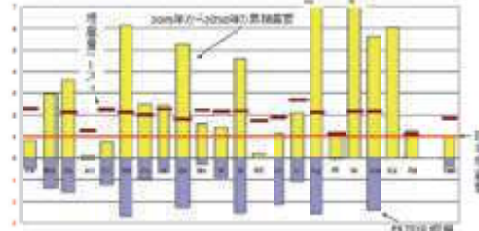
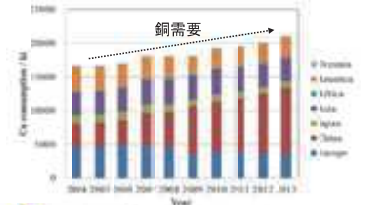


銅(Cu)資源とその埋蔵量

1

銅(Cu)

人類の生活に必要な不可欠なベースメタル



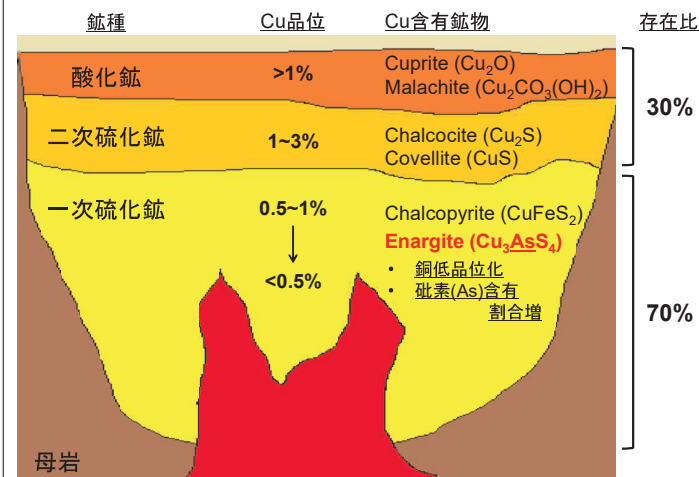
都市鉱山からの
リサイクル

未利用資源のための
新規技術開発

現有埋蔵量に対する2050年までの累積需要量
(物質・材料研究機構より参照)

銅(Cu)資源の存在形態

2



乾式製錬と湿式製錬

3

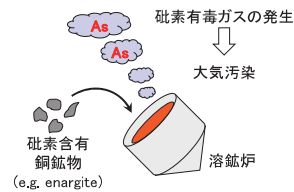
乾式製錬



高熱溶融

高

高品位鉱石にのみ適応可



湿式製錬

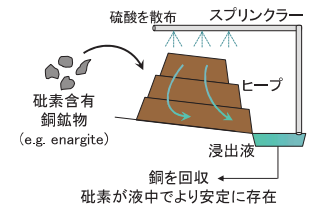


酸浸出

低

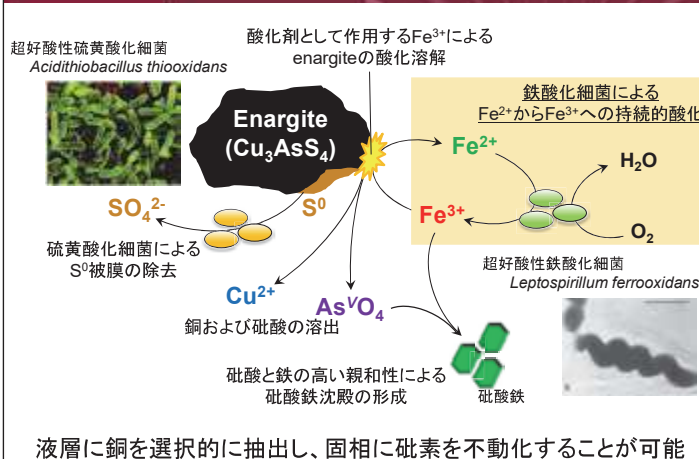
抽出効率
コスト

低品位鉱石にも適応可



難溶性砒物enargiteのバイオリッチング

4



課題と目的

5

現状の課題

バイオリッチング適応下でも依然として遅い銅浸出速度

添加剤として触媒等の必要性

本研究の目的

先行研究により有用性が示唆されている銀の影響評価

メカニズムの解明 → 代替触媒発見への足掛かり

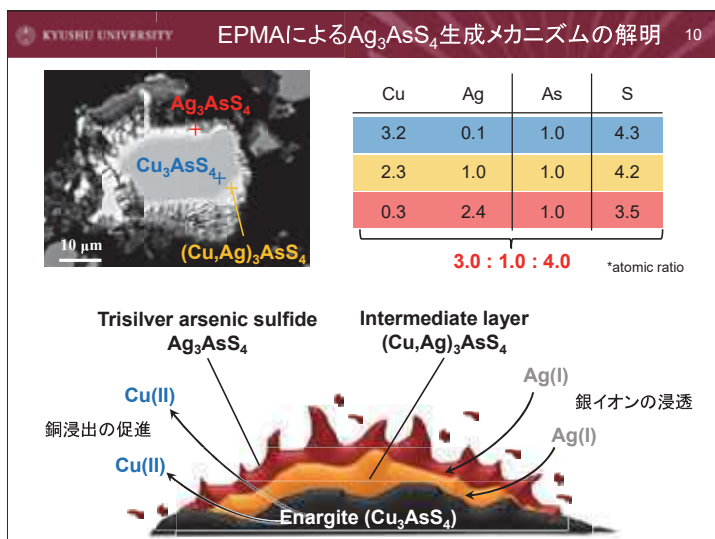
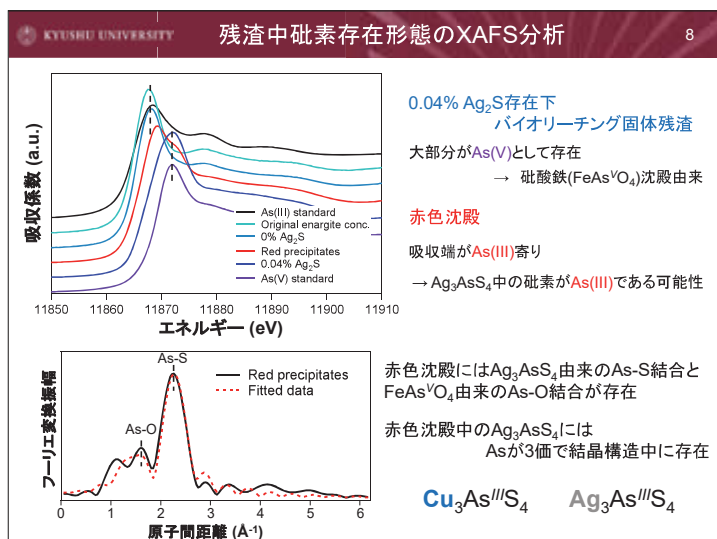
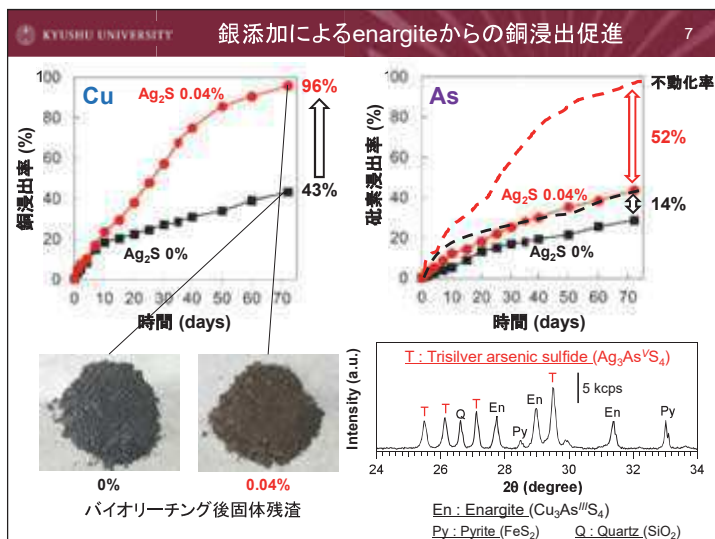
KYUSHU UNIVERSITY 実験方法 6

enargite精鉱 ($P_{90} = 90 \mu\text{m}$) 2.0 % (w/v)
 Fe(II) 5.0 mM
 初期細胞密度 4.0×10^7 cells/mL
 Ag_2S 0 % (w/v)
 0.005 % (w/v)
 0.01 % (w/v)
 0.02 % (w/v)
 0.03 % (w/v)
 0.04 % (w/v)

200 mL 培地 ($\Delta 500 \text{ mL}$)
 45°C, 150 rpm, 72日間振とう培養

フィルター過 & サンプルング
 凍結乾燥 (day 72)

細菌		Opt. pH	Opt. Temp.
Fe酸化細菌	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> strain ICP	2.0	45°C
Fe-S酸化菌	<i>Sulfobacillus sibiricus</i> strain N1	2.0	45°C
S酸化菌	<i>Acidithiobacillus caldus</i> strain KU	2.5	45°C
古細菌			
Fe酸化菌	<i>Ferroplasma acidiphilum</i> strain Y	1.7	35°C



KYUSHU UNIVERSITY 結論 11

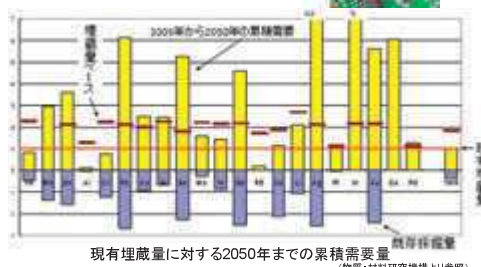
- Ag_2S の添加に伴うenargiteバイオリッチングでの銅浸出の促進が確認された。
- Ag_3AsS_4 の生成が確認され、XAFS分析によりその結晶中のAsが3価であること、enargiteと形態が類似した鉱物であることが判明した。同時に砒素の大部分が砒酸鉄として不動化されていることが確認された。
- 銀イオンがenargite結晶中に浸透する過程で Ag_3AsS_4 を生成しており、これによって銅浸出が促進されていることが明らかとなった。

Acknowledgement
 九州シンクロトロン光研究センター 九州大学グリーンアジア国際戦略プログラム

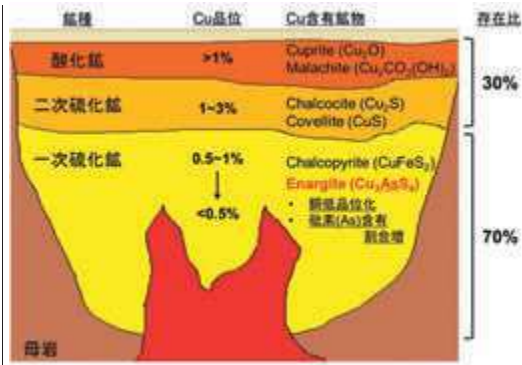
Introduction

銅(Cu)

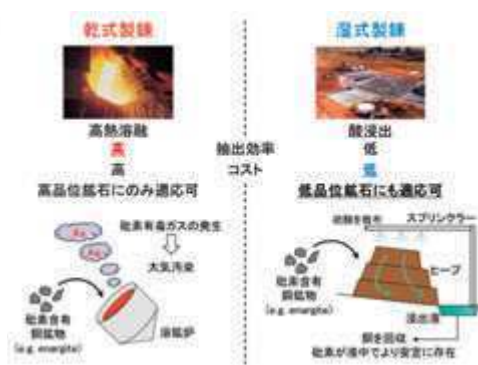
人類の生活に
必要不可欠なベースメタル



- 2050年までには現有埋蔵量 (現在の技術で利用できる資源の埋蔵量)、さらには埋蔵量ベース (世界に存在するすべての資源埋蔵量) でさえも需要量が上回ってしまう → **銅資源の枯渇の懸念**
- 都市鉱山のリサイクル・**未利用資源のための新規技術開発の必要性**



- 高品位な酸化銅、二次硫化銅は世界的に探掘し尽くされている
- 低品位であるが存在比率の高い**一次硫化銅**に注目が集まる
- しかし、品位の低さに起因する経済的処理の難しさ、近年の**砒素含有率**の上昇により、**現在廃石として処理**



- 従来銅製錬で主流であった乾式製錬は経済的問題により低品位鉱石には適用不可、砒素含有銅鉱物は砒素ガス発生危険性
- 酸浸出を利用する**湿式製錬は低品位鉱石にも適用可**、溶出した砒素もより安全な形態でコントロール可能だが、**浸出効率が悪い**ことが課題

Materials & Methods



200 ml 基本培地 pH 2.0
45°C 150 rpm (72日間振とう培養)

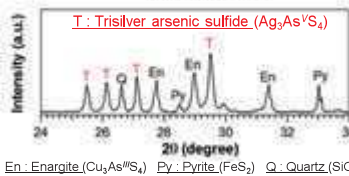
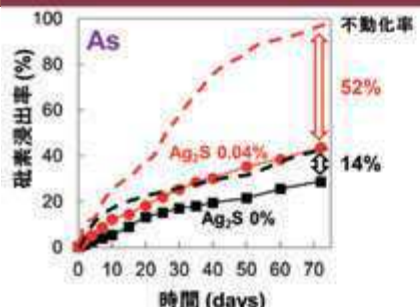
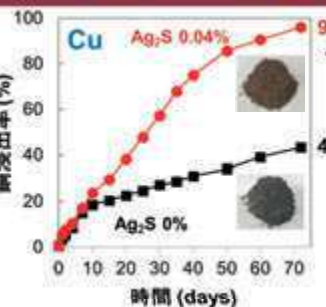
- 2.0% (w/v) **enargite精鉱** ($P_{80} = 90\mu\text{m}$)
- 5.0 mM **Fe(II)**
- 4.0×10^7 cells/mL 植菌
- 0 - 0.04% (w/v) **砒化銀 (Ag₂S)**

固体分析 XRD: 結晶相同定、XAFS: 価数分析、結合状態解析、EPMA: 形態観察、元素定性・定量

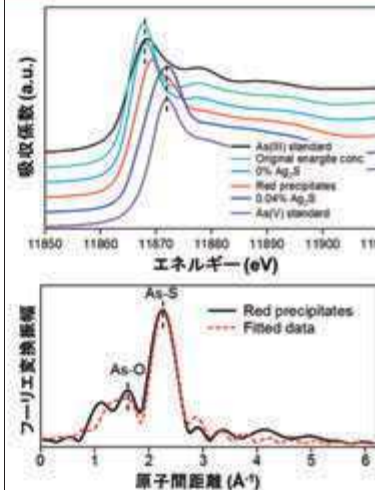
溶液分析 細胞密度、pH、Eh、Fe(II)・As(III)濃度: 吸光度法、全Fe・Cu・As濃度: ICP-OES

細菌		Opt. pH	Opt. Temp.
Fe酸化細菌	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> strain ICP	2.0	45°C
Fe・S酸化菌	<i>Sulfobacillus sibiricus</i> strain N1	2.0	45°C
S酸化菌	<i>Acidithiobacillus caldus</i> strain KU	2.5	45°C
古細菌			
Fe酸化菌	<i>Ferroplasma acidiphilum</i> strain Y	1.7	35°C

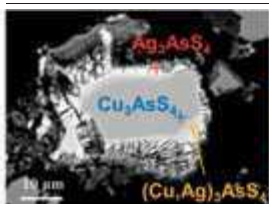
Results & Discussion



- Ag₂S無添加では43%であった銅浸出率が、0.04%のAg₂Sの添加により96%まで向上し、ほぼすべて銅をenargiteから溶出することに成功
- 砒素不動態率も14%から52%へと上昇、銅浸出選択性の向上を実現
- Ag₂S添加系において赤色沈殿の生成を確認、XRD分析により **trisilver arsenic sulfide (Ag₃AsS₄)** というenargiteの銅部分が銀によって置換されたような鉱物と同定
- しかし、データベース上でのAg₃AsS₄の砒素の価数(5価)がenargite(3価)と異なり、enargite中の銅が溶液中の銀イオンに置換されたことによりAg₃AsS₄が生成したのか判定できず

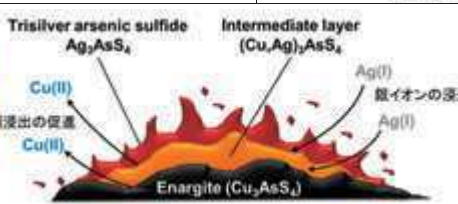


- Ag₃AsS₄中の砒素の価数を確認するため赤色沈殿のXANES分析を行ったところ、より3価に近い吸収端が観測されるが、完全に3価とは言えない
- 0.04% Ag₂S添加時の固体残渣全体としてはAs(V)として存在、**FeAs₂O₄**として砒素の大部分が不動態
- 赤色沈殿にもFeAs₂O₄由来のAs(V)が存在している予想し、EXAFS分析を行ったところ、Ag₃AsS₄由来のAs-S結合とFeAs₂O₄由来のAs-O結合を確認、赤色沈殿に含まれるAsがAs(III)とAs(V)の混合であることが判明
- FeAs₂O₄の存在により赤色沈殿の吸収端がわずかに5価側にシフトしているという考えに基づき、**Ag₃AsS₄中の砒素はデータベースと異なりAs(III)として存在している**と断定
- 以上の分析より、enargiteとAg₃AsS₄は銅と銀の部分のみが異なる類似した構造をしていると推察、enargite中の銅が溶液中の銀イオンに置換された可能性を示唆



Cu	Ag	As	S
3.2	0.1	1.0	4.3
2.3	1.0	1.0	4.2
0.3	2.4	1.0	3.5

3.0 : 1.0 : 4.0 *atomic ratio



- EPMAによる鉱物中元素定量の結果、enargite粒子周辺にAg₃AsS₄の生成を、enargiteとAg₃AsS₄の間に銅と銀を共に含有する**中間層 (Cu,Ag)₃AsS₄**の存在を確認
- Enargite粒子周辺において銀濃度の勾配が存在したことより、**enargite中の銅が溶液中の銀イオンによって置換され、Ag₃AsS₄が生成されている**ことをXAFS分析同様確認
- このenargite粒子への銀の浸透が銅浸出を促進、結果的に高い銅浸出率へと繋がったと推察
- 全ての銀をAg₃AsS₄へと変換することにより、銀を回収・再利用できる可能性

Conclusions

- Ag₂Sの添加に伴うenargite/バイオリッチングでの銅浸出の促進が確認された。
- Ag₃AsS₄の生成が確認され、XAFS分析によりその結晶中のAsが3価であること、enargiteと形態が類似した鉱物であることが判明した。同時に砒素の大部分が砒酸鉄として不動態化されていることが確認された。
- 銀イオンがenargite結晶中に浸透する過程でAg₃AsS₄を生成しており、これによって銅浸出が促進されていることが明らかとなった。

Acknowledgement 九州シンクロトロン光研究センター、九州大学グリーンアジア国際戦略プログラム

E-mail: o.keishi829@gmail.com

SAGA-LS における 高機能放射光イメージングの開発状況と将来展開

米山明男

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

放射光は大強度かつ平行という理想的なX線源であり、その特徴を活用することによって、高空間・高時間・及び密高度分解能の計測だけでなく、全く新しい原理に基づいた新規計測を実現することができる。本発表では SAGA LS で進めている白色放射光を用いた走査型X線蛍光顕微鏡、準単色放射光を用いた ms のリアルタイム 2 次元観察や高速CT、及び位相コントラスト法を用いた高精細 3 次元観察について、システムの概要や主な観察結果について紹介する。さらに、現在開発を進めている環境制御型(温度)CT、デュアルエネルギーCT評価システム、3Dプリンターを用いた高精細な実体化、及びX線サーモグラフィーなどと併せて、SAGA LS におけるイメージング技術の将来展開について紹介する。

SAGA-LSにおける 高機能放射光イメージングの 開発状況と将来展開

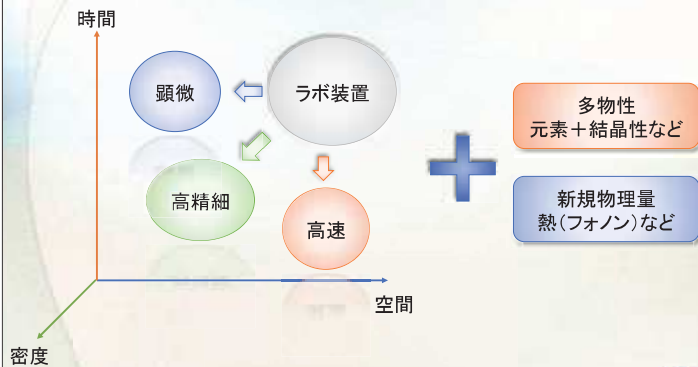
九州シンクロトロン光研究センター
ビームラインGr
米山明男

目次

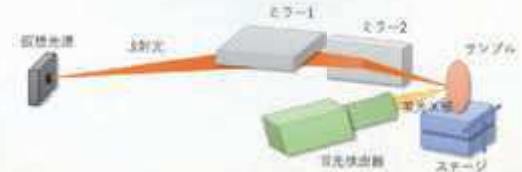
1. 放射光の特徴とイメージングへの活用
2. 高空間分解能イメージング(X線顕微鏡)
3. 高時間分解能イメージング(リアルタイム)
4. 高密度分解能イメージング(位相イメージング)
5. 将来展開

1. 放射光の特徴とイメージングへの活用

放射光: 大強度、平行、単色: レーザーに近い輝度の高いX線

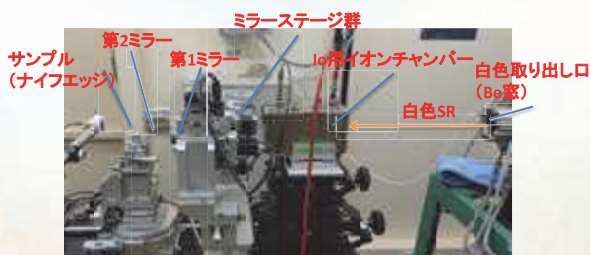


2. 高空間分解能イメージング 2.1 白色X線顕微鏡の構築



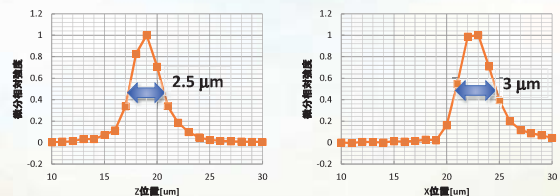
方式	走査型(STXM)
集光光学系	縦横独立した2枚全反射ミラー (KBミラー)
設置BL	BL07白色ハッチ
エネルギー	~7 keV
ビーム径	~数ミクロン

2.2 X線顕微鏡の写真



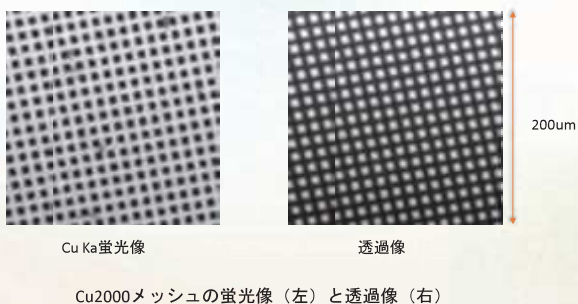
BL07 白色ハッチに構築したX線顕微鏡

2.3 ビーム形状の計測結果



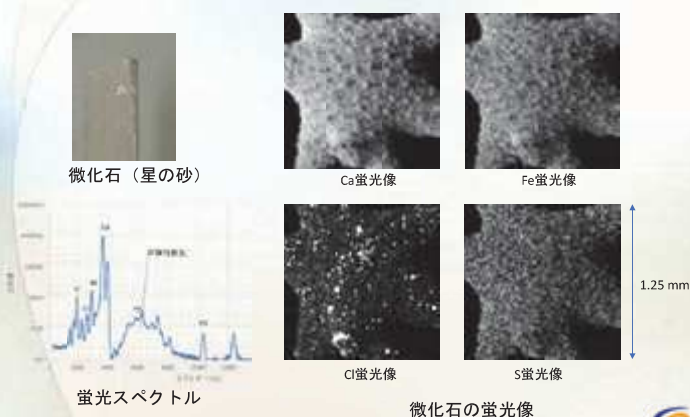
ナイフエッジスキャンによるビームプロファイルの計測結果
縦: 2.5 μm (左)、横: 3 μm (右) に集光
(サイズはTC1の開口に依存)

2.4 金属メッシュの観察結果

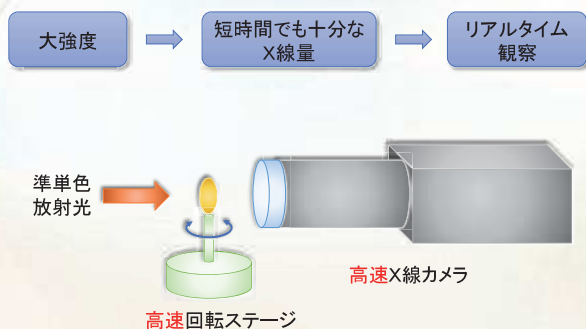


A. Yoneyama, XOPT 2019

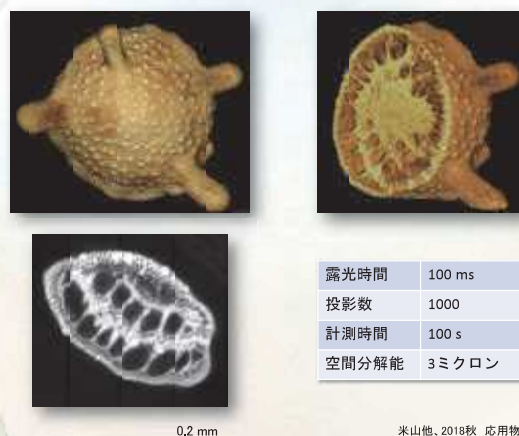
2.5 微化石の観察結果



3. 高時間分解能イメージング（リアルタイム、4DCT）



3.2 高速マイクロCT —微化石の観察例—

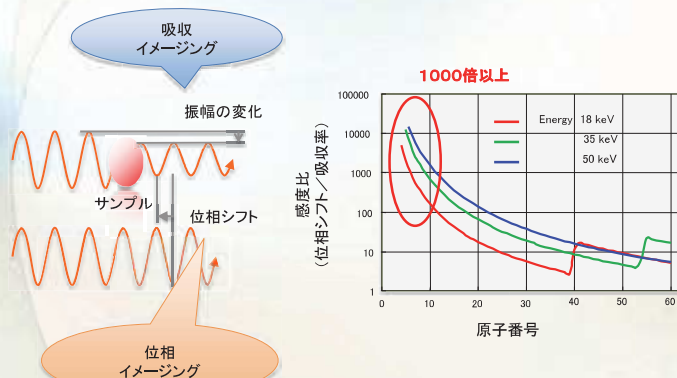


米山他、2018秋 応用物理学会

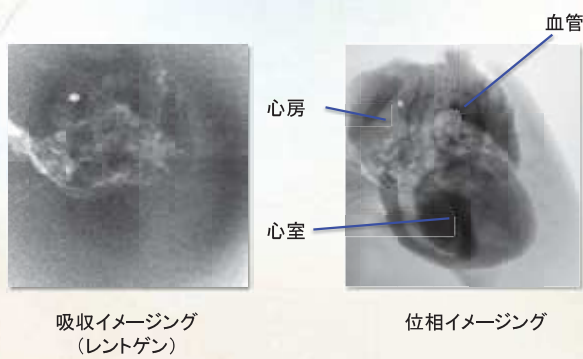
3次元実体化



4. 高密度分解能（高感度）イメージング 一位相情報の利用—



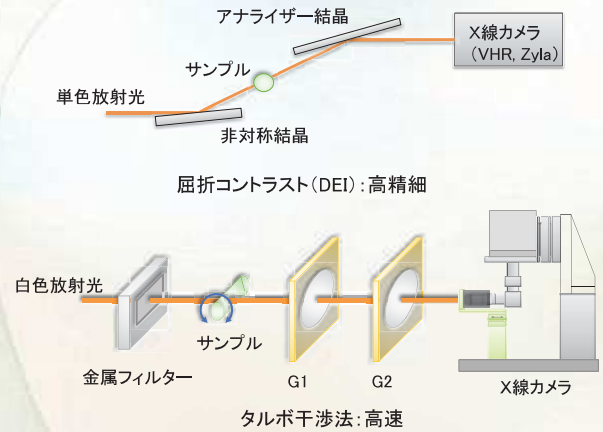
4.1 位相イメージングの観察例



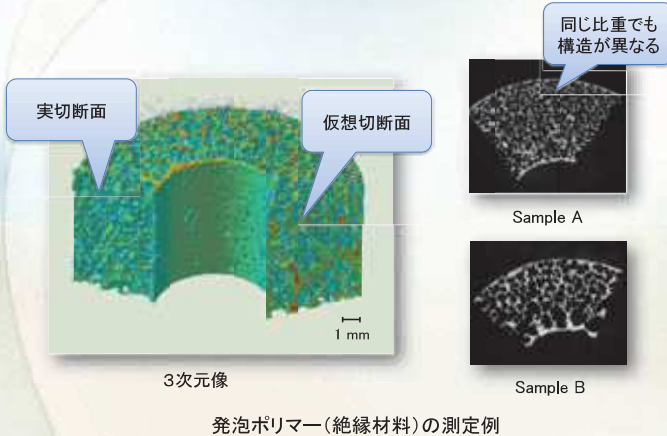
ラット心臓の測定例 (同一被曝量)

試料提供：北里大学

4.2 SAGA-LSにおける位相イメージング



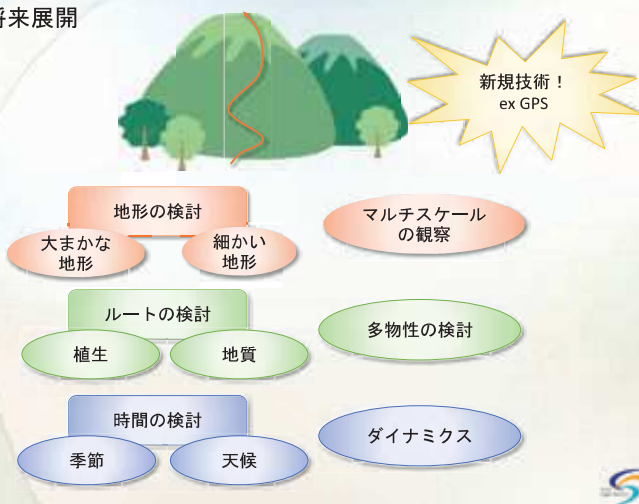
4.3 DEIを用いた観察例ー発泡ポリマー



4.4 DEIを用いた観察例ー野菜ー



5 将来展開



・X線顕微鏡

多物性同時観察：元素種、密度、結晶性、化学状態
実験室系X線CTとの組合せ (マルチスケール)

・リアルタイム観察

msのダイナミクス
放射光のパルス特性を利用したポンプ＆プローブ

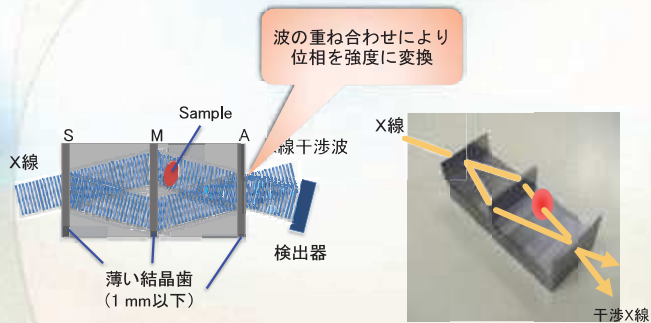
・高感度観察

結晶X線干渉計を用いた非破壊観察
熱の伝搬 (X線サーモグラフィー)

・その他

低温下における非破壊観察

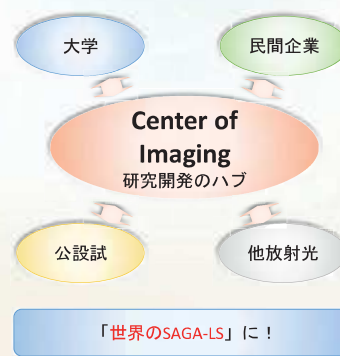
X線干渉法—結晶X線干渉計の利用—



X線干渉計の模式図

X線干渉計の写真

オンリーワンのコア計測技術の創出



謝辞

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門
高エネルギー加速器研究機構 構物質構造科学研究所
北里大学 医療衛生学部

佐賀県農業試験研究センター 野菜・花き部

(株)日立製作所研究開発グループ
九州シンクロtron光研究センター

竹谷敏氏
兵藤一行准教授
武田徹教授
Thet Thet Lwin講師
月足公男氏
坂本健一郎氏
松本茜氏
馬場理香氏
メンバー各位

SAGA-LS 型超伝導ウィグラーの開発と現状

江田 茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫
九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ

九州シンクロトロン光研究センターの電子蓄積リングでは現在 SAGA-LS 型ともいえるユニークな超伝導ウィグラーが 2 台運転されている。もともと超伝導ウィグラーは、臨界エネルギーの低い中小光源加速器において、臨界エネルギーを大きく向上させる有用な挿入光源と考えられていた。しかし液体ヘリウムを使用する典型的な超伝導ウィグラーは、中小施設では安定運用のための人的経費的負担が大きく、国内の中小放射光施設では過去に様々な試みはあったものの長期定常運用は現実には行われなかった。一方で SAGA-LS は、偏向電磁石光源（磁場強度 1.46T、臨界エネルギー 1.9keV）のみで開所し、その放射光利用の実効的エネルギー上限は 23keV 程度であった。関心の高い中重元素の K 端領域のハード X 線利用が困難であり、またタンパク質 X 線結晶構造解析においては 10keV 領域での強度増大が望まれており、地域の放射光光源としては、臨界エネルギーの向上が大きな課題であった。

このような背景のもと、SAGA-LS 加速器グループでは中小放射光施設における実用性と光源性能のバランスを慎重に検討し、これまでにない超伝導と常伝導の電磁石から成るハイブリッド型ウィグラーの開発を行った。電磁石は 3 極構成で、ビームラインに放射光を提供する超伝導メインポール磁石 1 台と、メインポールによる大きな軌道偏向を補償する前後の常伝導サイドポール磁石 2 台から成る。メインポールの磁場強度は 4T、臨界エネルギーは 5.2keV である。超伝導コイルの冷却には冷凍機を機械的に接続し、冷媒を使用しない伝導冷却方式を採用した[1,2]。

運用中の 2 台のウィグラーは同仕様で日立製作所において製作された。1 台目は佐賀県予算で製作され、2010 年末に県有ビームライン BL7 用として直線部 LS2 に挿入光源 LS2W として設置された。ユーザー運転を避けてコミッショニングを進め、翌 2011 年 11 月から正式に BL7 のユーザー利用が開始された。これまでの光子エネルギーの利用上限の実績は 50keV に達している。2 台目は住友電工専有ビームライン BL16 用光源として住友電工予算で製作され、2015 年夏に直線部 LS5 に LS5W として設置された。同年末からユーザー運転を避けつつコミッショニングを進め、翌 2016 年 7 月から LS2W、LS5W を同時励磁するユーザー運転を開始した[3]。以来現在まで、ユーザー運転における常用光源として運用されており、地域における放射光光源として貴重な高エネルギー X 線を提供し続けている。

[1] S. Koda, Y. Iwasaki, Y. Takabayashi, T. Kaneyasu, T. Semba, T. Yamamoto, Y. Murata, M. Abe, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 21, 32-38 (2011)

[2] 江田茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫、仙波智行、山本勉、村田幸弘、阿部充志、放射光, 24, 141-151 (2011)

[3] 岩崎能尊、高林雄一、金安達夫、江田茂、第 13 回日本加速器学会プロシーディングス、千葉, 278 (2016)

SAGA-LS型超伝導ウィグラーの開発と現状

九州シンクロtron光研究センター
加速器グループ
江田 茂、岩崎、高林、金安

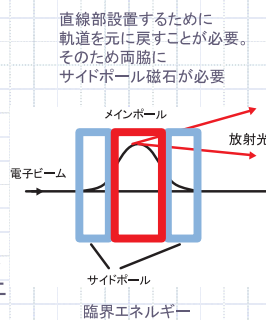
アウトライン

- ◆ SAGA-LSで運用中のユニークな超伝導ウィグラーの開発経緯と現状の紹介



3極超伝導ウィグラー Wave Length Shifterとは

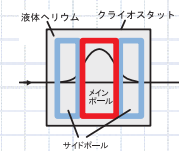
- ◆ 基本的には偏向磁石光源
- ◆ 蓄積リング直線部に設置する挿入光源の一種
 - メインポールとサイドポールから成る
- ◆ 超伝導磁石(>2T)を使用することで臨界エネルギーを常伝導電磁石より高くできる
- ◆ ビームエネルギーの低い中小光源加速器の臨界エネルギー向上に有効な技術、だが...



超伝導ウィグラーの実務上の課題

- ◆ 原理的には、中小施設に有効でも現実には維持は大変
- ◆ 典型的な超伝導ウィグラーでは全ての磁極、コイルを液体ヘリウムに漬ける
→ 液体ヘリウム冷却系維持の負担

- ◆ コスト
 - 冷凍機設置、維持コスト
 - 寒害コスト
- ◆ 大きなダウンタイム
 - 極低温への冷却時間、常温への昇温時間



磁場の決定 現実的なウィグラーのデザインにあたって

- ◆ 強い磁場
 - より高エネルギーなX線の発生
 - ◆ 弱い磁場
 - ビームへの影響を抑える(ビーム軌道、エミッタンス等)
 - 他BLへの影響を抑える
 - 安定な加速器運転
- ↑
トレードオフ
↓

実用性と磁場強度の妥協4T

ウィグラー光の臨界エネルギーは磁場に比例する

$$\varepsilon_c [\text{keV}] = 0.666 B [\text{T}] E^2 [\text{GeV}]$$

利用限界光子エネルギー ε_u

$$\varepsilon_u \approx 10 \varepsilon_c$$

利用側の要求

20keV (～BL15の上限) 以上

↓
B=4T

$$\varepsilon_c = 5.2 \text{ keV}$$

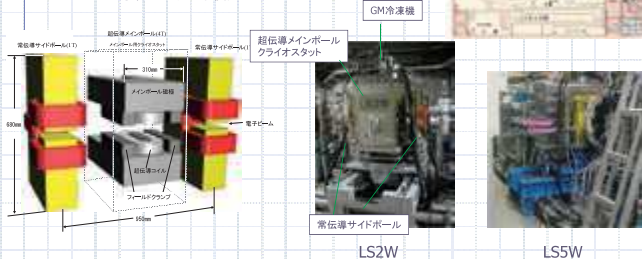
$$\varepsilon_u \approx 52 \text{ KeV}$$

SAGA-LS型ウィグラーLS2W,LS5W

- ◆ ハイブリッド型3極超伝導ウィグラー
 - 超伝導メインポール(4T)+常伝導サイドポール(1T)

伝導冷却方式

- GM冷凍機による直接冷却
 - 液体ヘリウム不使用



仕様

超伝導メインポール		常伝導サイドポール	
磁場	4T	磁場	0.97 T
線材	NbTi/Cu	磁極	純鉄
磁極間ギャップ	82 mm	磁極間ギャップ	36 mm
起磁力	450 kAT	起磁力	225 kAT
定格電流	176.5 A	電流密度	9.8 A/mm ²
コイル内最大磁場	6.1 T		
臨界温度@定格時	6.7 K		
コイル蓄積エネルギー	50.5 kJ		
コイル巻数	2549 回/pole		
平均電流密度	144.6 A/mm ²		
冷凍機			
型式	SRDK-415D		
冷凍能力 第1ステージ	45W(50K/60Hz)		
第2ステージ	1.5W(4.2K/60Hz)		
第1ステージ (80 K)	1.85 W	第2ステージ (4 K)	0.03 W
支持構造	20 W	電流リード(高温超伝導)	0.2 W
電流リード(常伝導)	2.48 W	配管&ベローズ	0.13 W
配管&ベローズ	0.23 W	配線	0.02 W
配線	4.8 W	輻射	0.074 W
輻射	29.4 W	計	0.454 W

S. Koda, Y. Iwazaki, Y. Takahashi, T. Kuroda, T. Samba, T. Yamamoto, Y. Murata and M. Abe, "Design of a Superconducting Wiggler for the SAGA Light Source Storage Ring", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 21, 32 (2011).

メインポール



SAGA-LS型のメリット

- ◆ メインポールのみ超伝導としたことで
 - 極低温冷却系の冷却負荷減少
 - クライオスタット体積の大幅減少
 - 熱進入経路である電流リード数半減

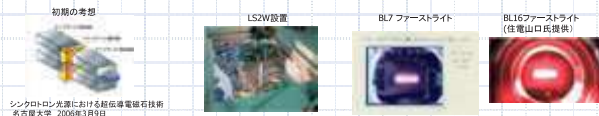
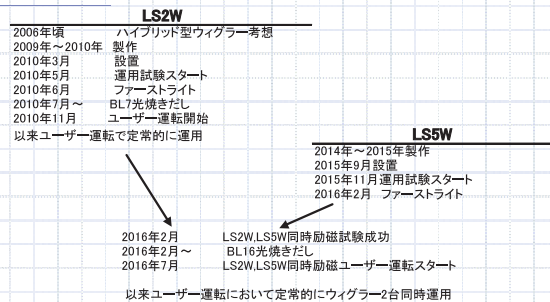
GM冷凍機1台での直接冷却で極低温(～4K)維持可能に

→液体ヘリウム系不要 ↓
中小放射光施設における現実的なウィグラー運用の実現

SAGA-LS型ウィグラーの実現

- ◆ 基本デザイン、要求仕様、立上調整、運用
 - SAGA-LS加速器グループ
- ◆ ウィグラー本体設計製作設置
 - 日立製作所
- ◆ 予算
 - LS2W(BL07) 佐賀県
 - LS5W(BL16) 住友電工

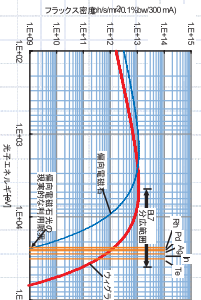
超伝導ウィグラー2台運用に至る歴史



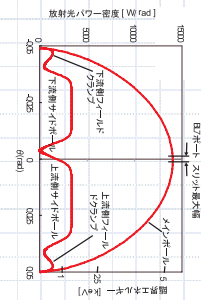
光源の性能、性質



スベクトル



角度分布



BLO7 50keV利用の試み JASRI隅谷氏提供



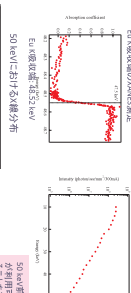
エナルギー範囲は分光器の動作仕様(5~70°)により決まっているが、5°以下にも屈折可能なため、さらにエナルギーの交換も取り出せる。
[定位位置出力等の性能は保証外]



- BL01におけるイメーゲンングシステム
- ★検収イメージングおよびDiffraction Enhanced Imaging (DEI)
- ★検出器: CCDカメラ(7.2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$), PILATUS1272 ($\mu\text{m}/\text{pixel}$)
- ★DEI用にSII1220結晶を用いたビーム拡大用結晶およびブランチイサゲ結晶

高エネルギーX線の性能評価

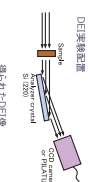
エネルギー確認



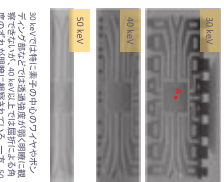
関谷和嗣、河本正秀、岡島敬浩、SAGA-US BL07のイメージング実験における高エネルギーX線の利用、第28回日本放射光学学会年会，2015年1月11日 11P046

Diffraction Enhanced Imaging (DEI) [1-3]

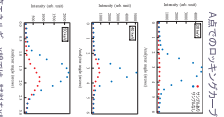
位相イメージングへの適用



サンプリング:
(RS-232Cインタフェース)



いすの固定に時間がかかり、傘もやや不明確になっている。

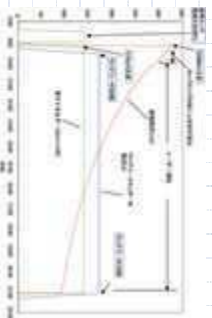


日々のオペレーション



運輸開始時

- 25MeV入射
- 1.4GeV/光速(～320mA)
- ビーム軌道補正
- フォトリソグラフ設定
- ユーザー(LSSW,LSSW 同)
- 印刷磁束完了
- テューブ、クロマティンチ、軌道の補正、ビームサイズ調整
- ユーザー運転スタート
- 運転終了時
- 香料ビームストップ
- ストレージ、スキュー、スピン調整
- ユーザー(LSSW,LSSW)消磁



ユーザー運転時のエネルギー、ビーム電流

井上



- ◆ ハイブリット型のユニークな超伝導ウイグラーを開発
- ◆ 国内唯一、定期的に超伝導ウイグラー2台を運用中
- ◆ 地域において重要中重元素K端をカバーする貴重なハードX線を提供

謝



デザイン検討に始まり、製作・運用に至る過程で多くの方々に協力いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

デザイン

- Hwang氏(NSRC), 取越氏(放医研当時)、加藤氏(HiSOR/IVSOR)をはじめとする中部シンクロトン光プロジェクト(現あいちシンクロ)、名古屋大学シンクロトン光研究センターの方々、大見氏(KEK)、野上氏(KEK)、土屋氏(KEK)
- 製作
- 日立製作所仙波氏、阿部氏(当時)、山本氏(当時)をはじめとする関係者の皆様
- コミニョーニヅ
- 岡島氏、河本氏をはじめとする県有BL07関係者の皆様
 - 山口氏、飯原氏をはじめとする住電BL16関係者の皆様

試料搬送導入装置の開発とその応用

小林 英一

九州シンクローン光研究センター ビームライニンググループ

軟X線を用いた分析は軽元素から構成される有機化合物から無機化合物まで様々な物質の状態解析に利用されており、表面に敏感な手法が多い。当センターにおいても、軟X線吸収分光法や光電子分光法により試料表面の化学結合状態を調べることができる。対象とする試料が大気中の成分である酸素、水や二酸化炭素に対して活性な場合、例えばリチウムイオン二次電池や触媒などの試料は希ガス雰囲気下や真空中で調整し、大気曝さずに分析装置に搬送する必要がある。そこで、当センターでは試料を希ガス或いは真空封じしたまま、試料を作製した装置から分析装置まで搬送する技術開発を行ってきた。

最初に開発した装置は高真空或いは希ガス雰囲気で搬送できる装置（図1）である^{1), 2)}。装置の全長は27.5 cm、重さは約1kgである。本装置の到達圧力は $\sim 4 \times 10^{-4}$ Paであり、20日間、 1×10^{-3} Pa以下の圧力に保つことができる。

しかしながら、試料表面上の酸素や炭素の状態を分析する場合、超高真空中で常時真空排気した状態での搬送が要求された。そこで、電池駆動可能な小型のイオンポンプ³⁾と組み合わせ、搬送容器内を常時真空排気できる可搬型超高真空試料搬送導入装置を開発した⁴⁾。装置の全長は約67 cmで重さは約7.8 kgである。小型の超高真空イオンポンプは市販の単三乾電池16本で30時間以上の動作が可能であり、装置の到達真空度は $\sim 5 \times 10^{-6}$ Paである。さらに装置の可搬性を向上させるために、装置の小型化及び軽量化を行ない、試料を高真空下で搬送できる装置の開発を行った⁵⁾。全長は55 cm、重さは約5.2 kgと小型且つ軽量化された。到達圧力は $\sim 8 \times 10^{-7}$ Paを達成した。

講演ではこれらの装置を用いた金属や電池材料の分析例を紹介する。

1) E. Kobayashi, J. Meikaku, T. Okajima, and H. Setoyama: Japanese Patent No. 5234994.

2) E. Kobayashi, J. Meikaku, H. Setoyama, and T. Okajima: J. Surf. Anal., **19** (2012) 2.

3) S. Tanaka, Japanese Patent No. 4831548.

4) E. Kobayashi, S. Tanaka, T. Okajima: J. Vac. Soc. Jpn, **59**(2016) 192.

5) E. Kobayashi, S. Tanaka, T. Okajima: J. Vac. Soc. Jpn, **60**, 139(2017).



図1 試料搬送導入装置

試料搬送導入装置の開発と その応用

九州シンクロtron光研究センター
ビームライングループ
小林 英一

共同研究者

- 瀬戸山寛之(九州シンクロtron)
- 岡島敏浩(九州シンクロtron)
- 田中秀吉(情報通信研究機構)

発表の内容

- 試料搬送導入装置とは
- 低～高真空対応型($10^5 \sim 10^{-4}$ Pa)
- 超高真空対応型($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa)
- まとめ
- 今後の目標

試料搬送導入装置の開発

☆背景

真空技術を用いた装置で分析を行う場合

試料の準備: 大気中



測定: 真空中



☆問題点

触媒や電極など表面が活性な材料は、試料の準備を大気中で行うと表面が酸素や二酸化炭素などにより汚染される。

試料を大気にさらすことなく真空装置に移動させることができる装置を開発

試料搬送導入装置 1号機



九州シンクロtron光センター
特許第一号

小林英一, 明角淳志, 岡島敏浩, 瀬戸山寛之. 公開番号 特開2010-276369(P2010-276369A).

発表の内容

- 試料搬送導入装置とは
- 低～高真空対応型($10^5 \sim 10^{-4}$ Pa)
- 超高真空対応型($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa)
- まとめ
- 今後の目標

試料搬送導入装置の特長

- コンパクト
- 単純な構造（同軸型直線導入機、真空容器、試料格納部）
- メンテナンスが容易
- 故障しても容易に修理できる
- 低コスト
- 汎用性が高い
- 既存の装置にも利用できる
- 試料の移動回数が少ない

試料搬送導入装置による効果

- 大気非暴露の材料の分析が可能
- 当センターのBL12ユーザーの半分以上が利用
- ユーザー自身の研究室で試料処理が可能
- 試料の真空引きの時間が短縮され、マシンタイムを効率よく利用することが可能
- 真空部品の取り扱いを知らない人でも分析が可能

発表の内容

- 試料搬送導入装置とは
- 低～高真空対応型 ($10^5 \sim 10^{-4}$ Pa)
- 超高真空対応型 ($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa)
- まとめ
- 今後の目標

超高真空対応型 試料搬送導入装置の開発

☆背景

より精密な分析を行うため試料表面の汚染をより低く抑えた状態での試料搬送の需要が高まる。



電池駆動可能な小型の超高真空イオンポンプと組み合わせ、搬送容器内を常時超高真空排気できる試料搬送導入装置を開発

超高真空対応型真空搬送導入装置1号機

情報通信研究機構との共同研究



<http://www.saga-ls.jp/?page=717>

E. Kobayashi *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn, 59(2016) 192.

超高真空対応型 試料搬送導入装置の特長

- 装置の全長は約67 cm, 重さは約7.8 kg
- 可搬型のイオンポンプを搭載
- 小型のイオンポンプは市販の単三乾電池16本で30時間以上の動作が可能
- 試料搬送導入装置内の到達真空度は
 $\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa

まとめ

- 汎用性の高い試料搬送導入装置を開発した
- 低～高真空対応型
到達圧力: $\sim 4.6 \times 10^{-4}$ pa
 1×10^{-3} pa 以下で20日間保つ
- 超高真空対応型
到達圧力: $\sim 8 \times 10^{-7}$ pa
市販の単三乾電池16本で30時間以上の動作
装置全長: 約55 cm, 重さ: 約5.2 kg

高エネルギー分解能 XAFS 計測への取組み

○瀬戸山 寛之, 河本 正秀, 岡島 敏浩

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

X線吸収微細構造 (XAFS) 測定は, 元素選択性をもった構造研究に用いられる手法であり, 着目原子の周辺構造 (隣接原子間距離や配位数など) と, その価数などの電子状態について情報を得ることができる. その測定対象は, 試料形態 (固体・液体) や, 結晶・非晶質に関わらず対応可能であり, 幅広い分野の試料に対して適用されている. XAFS スペクトルの吸収端近傍の微細構造は特に XANES 領域と呼ばれ, 物質の電子構造に敏感であり, 価数の評価に用いられているほか, 類似参照物質のスペクトルとの比較, いわゆる指紋認証法などにより, 化学状態や立体配位構造に関する情報を得ることができる. この XANES 領域に現れるプリエッジピーク等を詳細に観測するためには, XAFS 計測の高エネルギー分解能化が重要となる.

当センターにおいても, ビームライン性能向上の一環として試料に照射される X 線のエネルギー分解能向上についての検討を進めており, XAFS 測定利用を主として担当する BL11 において, (1) 分光器入射光の垂直発散角の制限, (2) 分光結晶の高指数面の利用, (3) 試料からの蛍光 X 線スペクトルの検出, の 3 条件について検討を行っている. (1) については, 分光器へ入射光する X 線ビームの垂直発散角をスリットで制限することによる高エネルギー分解能化の条件検討を行っている. (2) については, 現在使用している Si (111) を用いた 2 結晶分光器において, Si (333) に由来する高調波を計測に用いることを検討している. これは, Si (333) のロッキングカーブ半値幅が Si (111) のそれに対し約 1/3 まで減少することを利用した方法である. XOP (X-ray Oriented Programs) ⁽¹⁾ を用いたシミュレーションでは, X 線エネルギーが 6.5keV 程度以上の高いエネルギー領域で有効性が見込まれており, Mn や Fe 等の遷移金属を対象とする XANES 測定に適用することを検討中である. また, 分光結晶交換作業が不要であり, 運用面でのメリットも大きい. (3) に関しては, 物質中の正孔寿命による電子軌道エネルギーのブロードニングがエネルギー分解能に影響すること考慮し, 蛍光 X 線収量法による高エネルギー分解能 XAFS 計測の検討も進めている. 本発表では, (1), (2) についての取組みを中心に報告する.

(1) <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.4>

高エネルギー分解能XAFS計測への取組み

瀬戸山 寛之、河本 正秀、岡島 敏浩
九州シンクロトロン光研究センター

内容

- イントロ／モチベーション
- 高エネルギー分解能XAFS計測に向けた検討
 - ビームラインの入射X線の角度発散の制限
 - ビームライン分光器の結晶面の変更
 - 計測法による検討
- まとめ

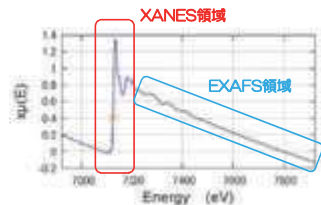
2

イントロ

X線吸収微細構造 (XAFS) 測定：
着目原子の周辺構造（隣接原子間距離、配位数）
価数などの電子状態

測定対象：
試料形態（固体・液体）や、結晶・非晶質に関わらず対応可能

→ 幅広い分野の試料に対して適用可能

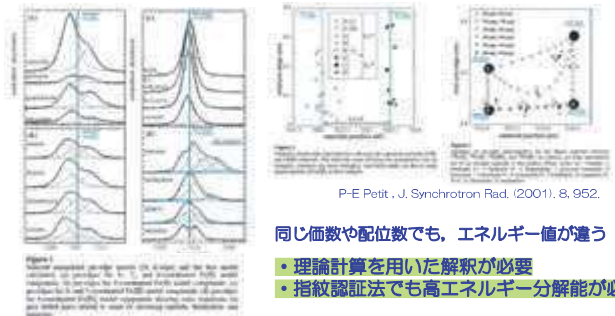


XANES領域から、
より詳細な情報を得るためには
高エネルギー分解能計測が必要

3

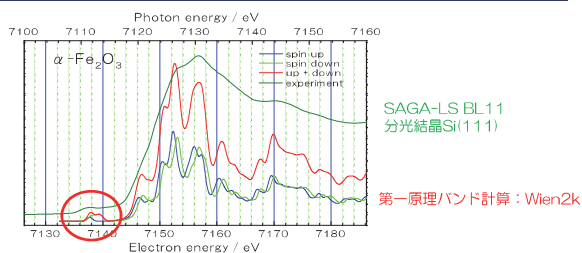
XANESの高エネルギー分解能化：PRE-EDGE

- pre-edge領域の高分解能測定による化学結合状態の詳細解析
Feをはじめとする3d遷移金属を対象として行われている。



4

XANESスペクトルの理論計算の進展

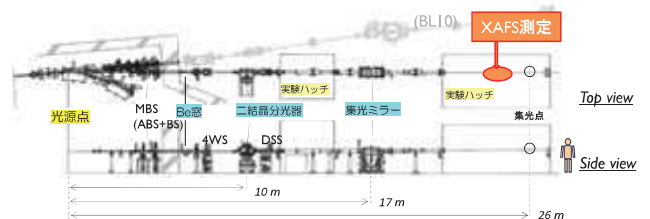


- 実験で得られるスペクトルの分解能が不足。
- 計算結果をブロードニングして実験結果を再現。
⇒情報を失ってしまう。

通常の利用条件に対して大きく手を入れることなく
高分解能測定を（容易に）行えないだろうか・・・？

5

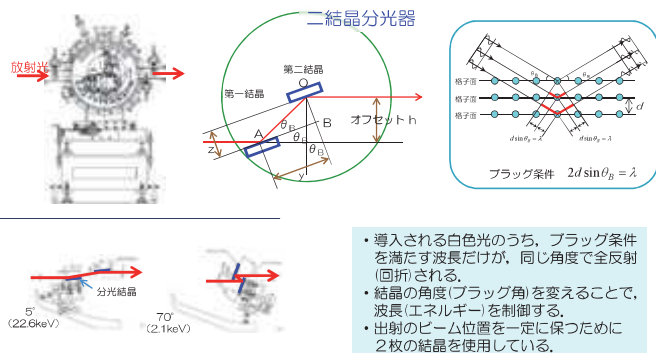
XAFSビームライン：SAGA-LS BL11



- ・光源：偏向電磁石、臨界エネルギー：1.9 keV、取込み角：8 mrad (Max)
- ・二結晶分光器、使用結晶：Si(111)、エネルギー範囲 2.1～23 keV
- ・集光ミラー：ペントシリンドリカル、Rhコート 溶融石英、 $R_{sagittal}=46.94$ mm
- ・測定手法：XAFS（透過、蛍光収量、電子収量）、SAXS
- ・光量： 3×10^9 photons/sec @ 300 mA、 $E_h=7.2$ keV (非集光条件)

6

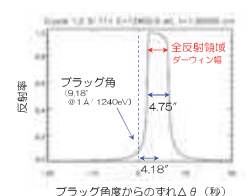
分光の仕組み：結晶分光器



分光の仕組み：単色性とは

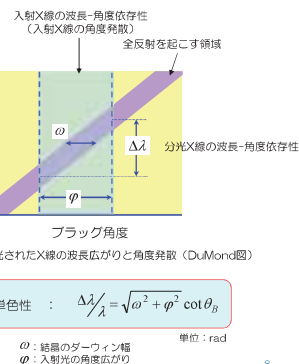
ブラッグ条件を満たした回折X線を利用

波長1 Å (12.4 keV) における Si (111) 反射の反射率曲線



「すれ」は、結晶における屈折の影響による。
(屈折率がX線領域では1よりわずかに小さいため、結晶表面を通過したX線はブラッグ角がわずかにずれる)

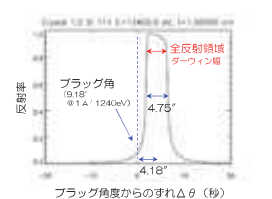
エネルギー (波長) に幅を持ってしまふ。



分光の仕組み：単色性とは

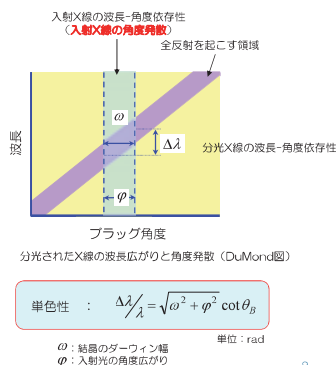
ブラッグ条件を満たした回折X線を利用

波長1 Å (12.4 keV) における Si (111) 反射の反射率曲線



「すれ」は、結晶における屈折の影響による。
(屈折率がX線領域では1よりわずかに小さいため、結晶表面を通過したX線はブラッグ角がわずかにずれる)

エネルギー (波長) に幅を持ってしまふ。



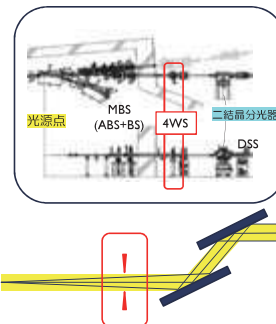
単色性向上のために 検討1

入射X線の角度発散を決める要素

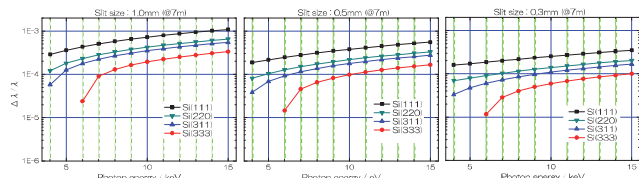
- 光源の放射角度分布
- 光源サイズと分光器の前に置かれたスリットで決まる幾何学的な角度発散

スリット幅で決まる角度発散

⇒ BL11 (偏向電磁石BL) では、
分光器の上流側に設置された
4象限スリットの縦サイズに
よって決められる。



スリットサイズによる単色性の変化



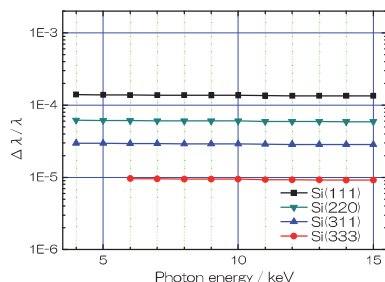
- スリットサイズとともに単色性が変化する

$$\text{単色性} : \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \sqrt{\omega^2 + \varphi^2} \cot \theta_B$$

ω : 結晶のダーウィン幅
φ : 入射光の角度広がり

平行化した入射光 ⇒ φ=0

単色性：並行光が入射した場合

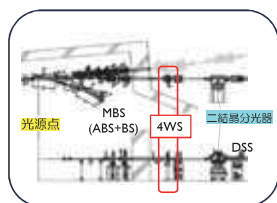


幅広いエネルギー範囲
で分解能を一定に保つ
ことが可能

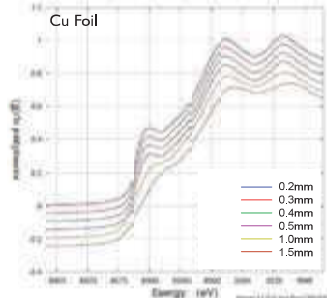
高分解能

・・・理想は、
平行化ミラーの導入・・・

分光器入射光の垂直発散角の制限



XANESスペクトルのスリット縦幅依存性



実験：XANESスペクトルのスリット幅依存性 (1.5mm~0.2mm)

13

単色性向上のために 検討2

分光に用いられるシリコン結晶(面)

反射面	d (Å)	エネルギー範囲 (keV)	
		5°	70°
111	3.135	22.7	2.1
220	1.920	37.0	3.4
311	1.637	43.4	4.0
333	1.045	68.1	6.3

分光器の「結晶交換作業」が必要となり、容易ではない。

現在使用中のSi(111)の角度制御の変更のみで対応可能

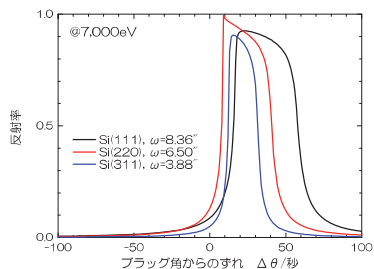
分光結晶(面)の変更

現在使用しているSi(111)を用いた2結晶分光器において、Si(333)に由来する高調波を計測に用いることを検討。

14

ロッキングカーブ(回折曲線)の比較 @7000eV

Si(111), Si(220), Si(311)



Si(111)に比べて鋭い全反射領域(ダーウィン幅)

Si結晶の消滅則

- (1) h, k, l : all odd
- (2) h, k, l : all even and $h+k+l=4n$

許容反射 : 111, 333, 220, 311

禁制反射 : 222, ...

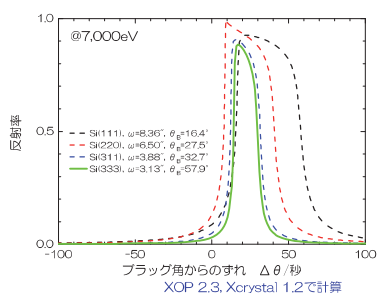
111反射の3倍波(333反射)が利用可能

※ XOP 2.3, Xcrystal 1.2による計算

15

7,000eVでのロッキングカーブの比較

Si(111), Si(220), Si(311), Si(333)



Si(333)反射のロッキングカーブは、Si(311)反射のものと同等かそれよりも狭い

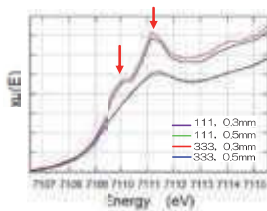
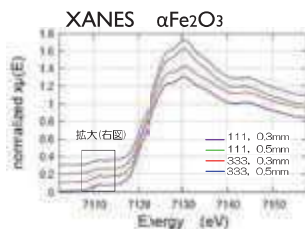
高エネルギー分解能化

16

Si(333)および垂直発散角制限によるE分解能検討

分光結晶面 : Si(333), Si(111)
スリット縦開口 : 0.5mm, 0.3mm

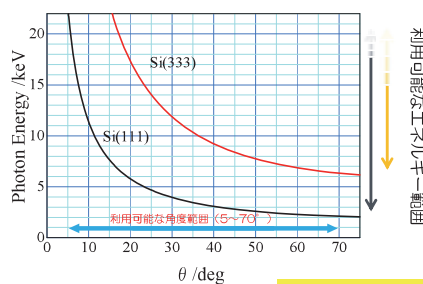
4条件で確認



Si(333)結晶面を使用することで、最も効果的に高エネルギー分解能XAFSが行える。

17

利用可能な光エネルギー範囲



Ni K 8.33 keV
Co K 7.71 keV
Fe K 7.11 keV
Mn K 6.54 keV
Cr K 5.99 keV

$d_{\text{Si(111)}}$: 3.1551 Å
 $d_{\text{Si(333)}}$: 1.0452 Å

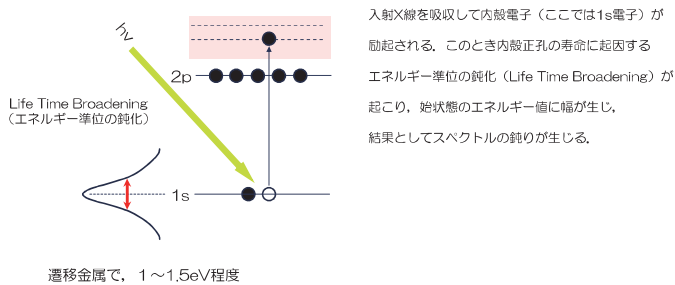
Si(333)を使用可能にし、結晶交換を行うことなくMn K端やFe K端などを対象とした高エネルギー分解能XANES計測が可能となった。

18

高E分解能XAFSへの検討： 透過法に対する蛍光X線収量法XAFSのメリット

【透過法の場合】

入射X線の吸収により内殻電子が励起

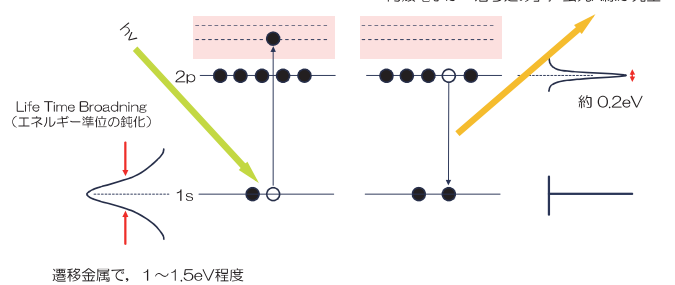


19

蛍光X線収量法XAFSのメリット

【蛍光X線収量法の場合】

入射X線の吸収により内殻電子が励起



20

多素子シリコンドリフト検出器の新規導入

低濃度元素を対象とした高分解能測定を実現するため、高計測率のシリコンドリフト検出器(SDD)素子を7個備えた多素子SDD蛍光X線検出器を導入し、微量元素を対象とした蛍光XAFS測定システムを立ち上げた。既存の検出器を用いたXAFS測定では検出感度やビームタイムが不足した超微量な元素のXAFS測定が可能となった。

- ・テクノエービー社製：XSDD50-07
- ・全有効面積：350mm²
(colimated to 50mm²×7素子)
- ・エネルギー分解能：244eV@5.9keV Mn K α
(ϵ -47g 対比 0.25 μ s、1000k OCR)



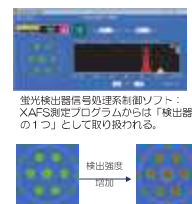
21

測定プログラム・データ処理ソフトウェア開発

多成分系試料の蛍光XAFS測定では、観測される蛍光スペクトルのピーク帰属と目的元素ピークのウィンドウングが必要である。蛍光検出器の信号処理系をXAFS測定ソフトウェアから同期的に制御することで、「入射X線エネルギー×蛍光スペクトル」を2次元データとして記録するシステムと、その2次元データから目的元素ピークのウィンドウングを「事後」的におこなう処理ソフトウェアを開発した。



XAFS測定プログラム



蛍光検出器信号処理系制御ソフト：XAFS測定プログラムからは「検出器の1つ」として取り扱われる。

各素子で検出される蛍光X線の強度を色で視覚的に表示し、セッティング調整や測定時の状況を把握できるようにした。

22

データ処理ソフトウェアの開発



23

まとめ

- 高分解能XANESスペクトル測定のため、垂直発散角制限スリットの使用、並びにSi(111)反射面の高次光を与えるSi(333)反射面使用の検討を行った。
- 現在のビームラインのセッティングを変更することなく、6.5keV～9keV (Mn K端、Fe K端、Cu K端)でのXANESスペクトルの高分解能測定が可能であることがわかった。
- Si(333)反射面を使用したXANESスペクトルの測定は、手軽に高分解能測定を行う上で有効な方法である。今後、ビームラインの最適化を図っていく。

◇謝辞 本研究の一部は、CREST「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」の助成を受けたものである。

24

Ge 再構成表面上に作成した Bi 原子層の フェルミレベル近傍における電子状態

今村真幸、松石 鉦太郎、山本勇、東純平、高橋和敏
佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

IV族半導体であるゲルマニウムやシリコン上に数層の金属を蒸着させて作成した超構造は、スピン軌道相互作用により特異な表面電子状態を示すことから次世代スピントロニクス材料への応用や基礎物性の観点から盛んに研究が行われてきた。半導体表面への金属原子吸着による電子状態制御において、その電子状態及び電気伝導に関する知見は重要であると考えられるものの、それらに大きく寄与するフェルミレベル直上の非占有電子状態や電子遷移過程に関する報告例は非常に少ない。そこで、本研究では Ge (111)-c2x8 再構成表面上に作製したビスマス原子層について、角度分解光子光電子、角度分解 2 光子光電子分光法を用いた実験的研究を行った。得られた光電子スペクトルについて詳細な解析を行うことにより、フェルミレベル近傍における占有・非占有電子状態のエネルギー分散及び電子遷移過程について明らかにした。

Ge再構成表面上に作成したBi原子層のフェルミレベル近傍における電子状態

今村真幸, 松石鉦太郎, 山本勇, 東純平, 高橋和敏
佐賀大学シンクロトン光応用研究センター

Introduction

Atomic layer grown on semiconductor surface attracts much attention, since they exhibits characteristic electronic and spintronic properties.

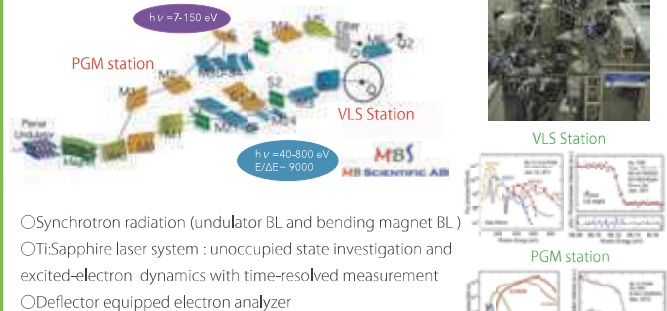
Various phases and physical properties are obtainable with the combination of layer atoms and substrates. In contrast to an understanding of the occupied electronic states, the reports for electronic states in the unoccupied state which associated with their properties such as the electron transport phenomena are very few to date.

In this work, we have performed ARPES and AR2PPE study of Ge(111)-Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface. From the results of detailed analysis, the electronic dispersions in the vicinity of Fermi-level were elucidated.

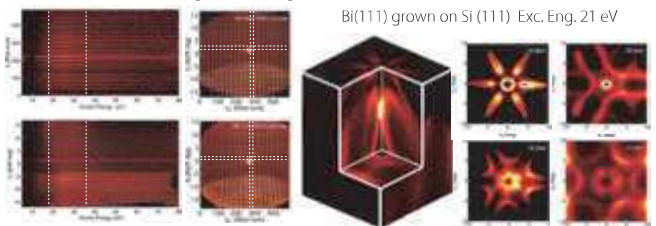
Experiments

- Angle-resolved photoemission with synchrotron radiation
Excitation energy : 21 eV, Temperature: 35K
- Angle-resolved two-photon photoemission
Excitation source : Ti:sapphire laser (Chameleon, COHERENT Co.)
Excitation energy : 3.96 - 4.43 eV (THG), Repetition rate: 80 MHz,
Intensity: ~ 0.15 nJ, Temperature: 35K
- All the experiments were carried at Saga university beamline in SAGA-LS

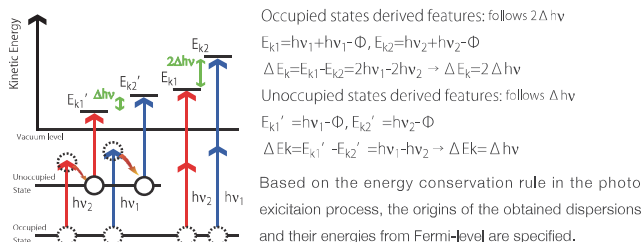
Saga University Beamline



Evaluation by 1 degree step lattice and e-beam.
-EPass 20 slit 0.2mm L4Ang0d8 (± 15 deg)



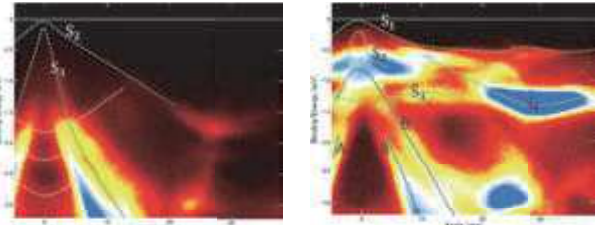
Two-photon photoemission process in AR2PPE



ARPES spectra with synchrotron radiation

Ge-Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$

Ge(111)-c2x8

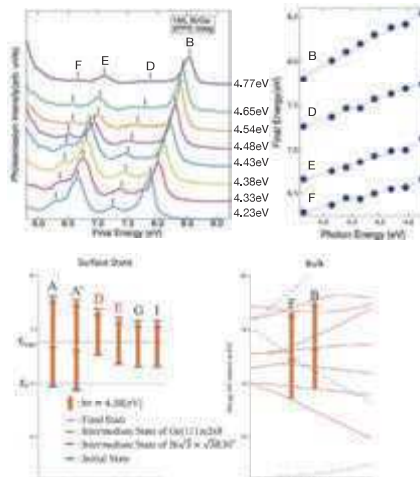
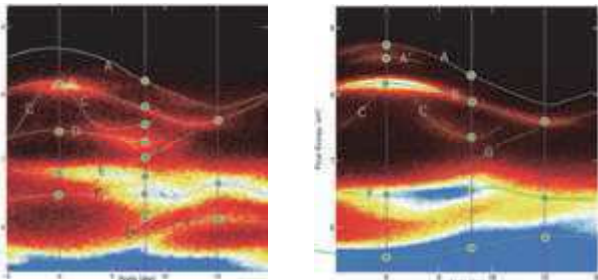


Energy dependence of ARPES spectra measured with synchrotron radiation reveals the origins of spectral features. Features S1-S3 are located in the same energy for different excitation energy excitation, and attributed to surface states. Additional features observed only for ARPES spectrum of Ge-Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ were assigned as the surface states derived from Bi.

AR2PPE spectra

Ge-Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$

Ge(111)-c2x8



Peak A and A' : with the slopes of 2
Energies with respect to Fermi-level are consistent with the energies for S1 and S2 those obtained by ARPES. Attributed to surface state S1 and S2 in the occupied states observed in ARPES for Ge.

Peak C, G, and I : with the slope of 1
These peaks were found in AR2PPE both spectra for Ge-Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and Ge.

Assigned as the unoccupied state of Ge(111) derived surface state.

Peak D and E: with the slopes of 1
Peaks were not observed in the AR2PPE spectra for Ge(111)-c2x8. Assigned as the unoccupied surface-states derived from Bi layer.

Peak B and F : slopes are not integer

These peaks were found in AR2PPE both spectra for Ge-Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ layer and Ge.

The band dispersion perpendicular to surface direction based on the previously reported calculation, these peaks are assigned as the optical transition in bulk-bands of Ge.

Conclusion

Electronic dispersions above and below Fermi-level for Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ layer on Ge(111)-c2x8 were investigated with AR2PPE spectroscopy.

Obtained excitation-energy-dependence of AR2PPE spectra were elucidated based on the energy conservation in the two-photon photo excitation process.

Observed spectral features were assigned as the transition between bulk band, occupied-, and unoccupied-electronic dispersion.

パワー半導体応用を目指した CVD ダイヤモンドエピ膜の シンクロトロン X 線トポグラフィー観察

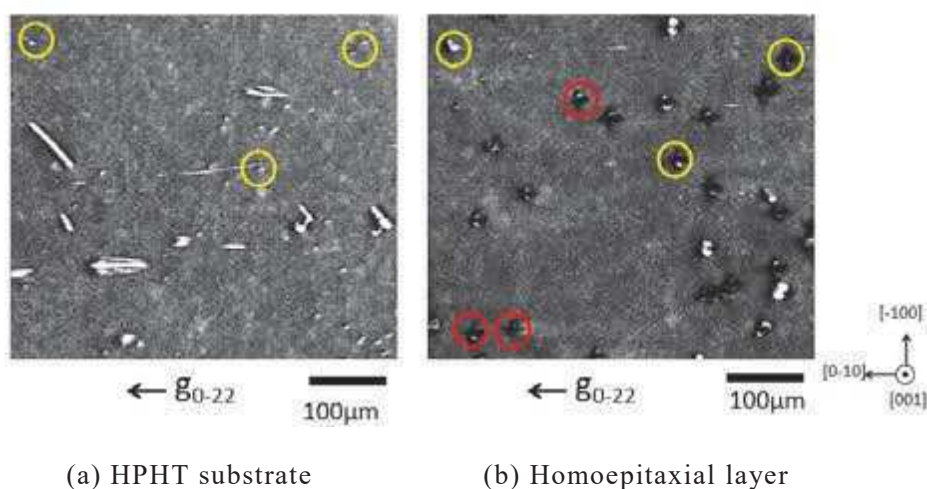
嘉数 誠、梶谷聡士
佐賀大学大学院工学系研究科

ダイヤモンドは禁制帯幅 5.47eV のワイドギャップ半導体であり、次世代のパワー半導体として期待されている。結晶中の格子欠陥はデバイス特性に影響を与えることが予想されるが、格子欠陥の構造や生成機構は明らかではない。そのため我々はSAGA-LSでシンクロトロン光を用いたX線トポグラフィーで、高温高压合成(HPHT)ダイヤモンド基板とその上にCVD成長したホモエピ膜の両者を観察、比較し、欠陥の発生機構を調べた。観察試料は(001)HPHT単結晶上にマイクロ波プラズマCVDで $50\mu\text{m}$ ホモエピ成長した試料である。X線トポグラフィーは表面に敏感な反射Bragg配置で行った。[1]

転位が観察された箇所を○で示している。基板の転位は、ホモエピ膜でも引き継がれているが、エピ膜で発生している転位も観察される。なお、エピ膜の転位を $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 積の消滅則により解析した結果、主に混合転位であることがわかった。

本研究は九州シンクロトロン光研究センターの支援により行われました。

[1]S. Masuya, M. Kasu, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 04030.





パワー半導体応用を目指したCVDダイヤモンドエピ膜のシンクロtronX線トポグラフィ観察

嘉数 誠、榎谷聡士

佐賀大学大学院工学系研究科電気電子工学専攻、グリーンエレクトロニクス研究所

Email: kasu@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

Material	Band gap E_g (eV)	Breakdown field E_{bd} (MV/cm)	Mobility μ (cm ² /Vs)	Saturation velocity v_{sat} (10 ⁶ cm/s)	Relative dielectric constant ϵ_r	Thermal conductivity κ (W/mK)	RFOM	BFOM
Diamond	5.47	>10	4300 (n) 3800 (p)	1.5 (n) 1.1 (p)	5.7	22	1348	10000
GaN	3.42	3	2000	2.4	9.9	1.5	580	1100
SiC	3.26	2.8	1000	2.2	9.7	4.8	420	400
Si	1.12	0.3	1350	1.0	11.9	1.5	1	1

$RFOM: \mu/\nu$ 力性能指数(高効率・電力性能) $RFOM = \epsilon_r \cdot \mu \cdot E_{bd}^3$
 $BFOM: \text{ジョンソン性能指数(高周波電力性能)}$ $BFOM = \left(\frac{E_{bd} \cdot v_{sat}}{2\pi} \right)^2$



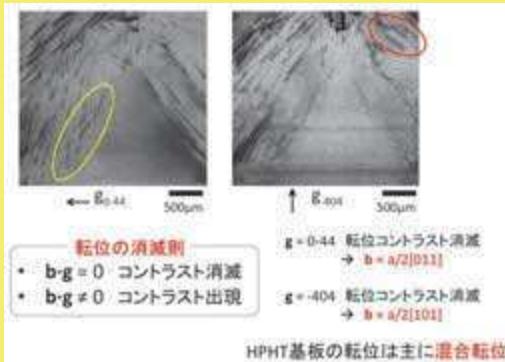
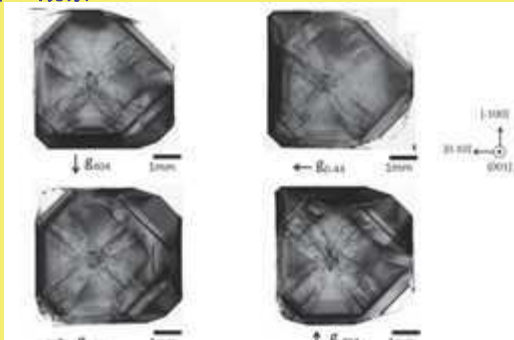
ダイヤモンド半導体は、バンドギャップ(E_g)が最も高く、高効率電力性能を示すバリー性能指数でも、高周波電力性能を示すジョンソン性能指数でも、半導体の中で最も高い値を示し、高いパワー半導体デバイス性能が予想されます[1]。

現在、SiCは大電力制御に、GaNは携帯基地局への応用を目指していますが、ダイヤモンド半導体は、放送地上局、通信衛星、レーダーなどで、進行波管(TWT)に代わる、高周波電力用のパワー半導体デバイスとして期待されます[1]。

実験は、九州シンクロtron光研究センターのビームラインBL09のX線トポグラフィ装置を用いて行いました。シンクロtron光をSi(111)からなる分光器で単色化した高輝度で高コヒーレントのX線を光源とし、試料を反射(Bragg)配置に設置し、回折像をX線フィルムで撮像しました[2,3]。

2. HPHTダイヤ基板のX線トポグラフィ観察

- HPHT基板のシンクロtronX線トポ観察
 - HPHT(001)単結晶、 $4 \times 4 \times 0.5$ mm³
 - 基板中の欠陥の観察
- 基板にマイクロ波プラズマCVD法によりホモエピ成長
 - マイクロ波: 750W, $CH_4/H_2 = 1\%$, 反応圧力: 50Torr
 - エピ厚: 50 μ m
 - エピ成長後、表面を機械研磨で平坦化
- CVDエピ膜のシンクロtronX線トポ観察

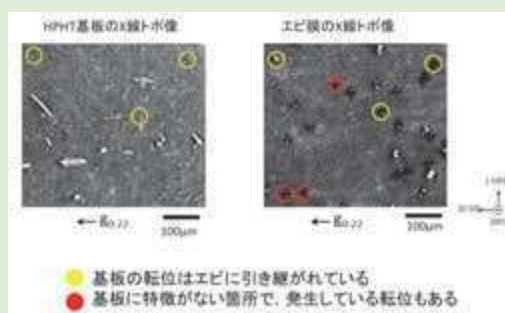
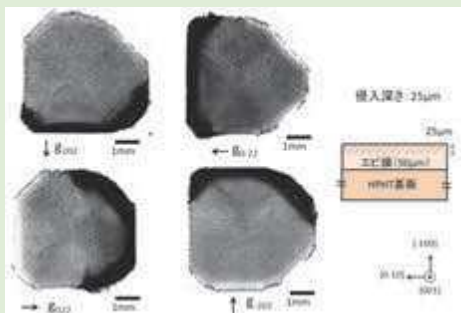


実験では、まず高温高压合成(HPHT)ダイヤモンド単結晶のX線トポ観察を行い、つぎにCVDにより成長したホモエピタキシャル膜のX線トポ観察を行い、両者の像を比較することで、転位や積層欠陥などの欠陥をHPHT結晶に由来するものとCVDエピ膜に由来するものに区別することができました[2,3]。

まず、(001)面のHPHTダイヤモンド基板のX線トポグラフィ像を取りました。中心付近の種結晶から表面に垂直な[001]方向に延伸する転位と4つの等価な[11-2]方向に延伸する転位を観察しました[2,3]。

HPHT基板の同じ場所を、異なる回折ベクトル(g)で撮像した像を比較します。黄色の転位は $g=-404$ ではコントラストが消滅しており、赤の転位は $g=0-44$ で消滅しています。X線回折では、 $b \cdot g = 0$ の場合に、コントラストが消滅するため、その現象を用いた解析を行うことで、前者の転位はバーガーズベクトル、 $b = a/2[101]$ で、後者は $b = a/2[011]$ であることがわかりました。また両者の転位とも延伸方向が[001]なので、混合転位であることもわかりました。

3. CVDダイヤエピ膜のX線トポグラフィ観察



つぎに同じHPHT基板上にエピタキシャル成長したCVDホモエピタキシャル膜のX線トポグラフィを観察しました[3]。X線の試料結晶への侵入長は約25 μ mで、エピタキシャル膜厚の50 μ mより薄いことから、この像はCVDホモエピタキシャル膜からの回折像ということが判断できます。

CVDホモエピタキシャル膜のX線トポグラフィでは、黄色で示す成長丘の転位が、 $g=-202$ でコントラストが消滅しました。このことから $b = a/2[101]$ と同定できました。また延伸方向が[001]なので、混合転位と分類できました。また、1つの成長丘中の転位がペアになっているという特徴も明らかになりました。

同一箇所のHPHT基板とエピ膜のX線トポ像を比較しました。基板の黄色で示した転位は、エピ膜でも見られ、エピ膜に引き継がれていることがわかりました。赤は基板には観察されず、エピ膜のみで観察されるので、基板・エピ膜界面で発生し、エピ膜中を延伸する転位であることがわかりました[4]。

4. 結論

- HPHT基板結晶とCVDホモエピ後の結晶をシンクロtronX線トポグラフィで観察し、比較することでCVDホモエピの欠陥を調べました。
- $b \cdot g$ 消滅則を用いた解析からCVDホモエピ中の転位は、主に $b = a/2[101]$ の混合転位であることを明らかにしました。
- エピ表面に生成した成長丘には、2本のペアの転位が生成する傾向があることがわかりました。
- CVDエピ膜の転位は、基板結晶から引き継がれているものと基板・エピ膜界面で生成し、エピ膜中を延伸する転位があることがわかりました。

References

- [1] M. Kasu, "Diamond field-effect transistors for RF power electronics: Novel NO₂ hole doping and low-temperature deposited Al₂O₃ passivation", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 01AA01 (2017). [2] M. Kasu, et al., "Synchrotron X-ray topography of dislocations in high-pressure high-temperature-grown single-crystal diamond with low dislocation density", Appl. Phys. Express **7**, 125501 (2014). [3] M. Kasu, "Diamond epitaxy: basics and applications", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **62**, 317 (2016). [4] S. Masuya, et al., "Determination of the type of stacking faults in single-crystal high-purity diamond with a low dislocation density of $< 50 \text{ cm}^{-2}$ by synchrotron X-ray topography", Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 040303 (2016).

謝辞

貴重な助言を頂いた石地耕太郎博士(SAGA-LS)に感謝いたします。本実験は九州シンクロtron光研究センター(SAGA-LS)で行われました。本研究は科研費(15H03977)の助成により行われました。

Spectroscopic study of immobilization mechanism of selenite and selenate in ettringite

Binglin Guo, Keiko Sasaki

Department of Earth Resource Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

Ettringite is a crucial cement related material in terms of Se immobilization under alkaline conditions. However, the immobilization mechanisms, atomic configuration, and interchannel structure of Se sorbed in ettringite are unclear. The coordination chemistry of SeO_3^{2-} was evaluated through structural insight into ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) using X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared (FTIR) spectroscopies, thermogravimetric analysis (TG), and extended X-ray adsorption fine structure (EXAFS) spectra. It is contrasting between SeO_3^{2-} and SeO_4^{2-} in chemical property of the solid residues after immobilization. Based on the EXAFS and FTIR analysis, the oxoanion exchange with structural SO_4^{2-} is the main mechanism for immobilization of SeO_4^{2-} , which is bond by the outer-sphere complex. In contrast, SeO_3^{2-} is easily immobilized to form inner-sphere complexes in ettringite. Based on the FTIR and EXAFS results with the bond valence theory, the location sites of sorbed SeO_3^{2-} in ettringite structure were also proposed. The results obtained in this work are relevant to the understanding of Se and its isotopes immobilized in cements or alkaline environments, especially for nuclear waste management.

KYUSHU UNIVERSITY

Spectroscopic study of immobilization mechanism of selenite and selenate in ettringite

Binglin Guo, Shingo Nakama, Keiko Sasaki*

Department of Earth Resource Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

*E-mail: keikos@mine.kyushu-u.ac.jp

Introduction

Ettringite: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Legend: Al (grey), Ca (blue), O (red), S (yellow), Water (blue)

- The columns of ettringite are made of $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$.
- SO_4^{2-} in intercolumns holds the columns together.
- Al coordinate with 6 OH and Ca coordinate with 4 OH and $4\text{H}_2\text{O}$.

Functional group on the surface

$\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2$

Objective

- To interpret mechanism in selenite and selenate immobilized in ettringite.

Materials and Method

Solutions

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.445g (60 mmol)

0.001–5mM Na_2SeO_3
10 mM $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
(Ca:Al=3:1)

Stirring
400 rpm
120 min

Filtration

Powders

ICP-OES (Se, Ca, Al, S) pH
XRD
TG-DTA
FTIR
EXAFS

Results and Discussion

Fig. 2. XRD patterns of solid residues after coprecipitation of (a) SeO_3^{2-} and (b) SeO_4^{2-} with ettringite at various initial concentrations. Numbers in brackets indicate the equilibrated Se concentrations.

Fig. 3. FTIR spectra of ettringite reacted with (a) 0–5 mM SeO_3^{2-} and (b) 0–5 mM SeO_4^{2-} .

Fig. 4. k^3 -weighted Se K-edge EXAFS data for SeO_3^{2-} and SeO_4^{2-} doped ettringite and reference compounds (not corrected for phase shift) showing both raw (solid lines) and fitted data (dash lines).

Fig. 5. k^3 -weighted Ca K-edge EXAFS data for SeO_3^{2-} and SeO_4^{2-} doped ettringite and reference compounds (not corrected for phase shift) showing both raw (solid lines) and fitted data (dash lines).

Fig. 6. Curve fitted FTIR spectra in the 2750–4000 cm^{-1} region for (a) pure sulfate ettringite; (b) 15% selenite-doped ettringite; (c) pure selenate ettringite.

The **bond valence theory** is a useful tool for providing a quantity based description of inorganic bonding. Each bond between atoms i and j should be associated with a bond valence number.

$S_{ij} = \exp[(r_o - r_{m-o})/0.37]$

$\sum_j S_{ij} \approx V_i$ R_{m-o} is the bond length between two atoms
 R_o is the empirical constants
 V_i is the oxidation state of atom i

Fig. 7. Schematic illustration of coordination of SeO_3^{2-} in ettringite. Numbers indicate the sum of bond valence values of different atoms.

Conclusions

- SeO_3^{2-} is easily immobilized to form inner-sphere complexes with $\text{Ca}-\text{OH}_2$ on the channel edges of ettringite.
- SeO_4^{2-} is immobilized through outer-sphere complexation via anion exchange with SO_4^{2-} in ettringite
- SeO_3^{2-} in ettringite is more stable than SeO_4^{2-} because inner-sphere complexes are more resistant to remobilization than outer-sphere complexes
- Based on the surface function groups of ettringite, the potential coordination site was proposed.

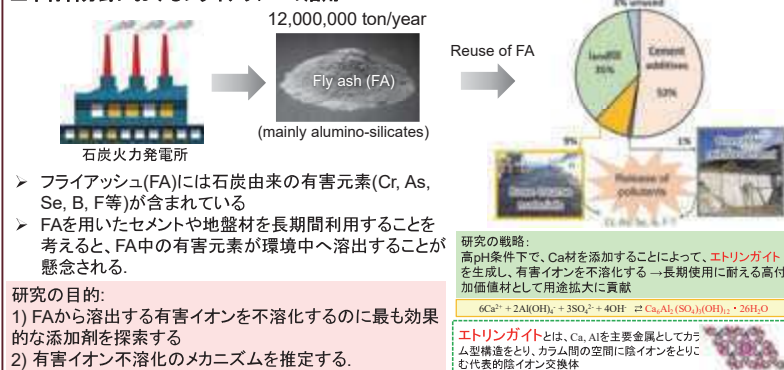
Ca 添加剤によるフライアッシュからの有害陰イオン溶出抑制

○仲摩 慎剛、田 全志、郭 柄霖、笹木 圭子
九州大学大学院 工学府地球資源システム工学専攻

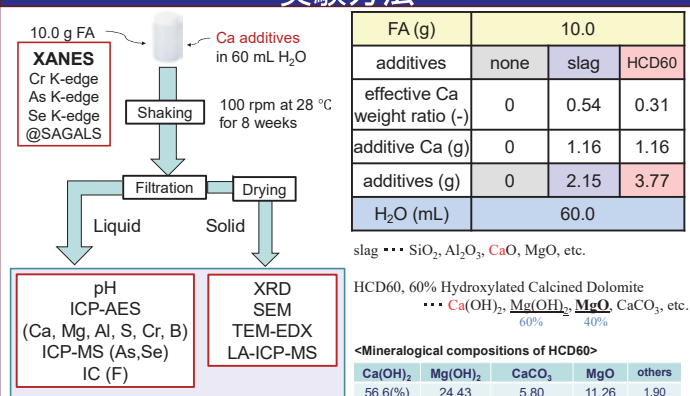
石炭火力発電所で排出されるフライアッシュ(FA)は、以前までは産業廃棄物とされていたが、近年ではセメントとの相性の良さから大部分が再利用されるようになった。しかし、路盤材やセメント混和剤といった用途で利用される際には、FA 中に元来含まれる有害微量元素が長期間の利用で環境中へ溶出することが懸念されている。現在、この有害元素の溶出抑制法として Ca 添加剤が有効であるとされているが、その溶出抑制のメカニズムが分かっていない。そこで本研究では、いくつかの Ca 添加剤を用いて溶出実験を行い、その結果から溶出抑制メカニズムを推定した。まずは、本研究で用いた FA のキャラクタリゼーションとして XRF、湿式元素分析、SEM、XRD、放射光分析(XANES)を行った。XANES スペクトルから、フライアッシュ中の有害元素 Cr, As, Se はそれぞれ Cr(III), As(V), Se(IV)として存在していることが分かった。溶出実験では、FA と超純水をポリボトルに入れ、4 種の添加剤(lime、gypsum、slag、HCD60)を有効 Ca 重量が等しくなるように加えた。これを振とうした後、得られた試料を固液分離し、溶液は pH や各イオン濃度を測定し、固体残渣は乾燥後、XRD で結晶相の同定、SEM で形態観察、TEM-EDX で元素分析を行った。また同様の実験を、セメントを加えて行い、固体残渣を TEM-EDX で元素分析した。実験結果から、高 pH 下で生成したエトリンガイトやハイドロカルマイトが有害イオンの不溶化に貢献していることが明らかとなり、これらが生成された系では有害イオンの濃度も環境基準以下に抑制された。セメントを加えた場合でも同様のメカニズムが推定された。

背景

土木材料分野におけるフライアッシュの活用

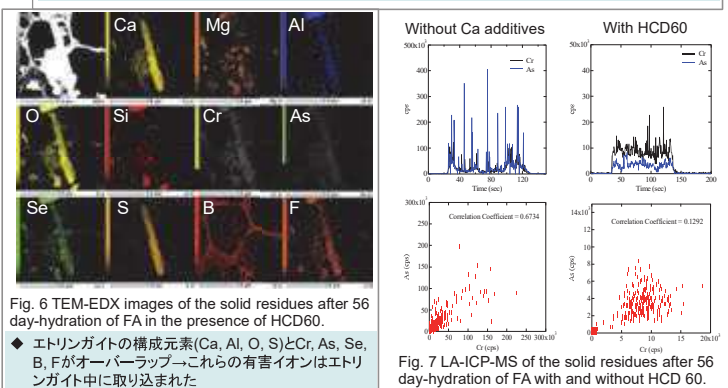
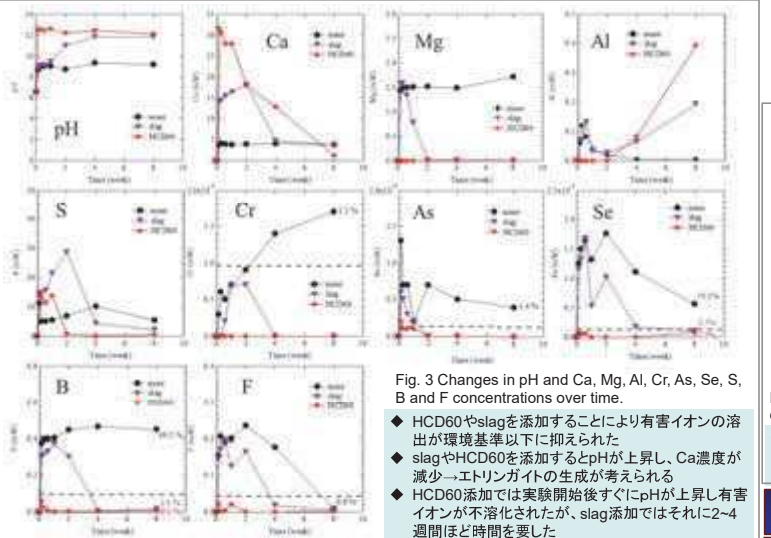
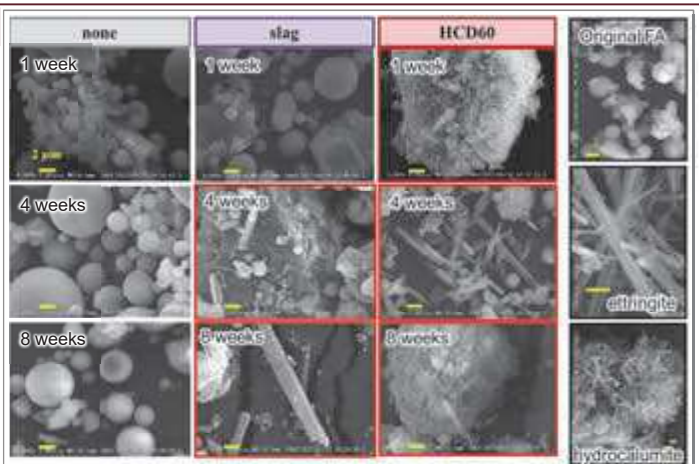
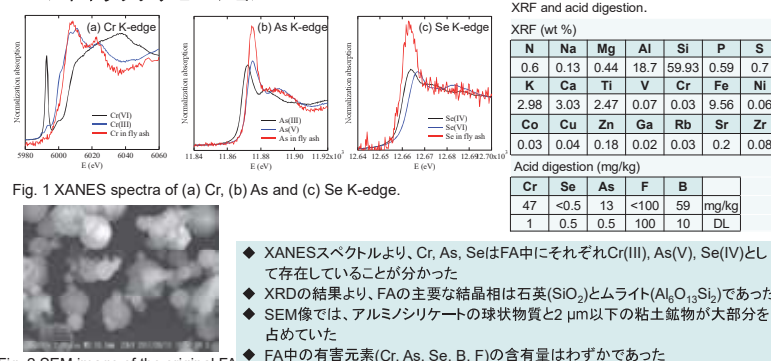


実験方法

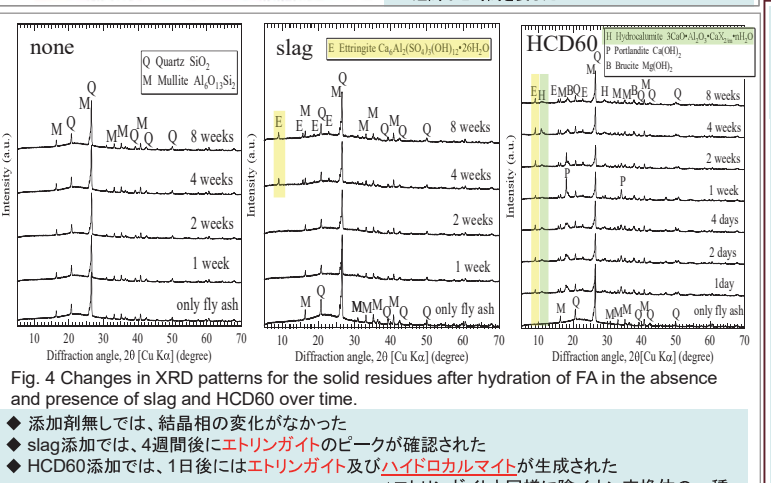
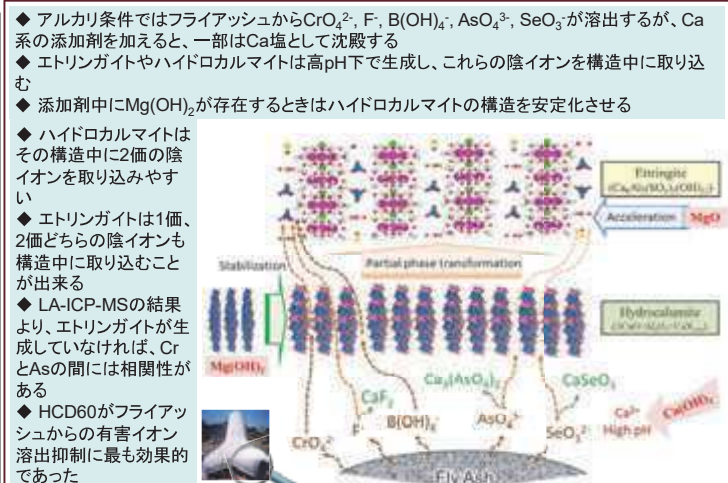


結果および考察

FAのキャラクタリゼーション



まとめ



酸化ガリウム多形の局所構造解析

吉岡聡¹, 末松佑介¹, 山本知一¹, 安田和弘¹, 松村晶¹, 小林英一²

¹九州大学, ²九州シンクロトロン

酸化ガリウム(Ga_2O_3)は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)と同様に多くの結晶構造を持つ多形であることが古くから知られている。近年、非平衡プロセスや添加元素のドーピングなどを行った材料合成の結果、 β 相以外の準安定相 Ga_2O_3 生成の報告がされている。本研究では、吸収端近傍 X 線微細構造 (NEXAFS) 測定さらにそれらのスペクトルを解釈するために第一原理計算により α 相及び β 相 Ga_2O_3 の微細構造について知見を得ることを目的とした。

試料は、ゾル-ゲル法で作製した。NEXAFS測定は、九州シンクロトロン光研究センターのビームラインBL12で行い、 $\text{Ga } L_3$ 吸収端(1.1 keV)を全電子収量法で測定した。試料をカーボンテープに固定し、 1×10^{-7} Pa, 室温で測定した。

図 1 に各焼成温度で合成した $\text{Ga } L_3$ 吸収端の NEXAFS の結果を示す。実験スペクトル 1120~1130 eV で焼成温度の変化によってスペクトルが明瞭に変化している。300 °C および 500 °C 焼成の試料では、その領域にピークは見られないものの、600 °C で隆起が始まり、700 °C ではピークが出現している。計算スペクトルによる解釈および XRD 構造解析およびによる結果から、500 °C および 600 °C 間のスペクトル変化は、 β 相 Ga_2O_3 の生成に伴うものであると考えられる。

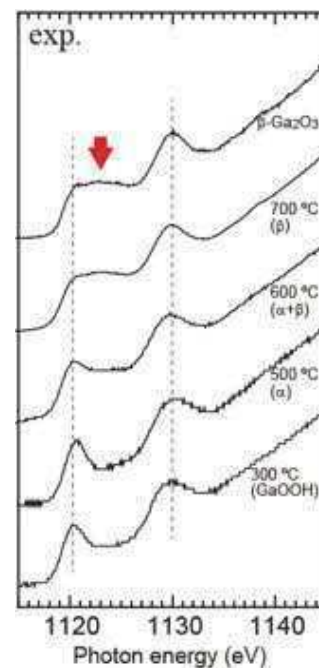


図 1 各焼成温度での $\text{Ga } L_3$ 吸収端の NEXAFS



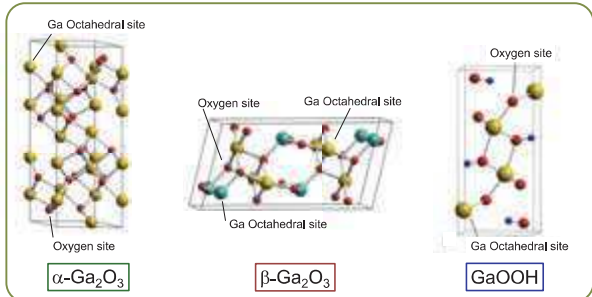
酸化ガリウム多形の局所構造解析

九州大学 ○吉岡 聡、末松 佑介、山本知一、安田 和弘、松村 晶
九州シンクロトロン光研究センター 小林 英一

研究背景

酸化ガリウム(Ga_2O_3)

- α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 相からなる多形
- 理論計算上1600 Kまで β 相安定、その他 α 、 γ 、 δ 、 ϵ 相は準安定相
- ワイドギャップ半導体
- 有機化合物の分解触媒
- ソル・ゲル法による合成では、低温で GaOOH 生成



Ga_2O_3 代表的な結晶構造と GaOOH の結晶構造

NEXAFS実験

九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)のビームラインBL12

- $\text{Ga } L_3$ -edge(1.1 keV)
- 全電子収量法

目的

α 相から β 相への変化過程では、Ga原子の配位数が変化するため、原子配列や組織も大きく変化するが予想される。しかしこの過程についての知見は得られていない。

透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、 α 相から β 相への変化過程での微細組織を観察

試料作成及び分析

試料作製 ... ソル・ゲル法



焼成 温度500 °C
昇温・降温 1 h、保持時間72 h

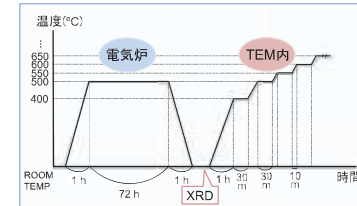
粉末X線回折(XRD)法

1. 使用装置 MultiFlex (RIGAKU製、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線源)
2. 測定条件 $2\theta = 15^\circ \sim 90^\circ$, $0.030^\circ/\text{step}$

透過型電子顕微鏡(TEM)観察

JEM-1300NEF (加速電圧1250 kV)

観察条件

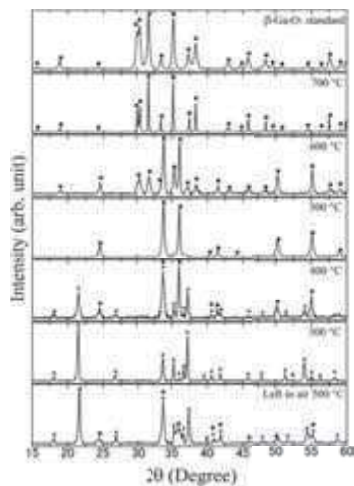


TEM内での加熱

- 500 °C ~ 800 °C, 50 °C/10 minで昇温
- 各温度30分保持
- 10分ごとに明視野像と電子回折図形撮影

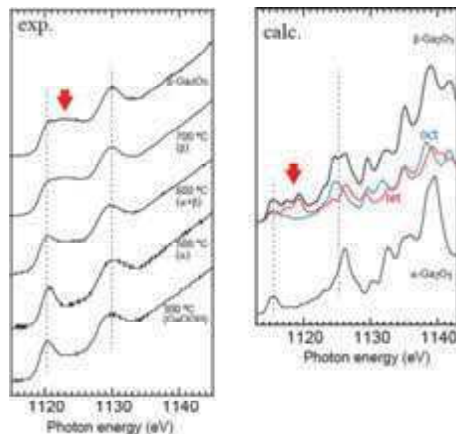
結果および考察

1. 粉末XRD



- 各温度での結晶相を同定
- 300 °C: GaOOH 単相
- 400 °C: α - Ga_2O_3 が生成
- 500 °C: α - Ga_2O_3 単相
- 600 °C: β - Ga_2O_3 が生成
- 700 °C: β - Ga_2O_3 が単相

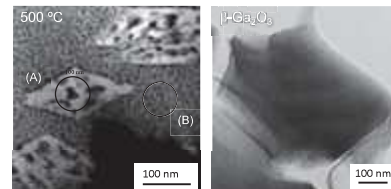
2. $\text{Ga } L_3$ -edge NEXAFS



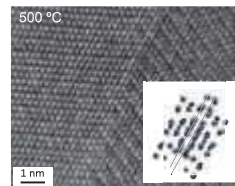
- 実験スペクトル1120 ~ 1130 eVで焼成温度の変化によってスペクトルが明瞭に変化。300 °Cおよび500 °C焼成の試料では、その領域にピークは見られないものの、600 °Cで隆起が始まり、700 °Cではピークが出現。
- 計算スペクトルによって α 相 Ga_2O_3 と β 相 Ga_2O_3 のスペクトルの違いを特徴付けているピークは4配位サイトによると解釈。

3. TEM & STEM

HAADF-STEM



HR-TEM



- 500 °C焼成試料明視野像では、菱面体型の比較的大きな粒(A)とそれ以外の微細な粒(B)の2種類の組織を観察。
- (A)および(B)の電子回折図形では、スポット状、リング状の違いがあるが、いずれも α 相に帰属された。すなわち α 相中には、形状の異なる2種の組織が存在。
- (A)および(B)共に多数の孔が存在するメソポーラス構造で形成。
- 高分解能(HR)TEM像及び電子回折図形では、原子配列、スポットに鏡像関係性が現れ、双晶と確認できる。晶帯軸[021]の α 相 Ga_2O_3 格子モデルで示すように、双晶面は(300)。

まとめ

○ソル・ゲル法によって作製した Ga_2O_3 の微細構造をNEXAFS, XRD, TEMを用いて観察した。

$\text{Ga } L_3$ -edge NEXAFSで観察された焼成温度によるスペクトル変化は、理論スペクトルから $\text{Ga } 4$ 配位サイトに起因するものであり、XRD測定及びTEM観察の結果とも良い一致をした。

高速重イオン照射による MgAl_2O_4 の欠陥構造と不規則化過程

吉岡聰¹, 鶴田幸之介¹, 山本知一¹, 安田和弘¹, 松村晶¹, 杉山武晴¹

大場洋次郎², 石川法人², 奥平幸司³, 小林英一⁴,

¹九州大学, ²日本原子力研究機構, ³千葉大学, ⁴九州シンクロトロン

MgAl_2O_4 は、放射線照射に優れた耐性を持つことが知られている。このような特性は、スピネル型構造である MgAl_2O_4 の Mg と Al のサイトの交換，すなわちカチオンの不規則化と密接に関係している。しかし、不規則化の発達過程の微細構造解析は十分には理解されていない。本研究では、 MgAl_2O_4 に高速重イオンを照射し、それ伴った微細組織を定量的に観察することを目的とした。特に、イオン照射で生じる飛跡領域の形状について小角 X 線散乱法 (SAXS) により観察した。さらに、カチオン不規則化での Mg および Al の局所構造変化を各元素で個別に観察するために X 線吸収分光法 (XAFS) を適用した。

イオン照射実験は、JAEA のタンデム加速器で行い、 MgAl_2O_4 多結晶に 100 MeV Xe イオンを照射した。照射量増加に伴う変化を観察するために、照射量 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 範囲で 5 種設定した。SAXS 実験は、SAGA-LS BL06 で行い、カメラ長 1.0 m、波長 $1.5 \text{ \AA}$ に設定した。XAFS 測定は、KEK PF-BL11A で行い、照射及び非照射試料について、Mg *K*-edge 及び Al *K*-edge XANES を蛍光法により測定した。

図 1 に 100 MeV Xe イオンを $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ まで照射した MgAl_2O_4 の SAXS パターンを示す。図 1 (a) はイオン照射方向と平行に X 線を入射した場合の散乱像であり、同心円状の散乱パターンからイオントラックの半径を評価することができる。一方、図 1 (b) は試料を X 線ビーム方向に対して 15° 傾斜した場合の散乱像であり、ストリークからイオントラックの長さとの径のアスペクト比が大きいことがわかる。

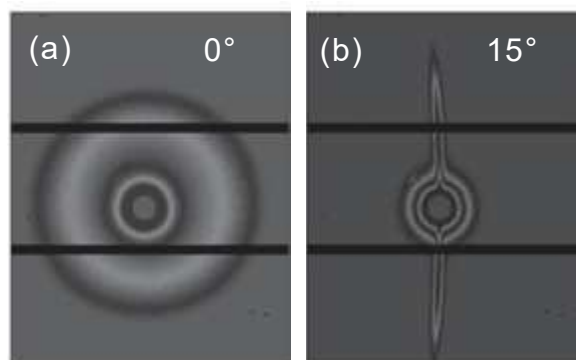


図 1 MgAl_2O_4 試料の小角 X 線散乱パターン (a) 傾斜角 0° , (b) 傾斜角 15°

高速重イオン照射による MgAl_2O_4 の欠陥構造と不規則化過程

吉岡 聡^{1*}, 鶴田 幸之介¹, 山本 知一¹, 安田 和弘¹, 松村 晶¹, 松村 晶¹, 杉山 武晴², 大場 洋次郎³, 石川 法人³, 小林 英一⁴, 奥平 幸司⁵

¹ 九州大学 工学研究院

² 九州大学 シンクロトロン光利用研究センター

³ 日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門

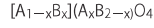
⁴ 九州シンクロトロン光研究センター

⁵ 千葉大学 融合科学研究科

*syoshioka@nucl.kyushu-u.ac.jp

背景 & 目的

スピネルのカチオンが不規則化

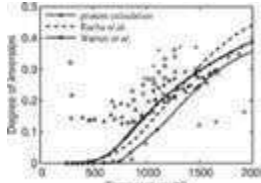


x: inversion parameter

x = 0: ideal spinel

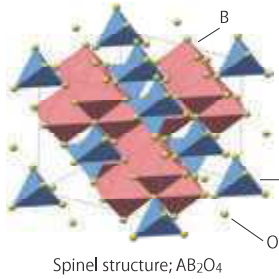
x = 2/3: random spinel

x = 1: invers spinel



Seko et al., PRB, 73, 094116 (2006)

Under swift heavy ion (SHI) irradiation, structural changes related to the cation disordering of MgAl_2O_4 has been observed, but not fully been revealed. It is also necessary to focus on the structural dependence on the fluence of SHIs. Moreover, experimental determination of the local structure of MgAl_2O_4 , including a control, irradiation free sample, can only be understood by a theoretical approach. In this study, cation disordering in MgAl_2O_4 was investigated with a combination of XANES and DFT calculation spectra, and the inversion degree of the spinel cation was quantitatively determined.



Spinel structure; AB_2O_4

実験

イオン照射

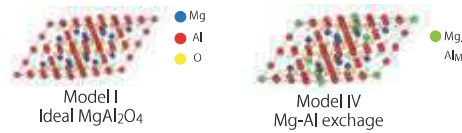
- 日本原子力研究開発機構 東海センター
- タンデム加速器ビームライン H1
- 100 MeV Xe ions
- 照射量; 3×10^{11} , 5×10^{11} , 1×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} / cm^2

XAFS

- Photon Factory BL11A
- Fluorescence mode
- Mg K-edge (1300 eV), Al K-edge (1550 eV)

First Principles methods

- 1st. 構造最適化 PAW(VASP)
- 2nd. スペクトル計算 FL-APW(Wien2K)

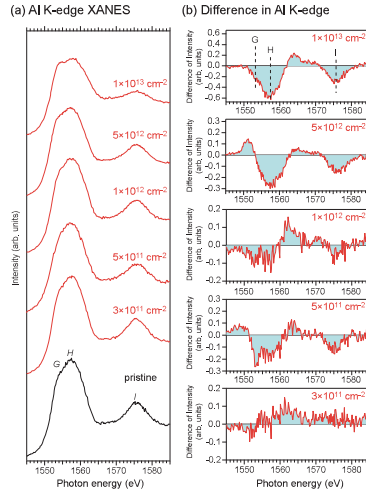
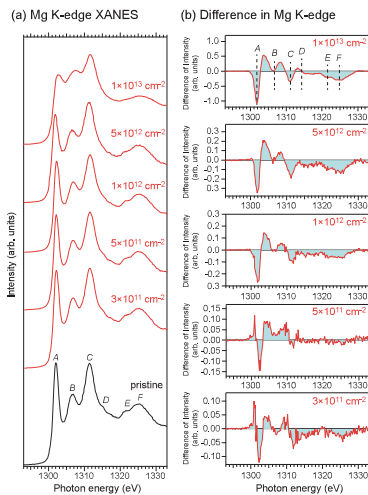


SAXS

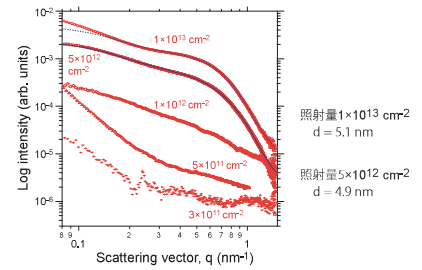
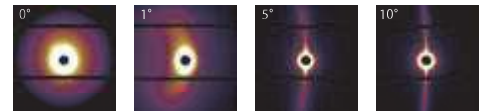
- SAGA-LS
- BL06 (九州大学ビームライン)
- 波長; $\lambda = 0.15$ nm
- カメラバス; 1.5 m

結果

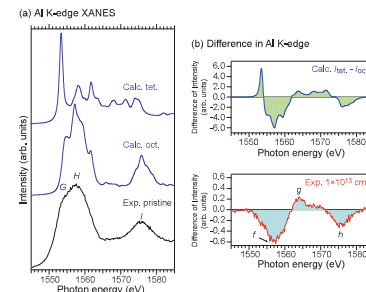
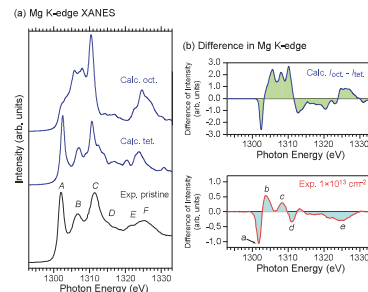
Experimental XANES



Experimental XANES



Theoretical XANES



結論

We investigated the disorder in the MgAl_2O_4 spinel with a focus on the local structure of cations.

Experimental and theoretical XANES spectra were directly and independently examined to determine the local structure surrounding Mg and Al atoms irradiated with SHIs.

Depending on the fluences of SHI, the changes in the experimental spectral were observed for both the Mg K-edge and Al K-edge and the results were interpreted as site exchange between the A site of Mg and the B site of Al in the spinel structure.

CO 酸化反応における Pt/FeO_x 触媒の構造変化の追跡

中浦良太・重信 咲季・杉山武晴・北條元・永長久寛
九州大学総合理工学府・シンクロトロン光利用研究センター

貴金属触媒の高機能化手法の一つとして遷移金属酸化物との複合化が有効であり、当研究室では Pt-FeO_x 共担持触媒が Pt 担持触媒に比べて高い CO 酸化活性を示すことを見出している。本研究では相互作用に影響を与える因子として FeO_x 担体に着目し、FeO_x 担体の構造が触媒特性に及ぼす効果について検討した。

XAFS 測定は九州大学シンクロトロン光利用研究センタービームライン (SAGA-LA-BL06) にて行い、Fe-K 端 XAFS スペクトルは透過法にて、Pt-L3 吸収端スペクトルは SDD 検出器を用いた蛍光法により測定した。

1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ に対して 200°C で H₂ 還元処理を施した後、200°C での CO 酸化反応を経験することで 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ の触媒特性が向上した。この際の FeO_x 担体構造の変化を XRD, XAFS 測定により追跡したところ、水素還元処理により Fe³⁺→Fe²⁺の還元反応に伴いコランダム型からスピネル型に変化し、CO 酸化反応後に Fe²⁺→Fe³⁺の再酸化反応が進行し、担体構造が γ -Fe₂O₃ (欠陥スピネル型) に変化したことがわかった。一方、Pt 価数は 4 価であり、H₂ 還元時に還元され、CO 酸化反応時には還元された。H₂-TPR 測定および酸素濃度を切り替えた際の CO 酸化特性の変化と比較検討し、反応性の高い格子酸素を有する γ -Fe₂O₃ に変化することで CO 酸化特性が向上したと考えられる。

CO酸化反応におけるPt/FeO_x触媒の構造変化の追跡

(九州大) 中浦 良太・〇重信咲季・杉山 武晴・北條 元・永長 久寛

緒言

貴金属触媒の高機能化

・異種金属との複合化

✓リガンド効果

電子状態の変化による
活性の向上

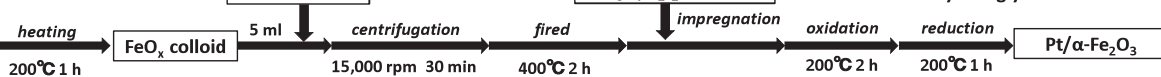
✓アンサンブル効果

アンサンブル数の減少による
反応選択率の変化

実験方法

● Pt/FeO_x触媒の調製

Fe(C₅H₇O₂)₃ 2.0 mmol
PVP 20.0 mmol
TEG 200 ml



● キャラクターゼーション

・ XAFS (SAGA-LS BL06)

✓透過法 (Fe-K端)

✓蛍光法 (Pt-L₃端)

Fe-K端の蛍光 (約6.4 keV) の影響を緩和するため
検出器前方にAlフィルタを設置

・ STEM-EDS (JEM-ARM200F)

✓加速電圧: 200 kV

・ XRD (RINT2200)

✓管電圧: 40 mV

✓管電流: 40 mA

● CO酸化活性試験 (GC-8AIT)

固定床流過式

反応ガス: 0.5% CO-0.25% O₂-He(balance) 20 ml/min

反応温度: 90, 120, 150, 180, 200℃

触媒重量: 20 mg

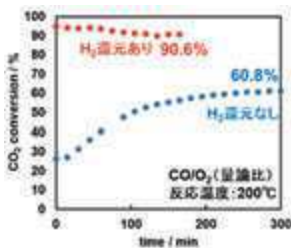
検出器: TCD

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{[\text{CO}_2 \text{ 濃度}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2 \text{ 濃度}]_{\text{max}}} \times 100$$

結果・考察

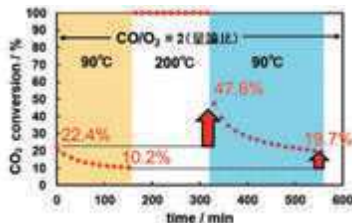
● CO酸化活性試験

・ H₂還元による効果



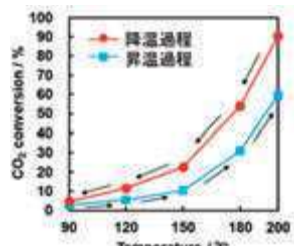
✓ H₂還元処理により高活性化

・ CO/O₂ = 2 (量論比) 200℃の効果



✓ CO/O₂ = 2 (量論比) 200℃での 処理が触媒の高活性化に有効

・ 反応経路による影響



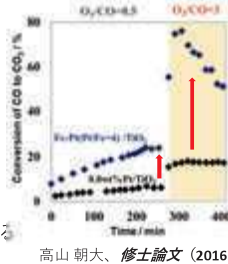
降温過程: 高温での反応後に低温で反応
昇温過程: H₂還元後、直ちに低温で反応

✓ CO/O₂ = 2 (量論比) 200℃の 有効性を確認

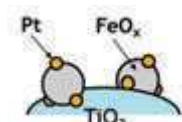
【前処理条件】

H₂還元 + CO/O₂ = 2 (量論比) 200℃
→ 高活性化に有効

< 先行研究 >



高山 朝大、修士論文 (2016)

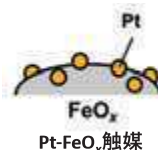


PtとFeO_xの複合が
高活性化に有効

✓ CO酸化反応機構解明に向け
反応時の触媒構造に関する
詳細な検討が必要

< 本研究 >

Pt, FeO_xの構造を透過法, 蛍光法XAFSにより追跡し,
CO酸化特性と触媒構造の関係を明らかにする



Pt, FeO_x構造に注目するため
Pt-FeO_x触媒 (TiO₂未使用) を調製

反応前後の触媒構造をXAFS等により追跡

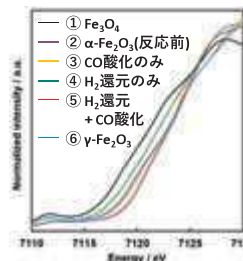
✓ FeO_x: 透過法 (Fe-K端)

✓ Pt: 蛍光法 (Pt-L₃端)

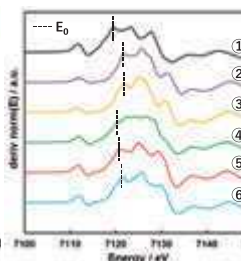
● XAFS等による触媒構造の追跡

・ FeO_x構造の変化

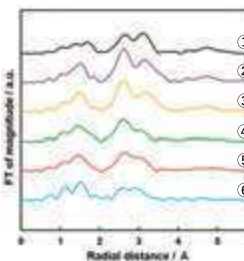
✓ XANES Fe-K端



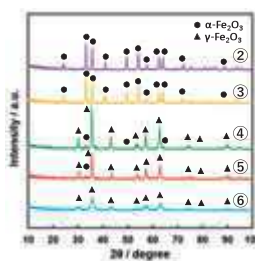
✓ XANES Fe-K端 (微分形)



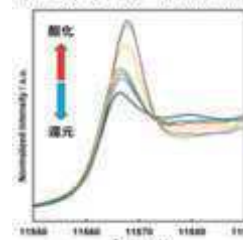
✓ EXAFS Fe-K端



✓ XRD



・ Pt価数の推移 (white line強度による評価)



【標準試料】

— Pt foil

— PtO₂

【Pt/α-Fe₂O₃】

— 焼成直後

— CO酸化のみ

— H₂還元のみ

— H₂還元 + CO酸化200℃

— H₂還元 + CO酸化200℃ + CO酸化90℃

・ FeO_x

✓ H₂還元: E₀が低エネルギーにシフト

✓ CO酸化: E₀が高エネルギーにシフト

再酸化によりXANESがγ-Fe₂O₃に近い形状に変化

※CO酸化のみ: α-Fe₂O₃構造を維持

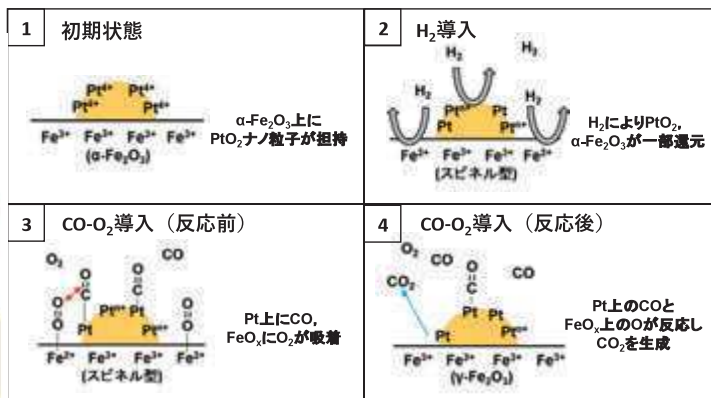
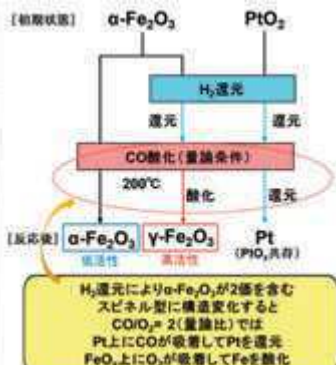
・ Pt

✓ 反応前: 4価のPtO₂

✓ H₂還元: white line強度の低下

✓ CO酸化: white line強度がわずかに低下

● CO酸化反応機構



結言

・ Pt/FeO_x触媒では、H₂還元およびCO/O₂ = 2 (量論比) 200℃での処理が高活性化に有効であると示唆された。

・ XAFSによる構造解析の結果、H₂還元およびCO/O₂ = 2 (量論比) 200℃での処理によりFeO_x担体がα型からγ型に構造変化したことが明らかとなった。

・ 反応機構としては、H₂還元後にCO-O₂ガスを導入するとPt上にCO、FeO_x上にO₂が吸着し、Pt-FeO_x界面で反応してCO₂が生成することが考えられる。

テンダーX線を用いた斜入射広角X線回折による 結晶性ポリマー薄膜の膜厚方向の構造解析

○神谷和孝¹、平井 智康^{1,2}、小椎尾 謙^{1,2}、高原 淳^{1,2}

¹九大先端研、²WPI-I2CNER

【緒言】

高分子薄膜材料の機能や物性の本質を理解するためには、薄膜最表面からバルクに向かって形成される分子鎖凝集構造を詳細に解明することが必要不可欠である。本研究では膜最表面の構造評価を可能にする Tender 領域の X 線を用いた微小角入射 X 線広角回折 (GIWAXD) 測定に基づき、側鎖型ペリレンジイミド含有高分子 (Pac12-PDI) 薄膜の最表面からバルクへの分子鎖凝集構造を詳細に解析することを目的とした。

【実験】

試料は、Pac12PDI 薄膜を用いた。深さ方向の構造は、テンダーX線 ($\lambda = 0.5$ nm) を用いた GIWAXD 測定に基づき評価した。テンダー領域の GIWAXD 測定は SAGA-LS の九州大学ビームラインで行った。入射 X 線波長を 0.5 nm、カメラ長を 314.14 mm とした。視斜角 (α_i) は 0.2、0.4、0.5、0.6° とし、それに対応する X 線侵入深さは、それぞれ 4 nm、8 nm、25 nm、50 nm、120 nm である。

【結果と考察】

Fig.1 に各視斜角における膜厚 140 nm の Pac12PDI の GIWAXD パターンを示す。入射角 0.2° は最表面近傍の構造を反映しており、Pac12PDI が $a = 2.41$, $b = 0.74$, $c = 5.98$, $\beta = 108^\circ$ (Type 1) の単斜晶を形成しその芳香環が基板に対して垂直に配向した edge-on 構造を形成するモデルで帰属される回折ピークが子午線方向に観測された。視斜角の増加に伴い、Type 1 の異なる配向のモデルを考えることで帰属される新たな回折ピークと、 $a = 2.38$, $b = 0.74$, $c = 6.0$, $\beta = 71^\circ$ (Type 2) からなる単斜晶の配向の異なるモデルを考えることで帰属される回折ピークが混在して観測され始めた。これらの結果より、疎水的なアルキル基が表面に濃縮した Type 1 の edge-on 構造が薄膜の最表面に高い濃度で存在していることは明らかである。

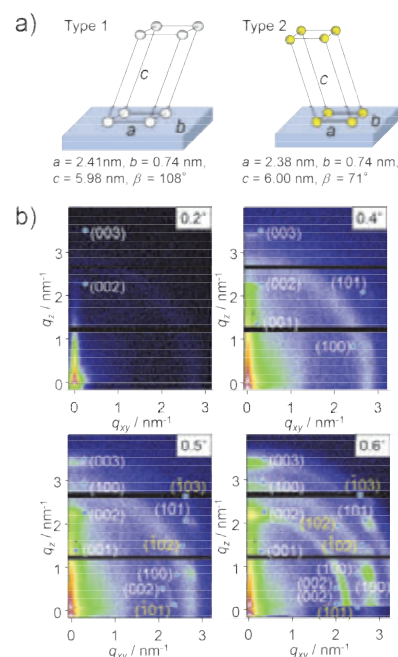


Figure 1. a) Two kinds of crystalline lattice b) 2D GIWAXD patterns with tender X-ray of Pac12PDI film at given α_i .

テンダーX線を用いた斜入射広角X線回折による 結晶性ポリマー薄膜の膜厚方向の構造解析

○神谷和孝^{1,2}、平井 智康^{1,2}、檜垣 勇次^{1,2}、小椎尾 謙^{1,2}、高原 淳^{1,2}

¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

² International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER), Kyushu University

*E-mail : takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

INTRODUCTION

高分子薄膜の機能の向上には、
分子設計と構造制御が重要。
薄膜内部の構造の設計および制御のためには、
精密な一次構造の解析が重要。
薄膜構造評価 → 斜入射小角X線散乱 (GI-SAXS)
斜入射広角X線回折 (GI-WAXD)
Hard X-rayを用いた斜入射散乱法は、薄膜の構造解析には最適。
深さ方向の構造解析
X線の侵入深さの制御の困難さのために精密な解析は不可能
Tender X-ray : 入射角度に対するX線の侵入深さが緩やかに変化

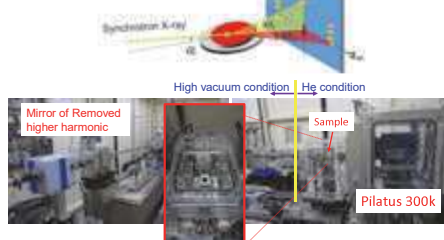
目的

薄膜内部での深さ方向の構造、基板界面、最表面
Tender X-rayを用いたGI-WAXDによる精密な構造解析

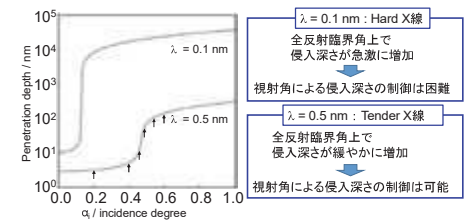
EXPERIMENTS

Characterization of depth profiling along the thickness direction

Kyushu University Beamline, SAGA-LS
Wavelength : 0.5 nm
Detector : Pilatus3 (314 mm)
Exposure time : 300 sec



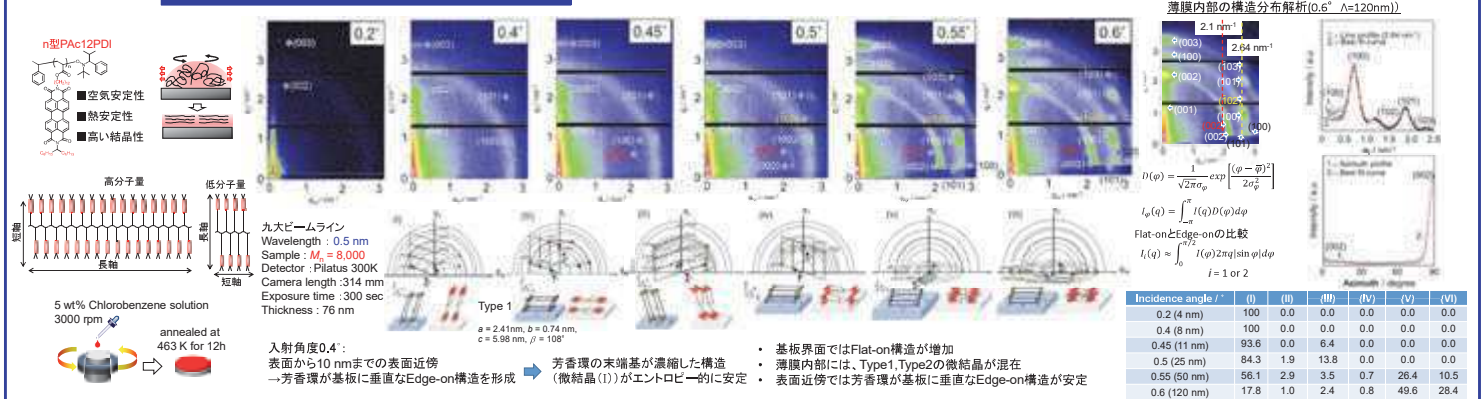
異なるエネルギーのPAC12PDI薄膜への侵入深さ



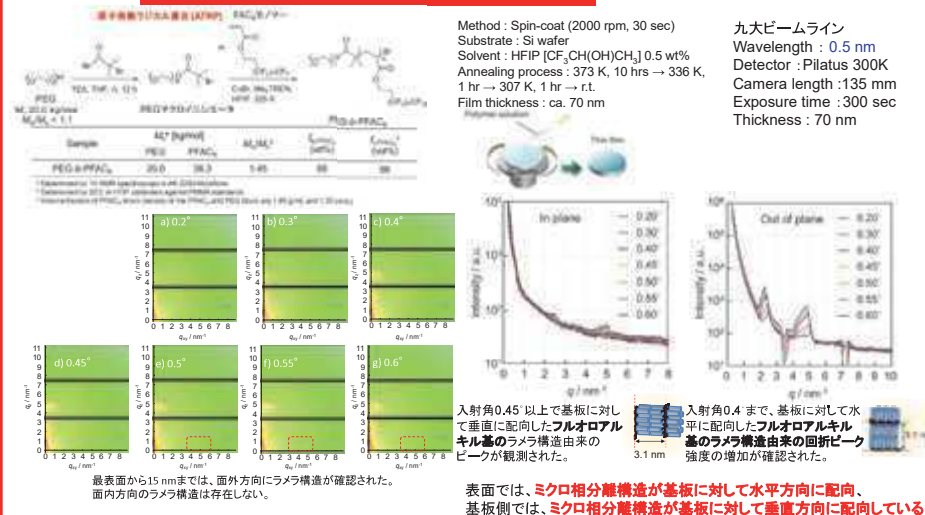
薄膜に含まれる微結晶の構造解析および
深さ方向の構造依存性の解明には、Tender X線が有用

RESULTS and DISCUSSION

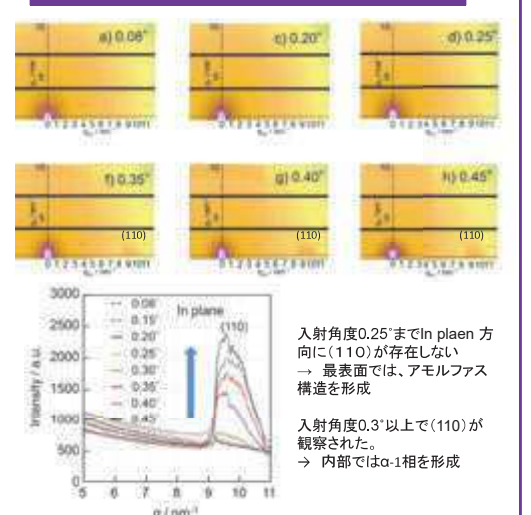
GI-WAXD measurement of PAC12PDI



GI-WAXD measurement of PEG-b-PFAC8



GI-WAXD measurement of iPP thin film



CONCLUSIONS

■PAC12PDI薄膜は、表面近傍では排除体積効果の観点から側鎖基が基板に対して垂直に配向する状態が熱力学的に安定であり、Edge-on配向が表面近傍に多く存在している。

■PEG-b-PFAC8薄膜は、熱処理前では、ラメラ構造の配向はランダム構造を形成していたが、熱処理により表面では、ミクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向、基板側では、ミクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向している。

■Si基板上に成膜したアイソタックチックポリプロピレン薄膜は、最表面では、アモルファス構造を形成し、内部ではα-1相を形成している。

■Tender X線を用いたGI-WAXD測定は、薄膜試料の分子鎖凝集構造、深さ方向の依存性および最表面の構造解析に有益である。

ACKNOWLEDGMENTS

本研究は、JST、未来社会創造事業、JPMJMI18A2の支援を受けたものです。

本研究の一部は、MEXT/JST 光・量子融合研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」および内閣府革新的研究開発推進プログラムImPACTの支援を受けて実施しました。

X線吸収分光測定による加硫接着反応過程における 硫黄の化学状態追跡

市岡春輝¹、○神谷和孝²、小椎尾 謙^{1,3}、高原 淳^{1,3}

¹ 九大院工、² 九大先導研、³ WPI-I2CNER

【緒言】

天然ゴムと金属の接着には加硫接着と呼ばれる手法が用いられるが、その接着機構の解明は殆ど行われていない。本研究は、ポリイソプレンおよび鉄の加硫接着反応過程における硫黄の化学状態変化の解明を目的とする。

【実験】

被接着体（鉄）と接着剤（架橋ゴム）間界面積を確保するため、鉄ナノ粒子をイソプレン中に添加した。この加硫接着反応試料を混合後、170°C で種々の時間(4~23 時間)加熱反応したこの試料について、九大ビームラインにて硫黄 K 吸収端の X 線吸収分光測定(XAS)を行った。

【結果および考察】

図 1 は、種々の時間加熱したポリイソプレンゴムの加硫接着反応中に鉄ナノ粒子を添加した混合試料の硫黄 K 吸収端近傍構造スペクトルである。加熱後の試料では、2472 eV の吸収端エネルギーが高エネルギー側へシフトし、ホワイトラインの強度の低下が観測された。高エネルギー側へのシフトは、硫黄の連鎖数の減少を、強度の低下は硫黄間のみの結合から、硫黄と別の原子との結合へ変化したことを示す。これらのことから、ポリスルフィド結合を持つ硫黄単体が減少し、硫黄と別の原子間で新たなスルフィド結合が生成したと考えられる。また、加熱時間の増加とともに 2475 eV 付近に ZnS 由来のピーク、2482 eV 付近に SO_4^{2-} 由来のピークが出現した。これらより、加硫接着反応過程において、ZnS が形成され、加熱時間のさらなる増加により、反応過程で形成された ZnS、または、架橋したポリスルフィド結合の酸化反応が起こったと推測される。鉄ナノ粒子を接着剤と混合し被接着体と架橋ゴム間の界面を増加させた試料について、XAS 測定による加硫接着反応追跡により、加硫接着の進行および界面に形成される化学結合の評価が可能であることが示唆された。

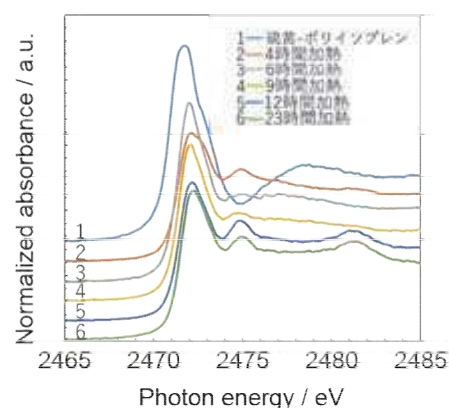


図 1 加硫接着反応過程の S K-edge XANES スペクトルの時間変化



X線吸収分光測定による加硫接着反応過程における硫黄の化学状態追跡

¹九大院工、²九大先導研、³WPI I²CNER

○市岡 春輝¹、神谷 和孝²、小椎尾 謙^{1,2,3}、高原 淳^{1,2,3}

Introduction



<https://tire.bridgestone.co.jp/run/flat/s001rf/index.html>



<http://www.drworld.com/jp/business/conveyor-belt-and-system/conveyor-belt.php>

過酷な条件で使用されるゴム製品では補強のためにスチールコードが組み込まれる

異なる材料の複合 = マルチマテリアル

➡ 材料間の強い接着が必要

ゴムとスチールコードの接着は加硫接着が主流

➡ 加硫接着の反応機構を知ることは重要

・これまでの研究

オージェ電子分光やX線光電子分光などによる分析が行われてきた

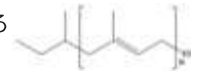
しかし



加硫接着の反応機構の詳細は明らかになっていない

This Work

天然ゴムの主成分であるポリイソプレン



➡ 加硫接着反応を分析

目的

X線吸収分光測定によって化学状態を解析し加硫接着の反応機構を解明する

Experiment

● ゴム混合物の調製

	SA2 / phr	SA8 / phr	SA2Fe / phr	SA8Fe / phr	S-P1 / phr
ポリイソプレン	100	100	100	100	100
酸化亜鉛	10	10	10	10	0
硫黄	8	8	8	8	8
ステアリン酸	2	8	2	8	0
鉄ナノ粒子	0	0	8	8	0

メノウ乳鉢混合

● 加熱条件

温度：170℃
加熱時間：4, 6, 9, 12, 23時間
雰囲気：Ar

● 測定条件 硫黄K殻X線吸収端近傍構造 (S K-edge XANES) 解析



佐賀LS BL06
測定元素：硫黄
測定吸収端：K殻
検出器：イオンチャンバーおよびSDD
測定時間：20 min
測定手法：蛍光法

鉄K殻X線吸収端近傍構造 (Fe K-edge XANES) 解析



佐賀LS BL06
測定元素：鉄
測定吸収端：K殻
検出器：イオンチャンバー
測定時間：15 min
測定手法：透過法

Results and Discussion

X線吸収分光測定

● 硫黄K殻吸収端近傍構造 (S K-edge XANES)

S K-edge XANES解析



1. 接着剤(ゴム)中の加硫反応を追跡

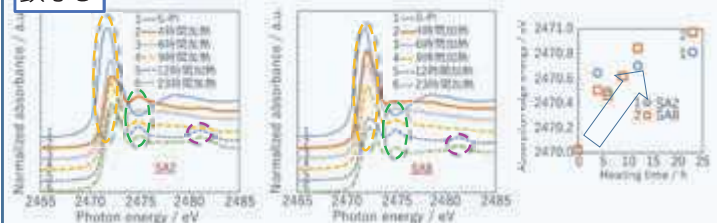
Fe K-edge XANES解析



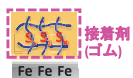
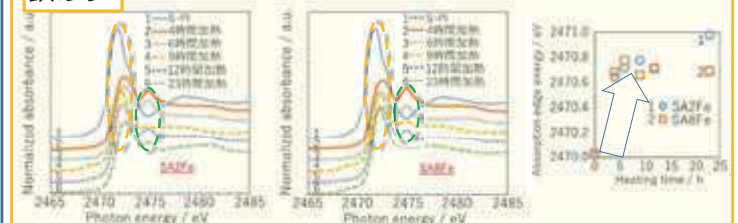
2. 被着体(鉄粒子)とゴム界面の反応を追跡

混合物に鉄粒子(粒径25 nm)を8 phr 添加
...接着界面を増やし界面の反応を見る

鉄なし



鉄あり



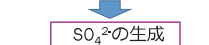
・吸収端エネルギーの高エネルギーシフト
硫黄の酸化およびポリスルフィド結合の連鎖数減少
Chauviret, R. et al. Chem. Phys., 1997, 223, 2-3.

・2475 eVにピーク出現



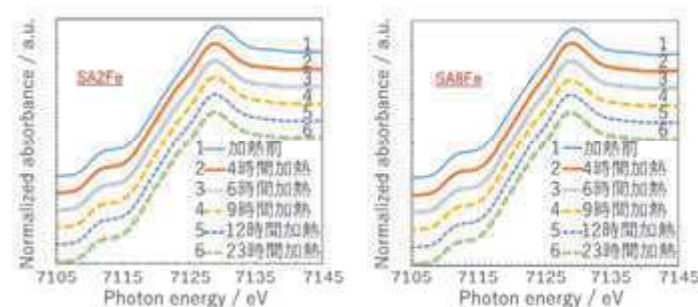
加硫反応における生成物が確認

・長時間の加熱により2481 eVにピークが出現



➢ ZnS
➢ 接着剤中のS 長時間の加熱による酸化反応

● 鉄K殻吸収端近傍構造 (Fe K-edge XANES)

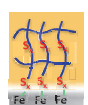


・吸収端エネルギーの低下
➡ 酸化被膜の還元→硫化鉄の生成



鉄は硫黄を介して炭素と結合可能

加硫接着反応の解明につながる



Conclusions

ゴム中で観測された反応

硫黄が反応し新たなスルフィド結合を形成
鉄ナノ粒子の有無に関わらずZnSが生成
鉄の酸化被膜が還元



XANES解析を用いた反応追跡により
加硫接着反応におけるゴム内部の反応および
界面に形成される化学結合の評価が可能

住友電工ビームライン（BL16/17）の現状

山口 浩司

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

住友電気工業株式会社では、放射光を用いて各種の材料や部品を原子レベルで解析することにより、製品競争力向上、新製品開発の迅速化を図ってきた。放射光分析の社内ニーズ拡大に対応するため、九州シンクロトロン光研究センターに硬 X 線用の BL16 と軟 X 線用の BL17 の 2 本のビームライン（以下、BL）を設置し、2016 年 11 月より、本格的な運用を開始し、社内の諸課題の解決に活用している。

住友電工 BL は上述した 2 本の BL により、50 eV～35 keV の広範囲の光子エネルギー領域をカバーしており、H と He を除く全元素の XAFS（X 線吸収分光）測定による結合/配位状態などの評価を可能としている。これに加え、BL16 では硬 X 線を用いた回折/散乱測定による応力/歪等の評価、BL17 では軟 X 線光電子分光法による極表面の組成や化合物状態分析を可能としている。

昨年度の現状報告¹⁾から輸送部の改造や大型設備の設置などの大きな変更はないが、回折/散乱/硬 X 線 XAFS 用の「加熱/冷却/延伸その場測定ステージ」、回折装置への二次元検出器搭載などの整備を実施してきた。

当日の報告では、これらの整備状況を BL の利用状況などと併せて紹介する。

¹⁾ 第 12 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会実施報告書 p70

住友電工ビームライン（BL16/17）の現状

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター 山口浩司

住友電気工業株式会社では、放射光を用いて各種の材料や部品を原子レベルで解析し、製品競争力向上を図ってきた。放射光利用分析へのニーズの拡大に対応するため、BL16とBL17で構成する住友電工ビームラインを建設し、2016年11月より本格的な運用を開始した。

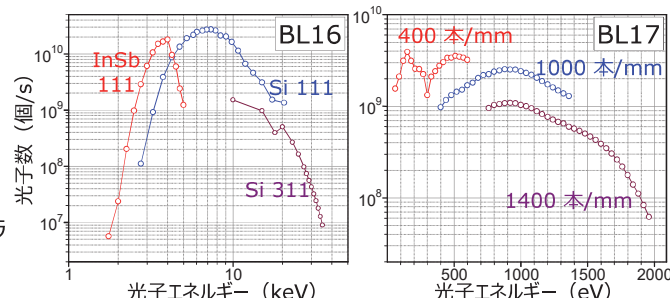
ビームラインの構成とこれまでの利用状況を報告し、製造プロセスの最適化などを目的として設置した、加熱/冷却/延伸 その場評価用ステージを紹介する。

ビームラインの構成

BL16:硬X線-XAFS/回折/SAXS

BL17:軟X線-XAFS/XPS

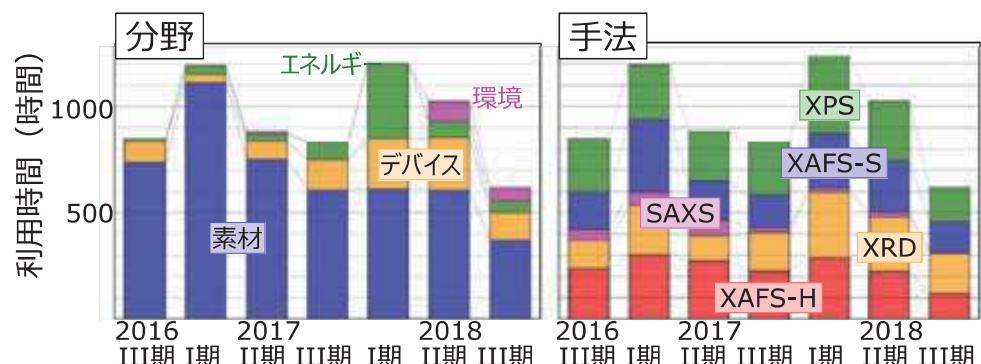
各BLのフラックス



ビームラインの利用状況

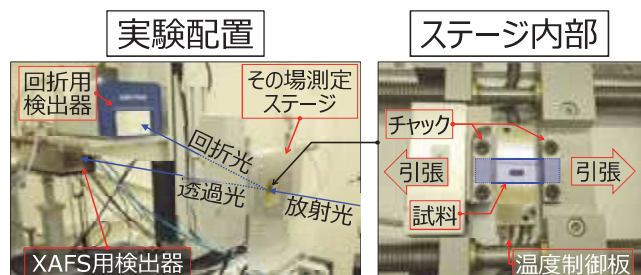
分野：素材が過半を占めるが、光通信用デバイス・エネルギー・環境分野の利用も増加傾向

手法：大きな変化はないが、回折が増加傾向



製造プロセスの最適化などに向けた その場測定技術の開発

種々の環境下で複数の手法で分析 ⇒ 材料の変化/反応の可視化/理解 ⇒ プロセス最適化



Linkam社 10073B	
温度	-100℃ ～ 350℃
延伸倍率	1～5 倍
荷重	0.1N ～ 200 N
雰囲気	大気、不活性ガス
測定対象	樹脂・金属、フィルム・箔
測定方法	回折・XAFS・SAXS

銅箔の加熱による構造変化

試料

:銅箔 50 μm^t

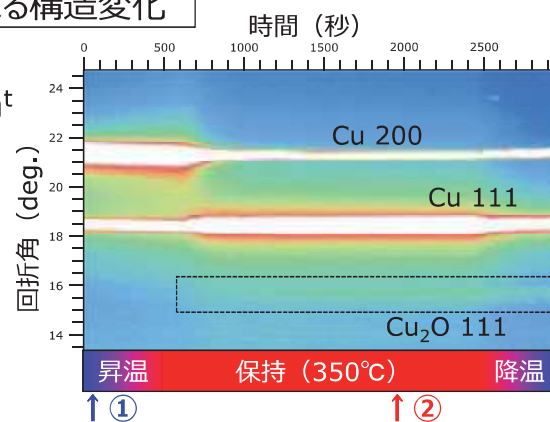
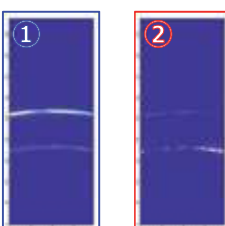
雰囲気

:大気

X線

:18 keV

回折パターン



再結晶化による配向性変化と粗大化、大気による酸化を捉えることに成功

X線異常散乱法を用いた機能性ガラス材料の中距離原子構造の探求

黒木元海¹、細川伸也²、Jens R. Stelhorn^{2,3}、馬込栄輔⁴

¹熊本大学大学院自然科学教育部、²熊本大学大学院先端科学研究部、³DESY、⁴九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

多元系非晶質物質の原子配列を観測するために最も難しい点は、元素ごとの部分構造を求めることである。これを解決するためにこれまでわれわれは、SPring-8やESRFなどの強力な放射光施設を用いてX線異常散乱（AXS）実験を行ってきた。最近われわれは、X線強度が弱い九州シンクロトロン光研究センターを用いたAXS実験法の開発を行った[1]。これは2つのSDD検出器を試料に対して光学的にほぼ等価な位置に配置し、一方を散乱X線強度の角度変化の測定に、他方を蛍光X線強度の補正のために用いた。この検出系を用いることにより、X線吸収端付近の原子形状因子の異常効果による散乱X線強度の変化を、統計精度よく測定することが可能となった。本発表では、開発した装置の概要を説明するとともに、赤外線ガラスファイバー材料の基礎物質であるAs-Seガラスの、As *K*吸収端を利用したAXS実験の成果を報告する。

[1] J. R. Stelhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc. **2054**, 050012 (2019).

異常X線散乱による機能性カルコゲナイドガラスの部分構造研究



黒木元海¹, 細川伸也², Jens R. Stellhorn^{2,3}, 馬込栄輔⁴,

熊本大学大学院自然科学教育部¹, 熊本大学大学院先端科学研究部², DESY³, 九州シンクロトロン光研究センター⁴,

概要

ガラスや液体などの非結晶性物質の構造研究にとって、最も重要な課題は部分原子構造を明確にすることである。 N 成分合金の場合、散乱断面積が異なると、全体で $N(N+1)/2$ の回折実験が必要になる。例えば、X線および中性子回折実験は二元合金の部分構造にとって十分ではない。

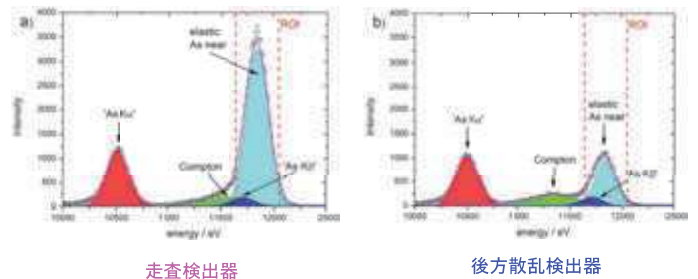
異常X線散乱 (AXS) では、構成元素の吸収端に近い原子形状因子の異常な振る舞いを利用し、元素選択的回折実験を可能にする[1]。この方法では特に、X線および中性子の散乱断面積が互いに非常に類似しているGa、Ge、As、およびSeの合金に非常に有効である。

しかしながら、吸収端に近い微分構造因子 $\Delta_k S(Q)$ を得るためには、弾性散乱信号を蛍光およびコンプトン散乱の寄与から注意深く区別しなければならない。このために、2つのシリコンドリフト検出器 (SDD) を散乱角 2θ で散乱信号を測定するため、および後方散乱で蛍光X線をモニターするために使用した[2]。そのような検出システムを使用して、我々はデータを収集し、 $\Delta_k S(Q)$ を得ることができた。

[1] Y. Waseda, Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization (Berlin-Heidelberg, Springer, 2002).

[2] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc., 2054, 050012 (2019).

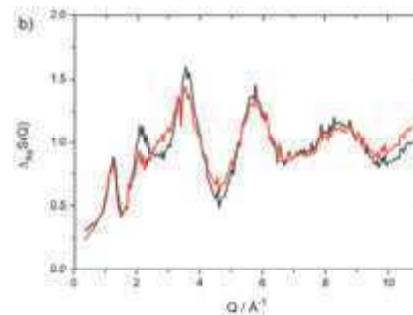
実験データ



走査検出器

後方散乱検出器

$\Delta_k S(Q)$



粗い修正値

正確な修正値

As₂₅Se₇₅ガラスのAs吸収端

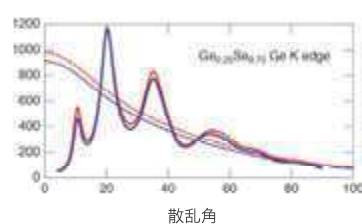
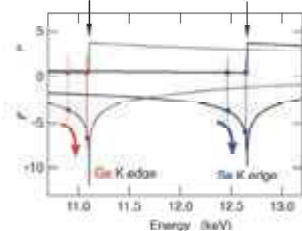
AXSの原理

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(E) + if''(E)$$

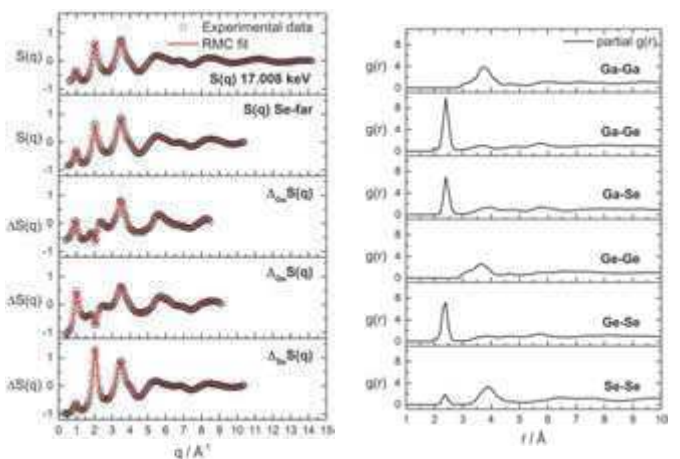
通常項

異常項

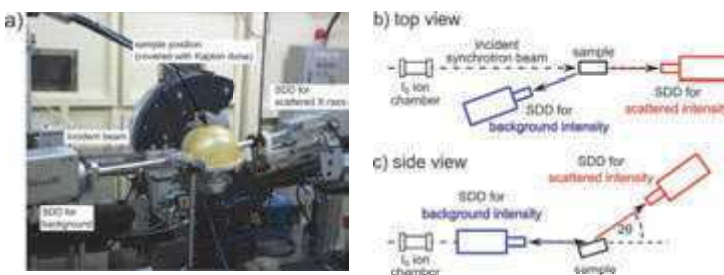
X線散乱強度



ESRFで測定したGa-Ge-Seガラスの実験データ



BL15 / Saga-LSでのAXS実験



$S_{ij}(Q)$ を得るための逆モンテカルロ(RMC)法

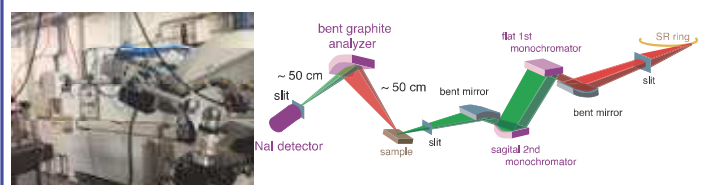
アルゴリズム



プログラム
RMC++パッケージ
原子数
全部で5000
初期設定
ランダム剛体

制約
カットオフ長さ ~ 0.22 nm

ESRFの探知システム



県有ビームラインこの1年

岡島 敏浩

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

2018年度における電子蓄積リングの運転時間は2,163 時間、うちシンクロトロン光の利用時間（通常運転）は1,594 時間であった。加速器の運転は通常、月曜日から金曜日まで行っており、土日と祝日は原則運転停止日である。また、月曜日はマシンスタディ、火曜日から金曜日にユーザー利用が行われている。シンクロトロン光利用時の通常運転時では、午前10 時から午後9 時が利用時間で、火曜日は午後3 時に一旦蓄積電流を廃棄し、再入射を行う2 回入射（利用時間9.5 時間/日）を行っている。その他の曜日は1 回入射（利用時間11 時間/日）である。

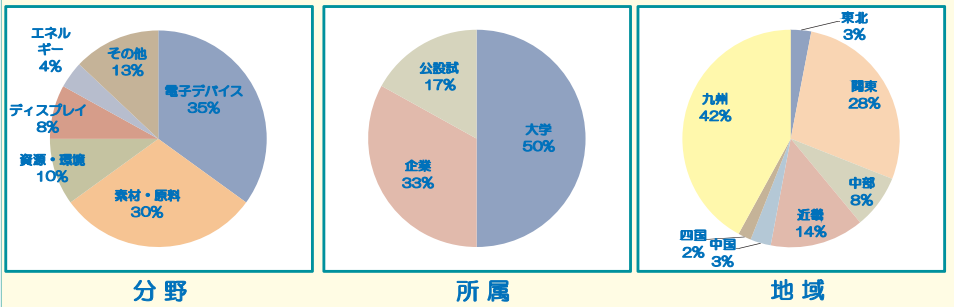
2018年度第2期までの県有ビームライン全体の利用課題数は105 件であった。利用時間の比率としておおよそ大学が50%、企業33%、公設試17%であった。また、利用分野では、多いものから電子デバイス(35%)、素材・原料(28%)、資源・環境(11%)、ディスプレイ(10%)であった。SAGA-LS では、これらの利用の他に、試験研究のための内部スタッフの利用枠を設けたり、また、2016 年度からは、文部科学省が推進する光ビームプラットフォーム（シンクロトロン光：6 機関とレーザー：2 機関）に参画し、XAFS 測定のラウンドロビン実験を行うなどして、利用者の利便性向上に向けた取り組みを日常的に行っている。

ポスターでは、2018 年度の年間を通した実績について報告する。

● SAGA-LS実験研究棟1F



● ビームラインの利用状況(2018年度)：利用時間1,594時間（146件）



● ビームラインの概要

ビームライン	光源 ^{a)}	単色器	光子エネルギー	実験手法	設置者
BL06	BM	2結晶分光器	2.1 keV - 23 keV	XAFS, SAXS	九州大学
BL07	W	2結晶分光器	5 keV - 35 keV	XRD, XAFS, Imaging	佐賀県
BL09	BM	— C.C.M. ^{b)}	白色 (ピーク: 5 keV) 5 keV - 20 keV	LIGA process, Topo	佐賀県
BL10	U	VLS-PGM ^{c)}	30 eV - 1200 eV	PEEM, ARUPS	佐賀県
BL11	BM	2結晶分光器	1.75 keV - 23 keV	XAFS, SAXS	佐賀県
BL12	BM	VLS-PGM ^{c)}	40 eV - 1500 eV	XPS, XAFS, etc.	佐賀県
BL13	U	VLS-PGM ^{c)}	15 eV - 800 eV	ARPES, etc.	佐賀大学
BL15	BM	2結晶分光器	2.1 keV - 23 keV	XAFS, XRD, Topo	佐賀県
BL16	W	2結晶分光器	1.8 keV - 35 keV	XRD, XAFS, etc.	住友電工
BL17	BM	VLS-PGM ^{c)}	40 eV - 3000 eV	XPS, XAFS, etc.	住友電工

a) BM：偏向電磁石、U：アンジュレータ、W：ウィグラー

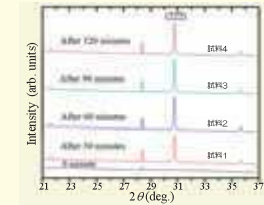
b) C.C.M.：チャンネルカット型モノクロメーター

c) VLS-PGM：不等刻線間隔平面回折格子分光器 (Varied-line-spacing plane grating monochromator)



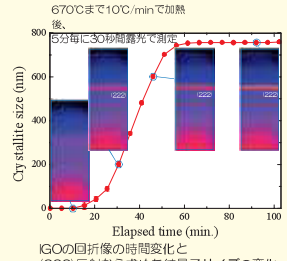
● In-situ XRD計測 (BL15)

従来のXRD測定 (2θ -走査法)



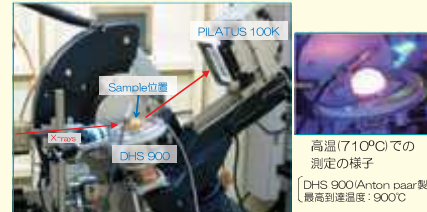
試料1：30分加熱→除冷→XRD測定
試料2：60分加熱→除冷→XRD測定
試料3：90分加熱→除冷→XRD測定
試料4：120分加熱→除冷→XRD測定

In-Ga-O(In:Ga=2:1)薄膜のIn-situ測定



GOの回折強度の時間変化と(222)反射から求めた結晶サイズの変化

BL15でのIn-situ XRD測定

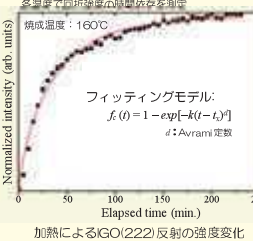


In-situ XRD測定の様子

In-Ga-O(In:Ga)系α-スルホン酸薄膜の加熱による結晶化過程の測定において、従来のXRD測定では、加熱前後の測定のみであった。PILATUS 100K(Dectris製)とDHS 900(Anton Paar製)を用いることで、結晶化過程のIn-situ測定に成功した。

In-Ga-O(In:Ga=9:1)薄膜の結晶化

焼成温度160℃、165℃、170℃、175℃の多温度で回折強度の時間依存性を測定



加熱によるGO(222)反射の強度変化

焼成温度 結晶化の核形成成長
高温 薄膜内部から
低温 基板界面から
(Avrami 定数から)

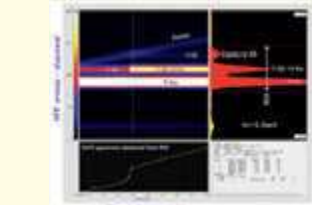
各温度での回折強度の時間依存から結晶化の核形成成長は、焼成温度が高いほど薄膜内部から、低いほど基板界面から起こることを明らかにした。

● 多チャンネル記録による蛍光XAFS測定 (BL07, BL11, BL15)

多成分系試料の蛍光XAFS測定では、観測される蛍光スペクトルのピーク帰属と目的元素ピークのウィンドウングが必要である。蛍光検出器の信号処理系をXAFS計測アプリから同期的に制御することで、「入射X線エネルギー×蛍光スペクトル」を2次元データとして記録するシステムと、その2次元データから目的元素ピークのウィンドウングを「事後」的におこなう処理ソフトウェアを開発した。



蛍光検出器信号処理系制御アプリ：XAFS計測アプリからは「検出器の1つ」として取り扱われる。

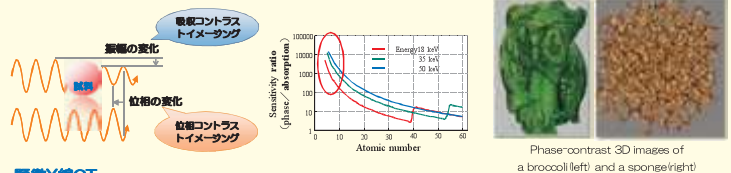


2次元データ処理アプリ：「入射X線エネルギー×蛍光スペクトル」2次元データからROIを確認・設定し「9809」形式で出力する。

● X線CTによる非破壊3次元観察 (BL07)

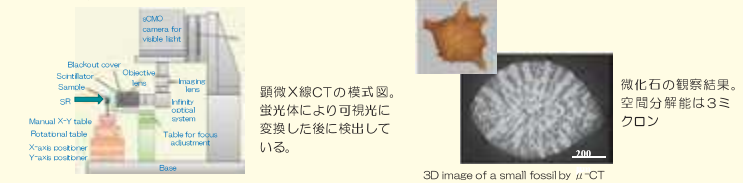
位相イメージング法

位相X線イメージング法は、サンプル透過した際に生じた位相の変化（位相シフト）を画像化する方法で、従来の吸収法に比べて軽元素に対して1000倍以上高感度である。このため、主に軽元素で構成された生体の軟部組織や、有機材料を無造形・高精細に観察することができ。同法の一手法である屈折コントラスト法(ICE)を用いてアスバラガスと発泡ポリマーを観察した結果を示す。内部の詳細な茎構造や柱状構造を高精細に描出できている。



顕微X線CT

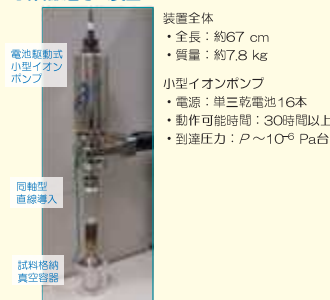
顕微X線CTは、放射光の単色・平行・大強度を利用して非破壊で試料内部の構造をミクロンオーダーで三次元的に可視化する手法である。左図に撮像系の模式図を、右図にエネルギー10 keVのX線を利用して微化石を観察した結果を示す。内部の詳細な構造を描出でき、エッジ部分のラインプロファイルから空間分解能を評価した結果、3ミクロン（画素サイズは1.3ミクロン）であった。測定時間は約4時間である。



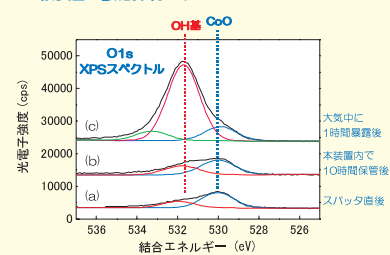
● 可搬型イオンポンプ付き試料搬送導入装置 (BL12)

軟X線を用いた表面分析において、触媒や電極など反応性の高い表面を有する材料は測定前の調整過程で大気暴露による表面汚染や酸化などの問題がある。この様な問題を回避するため、真空中に試料を封じ込め、装置間を移送するための電池駆動可能な小型の超高真空イオンポンプ搭載した可搬型超高真空試料搬送導入装置を開発した。

試料搬送導入装置



Co板表面の酸化抑制効果



本試料搬送導入装置で保管した場合、試料表面の酸化がほとんど起こらない。大気暴露した試料表面はOH基由来の成分が主である。イオンポンプを搭載した試料搬送導入装置を用いることでCo板表面の酸化を1/20以下に抑制できる。

XANES スペクトルの解釈と応用例

岡島 敏浩

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルは X 線の吸収端近傍に現れる微細な構造を持つ X 線吸収スペクトルである。基本的に電子軌道間の遷移に対応し、K 吸収端の場合では、1s 軌道にある電子が X 線のエネルギーをもらうことで、フェルミ準位近傍に存在している空軌道へ遷移する。この時、角運動量の選択側により遷移する先は p 軌道に限定されことになる。Mn, Fe, Co などの第一遷移金属であれば 4p 軌道に対応しており、この 4p 軌道の部分状態密度が第 0 近似として求められることになる。フェルミ準位近傍の電子軌道は局所構造の対称性に敏感であり、同じ価数の元素であっても対称性によってスペクトルの形状が大きく異なる。このスペクトル形状の違いから、目的元素の局所的な立体構造を推定することが可能である。このような解析は、従来より既知構造の標準試料から得られたスペクトルを指紋認証的に用いた解析を行ってきたが、知りたい局所構造を反映した標準試料が存在しないような系の前では無力である。一方で近年、実験研究者でも Wien2k や CASTEP などの第一原理計算のコードを用いることができるようになり、様々な構造モデルに対して XANES スペクトルを計算できるようになった。

ポスターでは、標準試料を用いた指紋認証的な解析の有用性や限界、そして XANES スペクトルの解釈を第一原理計算を用いて行った幾つかの例について紹介する。

XANESスペクトルの解釈と応用例

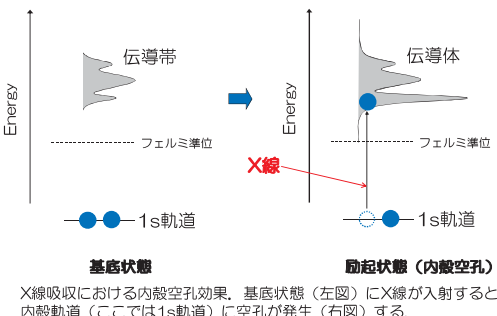
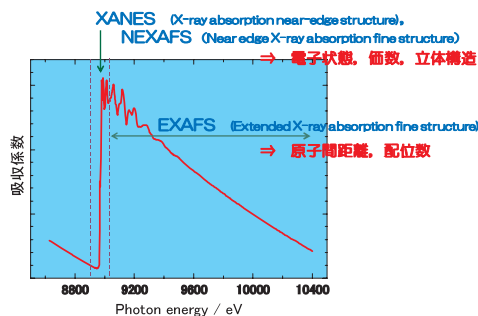
岡島 敏浩 (okaiima@saga-ls.jp)

九州シンクロtron光研究センター ビームライングループ

はじめに

- XANESスペクトルはX線の吸収端近傍に現れる微細な構造を持つX線吸収スペクトルである。基本的に電子軌道間の電子遷移に対応し、K吸収端の場合では、1s軌道にある電子がX線のエネルギーをもらうことで、フェルミ準位近傍に存在する空軌道へ遷移する。この時、電子遷移に関する選択則により遷移する先はp軌道に限定される。Mn, Fe, Coなどの第一遷移金属であればこの空準位は4p軌道に対応しており、この4p軌道の部分状態密度が第0近似として求められる。
- フェルミ準位近傍の電子軌道は局所構造の対称性に敏感であり、同じ価数の元素であっても電子軌道の対称性によってスペクトルの形状が大きく異なる。このスペクトル形状の違いから、目的元素の局所的な立体構造を推定することが可能である。このような解析は、従来より既知構造の標準試料から得られたスペクトルを指紋認証的に用いた解析を行ってきたが、知りたい局所構造を反映した標準試料が存在しないような系では無力である。一方近年、実験研究者でもWien2kやCASTEPなどの第一原理計算のコードを用いることができるようになり、様々な構造モデルに対してXANESスペクトルを計算できるようになった。
- 本報告では、標準試料を用いた指紋認証的な解析の有用性や限界、そしてXANESスペクトルの解釈を第一原理計算を用いて行った幾つかの例について紹介する。

X線吸収スペクトルとXANESスペクトル

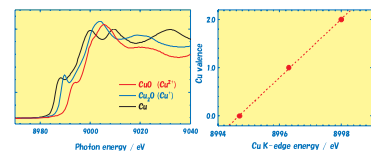
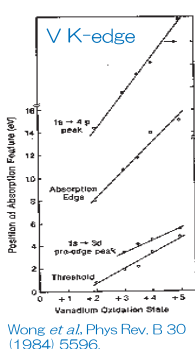
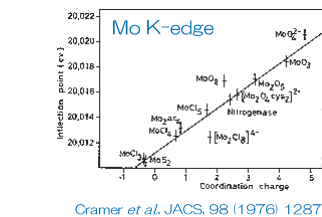


XANESスペクトルの特徴 —(電気双極子遷移)—

- X線吸収強度 $I \propto \mu^2$, $\mu = \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle$
- 電子遷移に関する選択則 (始状態が1s軌道の場合)
 - $s \rightarrow p$: 許容
 - $s \rightarrow s, s \rightarrow d$: 禁制
- 空準位の電子構造を反映 (第0近似として)
ただし、
 - ・内殻空孔効果が無視できる場合
 - ・電子遷移の選択則を満たす軌道のみ

XANESスペクトルの解析と解釈

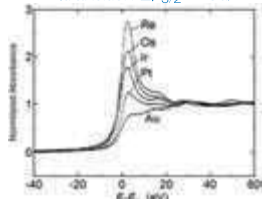
酸化状態



Cu K-edge XANESスペクトルのケミカルシフト

酸化・還元状態

L_3 absorption edges for 5d metals:
(transition $2p_{3/2} \rightarrow 5d$)

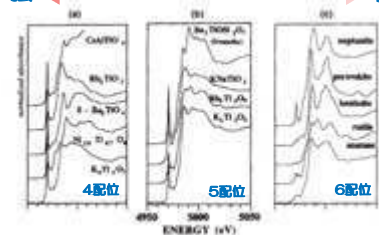


G. Meitzner, et. al., J. Phys. Chem. **96** (1992) 4960

Intensity is proportional to the number of free 5d states and also depends on valence state.

配位数によるプレッジピークの強度変化

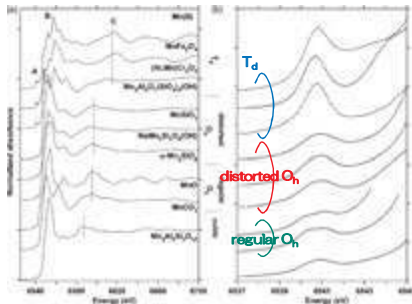
強 ← → 弱



Ti K-edge XANES spectra for selected Ti-model compounds containing 4-coordinated (a), 5-coordinated (b), and 6-coordinated Ti (c).

F. Farges, et. al., Geochim. Cosmochim. Acta., 60, 3023, (1996).

Mn²⁺化合物のXANESスペクトル (対称性とプリエッジの形状の変化)



対称性 形状・強度
低 シarp
高 ブロード



F. Farges, Phys. Rev. B 71, 155109, (2005).

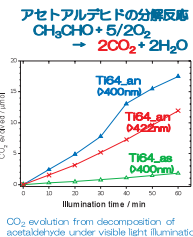
Mn K edge normalized XANES spectra for the Mn(II)-bearing model compounds investigated in this study containing Mn(II) in tetrahedral, octahedral (centrosymmetric and distorted), and cubic sites: (a) main XANES spectra; (b) detail of the pre-edge region.

Local structure of vanadium in Ti-6Al-4V alloy anodized in acetic acid aqueous solution and its contribution to visible light response in photocatalysis

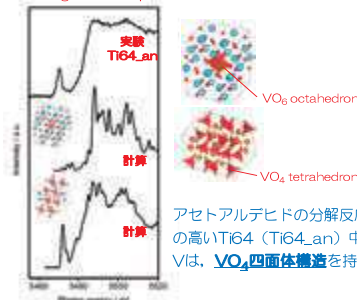
Applied Catalysis B: Environmental, 162, (2015), 180.



- 陽極化:
2M酢酸電解質 (Pt電極), 30分
- 熱処理:
723K, 5時間 (大気中)



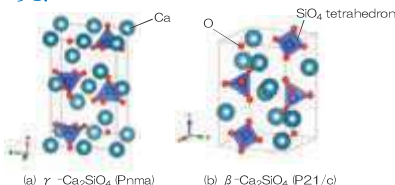
V K-edge XANES spectra



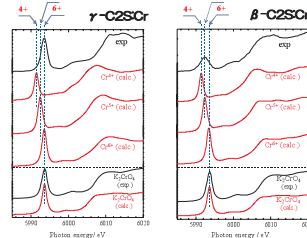
Formation and Local Structure Analysis of High-Valence Chromium Ion in Dicalcium Silicate

J. Am. Ceram. Soc., 99 3151-3158 (2016).

- γ -及び β -ゲイ酸ニカルシウム(Ca_2SiO_4 , C2S) 中に含まれるCrイオンの局所構造及び価数を明らかにする。



- Cr K端のXANES測定 (BL11) : 部分蛍光収量法
- XANESスペクトルの理論計算 : CASTEP
(構造モデルの選択によりCrの価数を4+から6+の間で変化させた)



Cr K-edge XANES spectra of Cr doped γ - and β - Ca_2SiO_4 and the results of calculations for difference valence state

Crイオンの局所構造:
 γ -C2S中: 6価のCrO4四面体構造
 β -C2S中: 平均価数5価の乱れたCrO4四面体構造

BL11 への高調波除去ミラーの導入

瀬戸山 寛之、 河本 正秀、 岡島 敏浩
九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

硬X線ビームラインでシンクロトロン光の単色化に用いられている2結晶分光器では、目的とする基本波の他に高調波と呼ばれる高エネルギー成分が原理的に混入することが知られている。この高調波混入はXAFS測定においてスペクトルを歪ませる一因となっており、X線ミラー反射率の視斜角依存性を利用して集光と同時に高調波を除去することが一般的におこなわれている。しかし、BL11のX線集光ミラー設計は常用するエネルギー範囲(6~14keV)に最適化されているため、5keV以下の低エネルギーでは高調波除去が充分には機能していない。低エネルギー使用時にはミラー視斜角変更による除去率向上もおこなっているが、集光特性の劣化や装置の光軸合わせに時間を要するなどデメリットも多い。そこで、集光ミラーに依らずに低エネルギーでの高調波混入率をより低減させるため、高調波除去専用のミラー装置を導入した。

本ミラー装置では、使用するエネルギー範囲(2.5~6keV)に吸収端を持たないNiをコート材とする平面ミラーを2枚使用し、浅い視斜角による高い反射率と高調波除去性能を両立している。また2枚のミラーを(+-)配置にして平行出射させることで、後段装置の光軸合わせを容易にしている。

ポスターでは、本ミラー装置の立ち上げと性能評価について報告する。

(九州シンクロトロン光研究センター・ビームライティンググループ)

XAFS 用試料自動交換システムと 複数条件連続測定ソフトウェアの開発

河本 正秀

九州シンクロトロン光研究センター ビームライティンググループ

近年のシンクロトロン光施設における XAFS 測定では、エネルギー掃引と強度計測を同時におこなう “QuickXAFS” を用いることで、限られたビームタイムで大量の試料を測定することに対するニーズが増加している。こうした中で、全測定時間のうちの「(ハッチ入退室を含む) 試料交換」に要する時間が、測定効率向上の阻害要因の 1 つとして着目されるようになってきた。そこで、ハッチ内に多数の試料を保管し、ハッチ外から自動遠隔操作で選択と光路への挿抜をおこなう試料自動交換装置と、それを用いた試料自動交換を伴う連続 XAFS 測定ソフトウェアを開発した。

試料自動交換装置には、高精度加工された試料ホルダーを採用することで、試料の選択・挿抜に必要な軸数を削減し、X 線光軸直下に設置して既存ステージや装置架台と干渉しないコンパクトなサイズに収めることができた。

連続測定ソフトウェアは、複数の測定条件を管理する部分と実際の測定をおこなう部分を疎結合なモジュールとして分離するアーキテクチャを採用し、改造や拡張が容易な構造となっている。試料交換に伴うイオンチャンバーのガス交換や計測系レンジ設定等ユーザー応答を要する未だ自動化されていない部分のためのポーズ・再測定機能を有し、様々なユーザー実験のスタイルに柔軟に対応することが可能となっている。

XAFS用試料自動交換システムと 複数条件連続測定ソフトウェアの開発

河 本 正 秀

(九州シンクロトロン光研究センター・ビームライングループ)

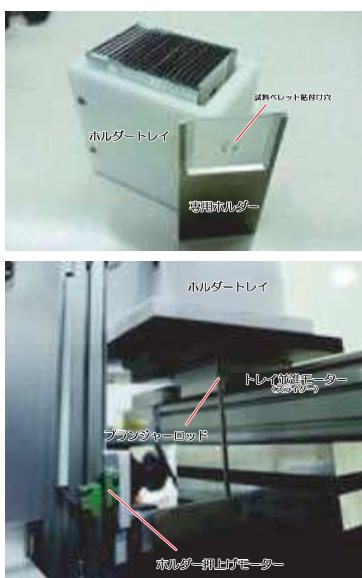
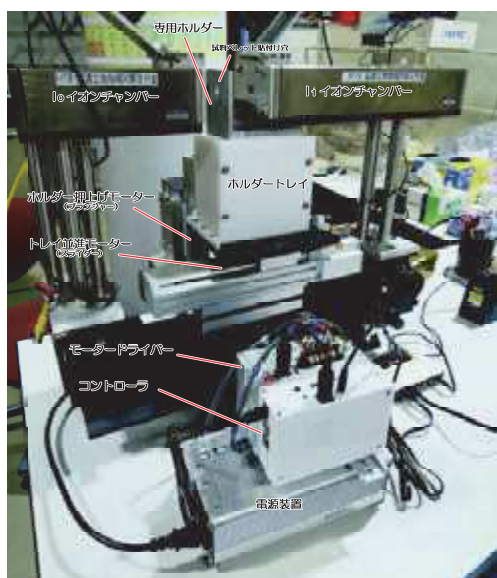
シンクロトロン光施設でのX線吸収微細構造(XAFS)測定実験では、エネルギー掃引とX線強度測定を同時におこなう「クイックスキャン法」の普及以降、「限られたビームタイムで多品種の試料を測定したい」というコンビナトリアルな測定に対するニーズが高まってきている。しかしその実施においては、試料交換やそれに伴うハッチ入

退室といった「試料にX線が照射されていない時間」の蓄積が実験時間トータルに対して無視できなくなり、利用効率向上の妨げとなっている。その解決策として「ハッチ内に試料を多数ストレージし、そこからの試料選抜と測定位置への設置をマニピュレータ等を用いてハッチ閉鎖・X線照射下でおこなう」自動試料交換システムの

開発がいくつかの施設で進められている。

ここでは、当センターにおいて開発された透過XAFS測定用の自動試料交換システム“DominoBox”と、それを用いる複数条件連続測定ソフトウェアを紹介する。

■ 透過XAFS用試料自動交換システム“DominoBox”

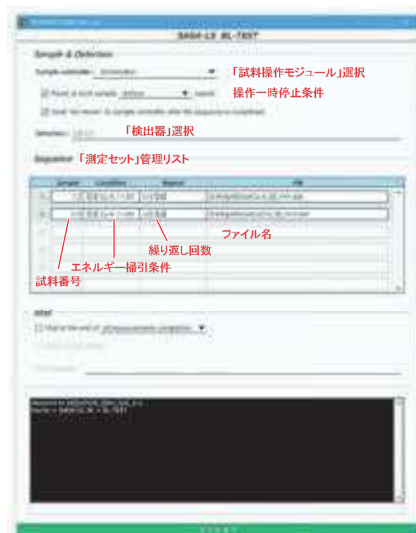
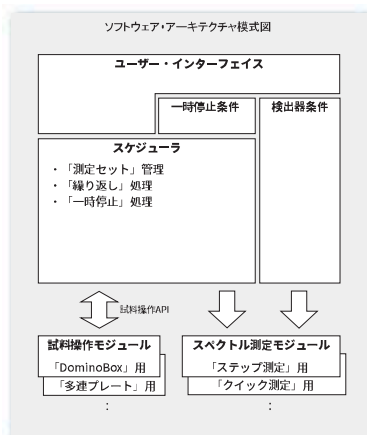


透過XAFS用自動試料交換システム“DominoBox”では、試料ペレットを高い寸法精度と平行・平滑度(数十ミクロン以下)で加工された専用ホルダーに貼り付けてトレイにストレージする点に特徴がある。ホルダー表面はテフロン処理が施されており、ホルダー同士を密着させて重ねた状態から中の1枚だけを滑らかに取り出すことが可能である。これによりホルダー自体が隣のホルダーのガイドとして機能し、ガイドレールや精密位置決め機能が不要で、非常にコンパクトなサイズ(～150mm)に21枚の試料ペレットをストレージすることが可能となっている。また、ホルダーが滑らかに動くため、「ホルダーをプランジャーで押し上げて測定位置へセット」「プランジャーを戻すとホルダーが自重だけで元位置まで落ちて退避」することが可能であり、他の同等システムで用いられている「試料を掴む」機構が不要となっている。

■ 複数条件連続測定ソフトウェア

NI LabVIEWで書かれた複数条件連続測定ソフトウェアは、[試料番号/エネルギー掃引条件/繰り返し回数]からなる「測定セット」を管理する「スケジューラ」を本体とし、そこから測定セットごとに「試料操作モジュール」と「スペクトル測定モジュール」を繰り返し呼び出すことで連続測定を自動でおこなう仕組みとなっている。

「試料操作モジュール」の呼び出しはAPI化されており、「DominoBox用モジュール」以外に、1枚のプレートに複数個のペレットを貼り付けて用いる「多連試料プレート用モジュール」も実装されている。また、このAPIとモジュール構造は抽象化されており、試料交換のためだけでなく、試料温調システムの温度遷移各ステップを[試料番号]と見做して操作するようなモジュールの実装も可能である。



2次元X線検出器を用いた XRD・XAFS 測定

馬込 栄輔

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

近年，電池材料開発等の分野において in-situ で X 線回折(XRD)・X 線吸収微細構造(XAFS)の同時計測の需要が高まっている．XRD では数 nm 以上の周期構造に対する平均構造に関する情報が，XAFS では試料に含まれる X 線吸収元素の電子状態や化学結合状態等の局所構造に関する情報が得られる．外場を変化させながら測定を行う in-situ 実験は同じ実験条件の再現が難しいことから，1 回の測定で上記の情報が同時に得られる XRD・XAFS 同時計測は極めて魅力的である．さらに最近，XAFS の測定手法の一つとしてイメージング XAFS 法が開発されている．通常の透過 XAFS の場合，入射 X 線サイズは数 mm 程度であるため，X 線照射領域について平均化された局所構造情報となる．一方，透過強度を 2 次元検出器で観察するイメージング XAFS では，照射領域を数十 μm 領域に切り分けた情報が得られるため，試料の不均一性等を可視化できる．SAGA-LS BL15 において，このイメージング XAFS と XRD の同時計測システムの開発を行ったので，その現状を報告する．

また，BL07，BL15 において 2 次元検出器(PILATUS 100K, DECTRIS 社製)を用いた XRD 計測システムを構築したので，これについても報告する．

2次元X線検出器を用いたXRD・XAFS測定

馬込栄輔

九州シンクロトロン光研究センター



要旨

近年、電池材料開発等の分野においてin-situでX線回折(XRD)・X線吸収微細構造(XAFS)の同時計測の需要が高まっている。XRDでは数nm以上の周期構造に対する平均構造に関する情報が、XAFSでは試料に含まれるX線吸収元素の電子状態や化学結合状態等の局所構造に関する情報が得られる。外場を変化させながら測定を行う in-situ実験は同じ実験条件の再現が難しいことから、1回の測定で上記の情報が同時に得られるXRD・XAFS同時計測は極めて魅力的である。さらに最近、XAFSの測定手法の一つとしてイメージングXAFS法が開発されている。通常の透過XAFSの場合、入射X線サイズは数mm程度であるため、X線照射領域について平均化された局所構造情報となる。一方、透過強度を2次元検出器で観察するイメージングXAFSでは、照射領域を数mm領域に切り分けた情報が得られるため、試料の不均一性等を可視化できる。SAGA-LS BL15において、このイメージングXAFSとXRDの同時計測システムの開発を行った。

また、BL07, BL15において2次元検出器(PILATUS 100K, DECTRIS社製)を用いたXRD計測システムを構築した。

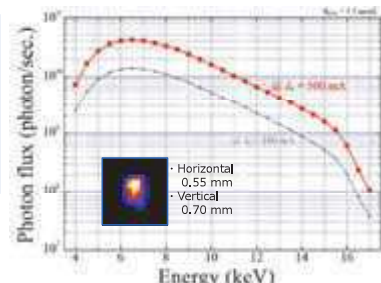
SAGA Light Source BL15



X線回折装置 (Rigaku, SOR-SmartLab)



XAFS測定システム



主にXRD, XAFS, Topographyの測定が可能。

九州シンクロトロン光研究センター BL15において、2次元検出器を用いたイメージングXAFSとXRDの同時計測システムの開発を行った。

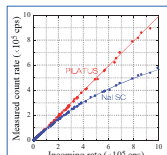
XRD・XAFS計測システム

● 2次元X線検出器

・ PILATUS 100K (DECTRIS社製)



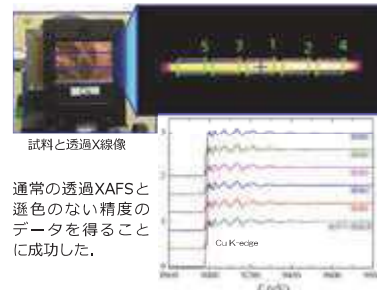
Sensor	Si (320 μm)
Sensitive area	33.5 $\times$ 83.5 mm ²
Readout speed	300 frames/s
Num. of pixel	195 $\times$ 487
Pixel pitch	172 μm
Counting rate	2 $\times$ 10 ⁷ photons/s
Weight	2.3 kg
Dimensions	143 $\times$ 110 $\times$ 180 mm ³



● イメージングXAFS



試料と透過X線像

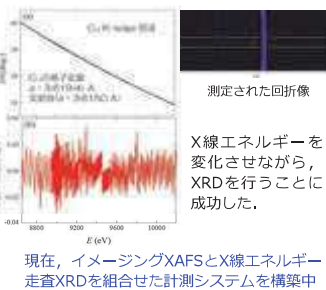


通常の透過XAFSと遜色のない精度のデータを得ることに成功した。

● X線エネルギー走査XRD



測定された回折像



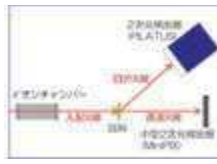
X線エネルギーを変化させながら、XRDを行うことに成功した。

現在、イメージングXAFSとX線エネルギー走査XRDを組合せた計測システムを構築中

・ MINIPIX (Advacam社製)



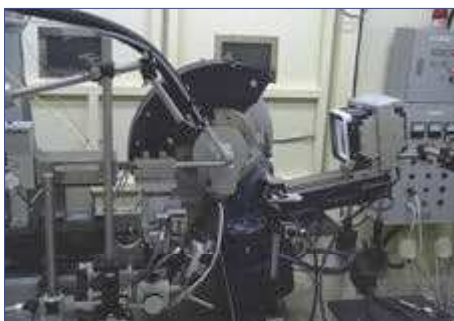
Sensor	Si (300 μm)
Sensitive area	14 $\times$ 14 mm ²
Readout speed	30 frames/s
Num. of pixel	256 $\times$ 256
Pixel pitch	55 μm
Counting rate	1 $\times$ 10 ⁷ photons/s
Weight	50 g
Dimensions	60 $\times$ 12 $\times$ 5 mm ³



構築予定の計測システム

粉末回折実験設備の構築 (BL07, BL15)

● PILATUSを用いた粉末回折実験



測定の様子



ガラスキャピラリー封入試料



測定時間

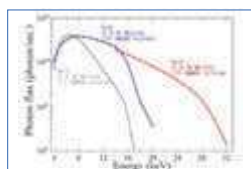
5 min $\times$ 12 step

= 60 min

SCAN

OFF

ON



	BL15	BL07
測定可能2 θ (deg.)	-5 $\sim$ 140	-5 $\sim$ 160
角度分解能 (deg.)	0.03	0.012
カメラ長 (mm)	328.5	821.2
エネルギー範囲 (keV)	8 $\sim$ 16	15 $\sim$ 25
温度制御範囲 (K)	90 $\sim$ 300	室温のみ

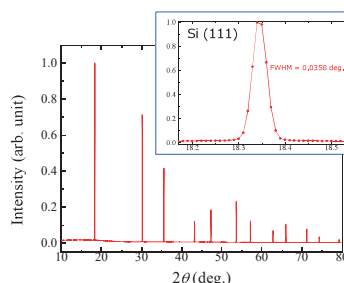
● 測定例



測定された回折像 (BL15, E = 12.4 keV, Si)

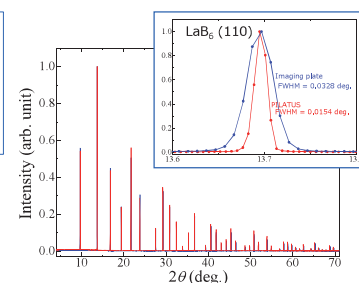
・ BL15

X線エネルギー	12.4 keV
試料	Si (Nist 640e)
試料サイズ	0.1 mm ϕ $\times$ 30 mm
露光時間	5 min.



・ BL07

X線エネルギー	17.4 keV
試料	LaB ₆ (Nist 660c)
試料サイズ	0.1 mm ϕ $\times$ 30 mm
露光時間	3 min.



同時回折 X 線トポグラフィーのデモンストレーション

石地耕太朗

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

通常、X 線トポグラフィーでは X 線を単結晶に入射して 1 つの回折を得る。しかし、エネルギーと試料角度を精密に調整すると、複数の回折を同時に捉えることができるうえ、透過ダイレクト光(明視野光)には回折光(暗視野光)と同様の欠陥構造を観察できる[1]。そこで、BL09 で同時回折 X 線トポグラフィーを試み、長所・短所を調査した。

4H-SiC 小片試料を用いて同時回折 X 線トポグラフィーのデモ実験を行った。等価な回折 $g = 01\text{-}11$, -1101 , $10\text{-}11$ (暗視野光)と明視野光を X 線フィルムで撮影した。図 1 に暗視野光と明視野光の X 線トポグラフを示す。図 1(a), (b)の暗視野光にも明視野光にも転位が見られるが、白黒コントラストが反転していた。今回の暗視野光では、基底面転位(BPD)のバーガースベクトル b_{BPD} との内積がゼロになり、いずれかで BPD は消える。この性質を利用して、同時回折条件を観察すれば、効率良く b_{BPD} の決定ができる。一方、図 1(c)の明視野光には全ての暗視野光の転位イメージが反映していた。全ての転位を捉える場合に有効であると言える。その他、スキャン撮影、エネルギー変化についても調べ、これらの実験条件、転位イメージ、撮影時間における長所と短所も本報告で示す。

[1] Y. Tsusaka, et al., Rev. Sci. Instr. 87, 23701 (2016).

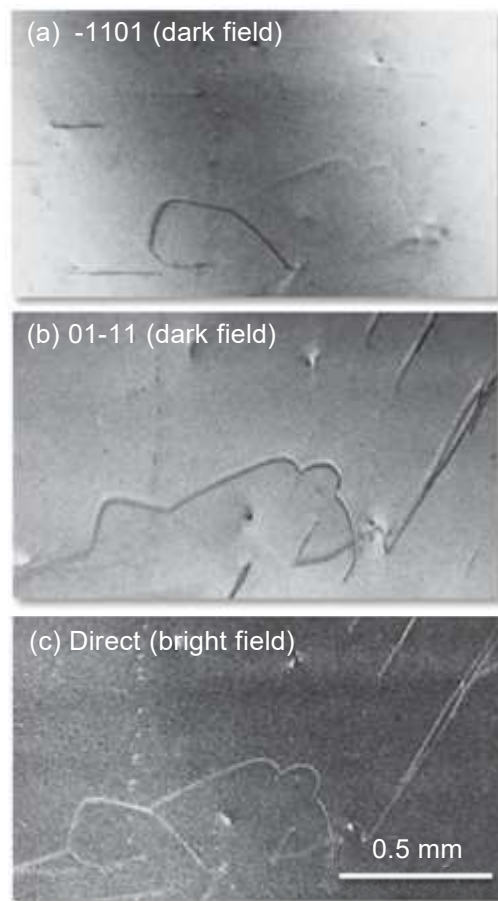


図 1 4H-SiC の同時回折 X 線トポグラフ。同じ個所を示す。

(a) 暗視野光($g = -1101$)

(b) 暗視野光($g = 01\text{-}11$)

(c) 明視野光(ダイレクト光)

はじめに

X線トポグラフィーでは単色X線を単結晶すると1つの回折が見えるが、精密に調整すると、複数の回折を同時に捉えることができる[1]。また、透過ダイレクト光(明視野光)にも回折光(暗視野光)と同様の欠陥構造が見える[1]。今回、SAGA-LSで同時回折X線トポグラフィーデモ実験を行い、その長所と短所を報告する。

実験

試料

- 4H-SiC(0001)小片(10x10x0.13 mm³薄板)。薄く結晶反りの大きい系。
- CZ-Si棒状(5 mm径円柱)。厚く結晶反りの小さな系。

実験条件

- 4H-SiC: 等価な回折 $g = 01\cdot11$, -1101 , $10\cdot11$ (暗視野光)とそのダイレクト光(明視野光)。
- CZ-Si: 220回折(暗視野光)とそのダイレクト光(明視野光)。

同時回折の調整

蛍光板で確認しながら、エネルギーと試料角度を調整。

- 4H-SiC小片試料は結晶反りが大きく、 $g = -1101$, $10\cdot11$ では一部しか見えない。回折条件を満たした面積が小さい。
- 4H-SiC小片試料の明視野光は非常に強い。一方、CZ-Si棒試料は暗視野光も明視野光も同程度の強度。

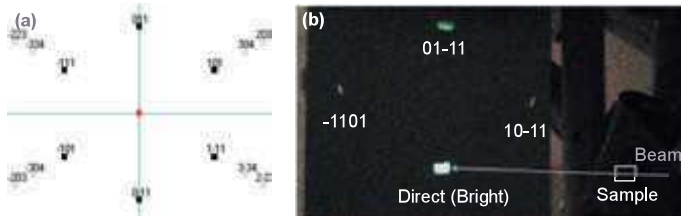


図1 4H-SiCの同時回折パターン。(a)シミュレーション、(b)蛍光板での実測

結果

4H-SiC小片(結晶反り大)の同時回折の転位イメージ

- 暗視野光(回折光)・明視野光(直接光)の転位の白黒コントラストは互いに反転。
- 同時回折では複数の回折を同時撮影でき、消滅ルール $g\cdot b = 0$ が成り立つ場合は効率よく b を決定。
- 明視野光は全ての暗視野光の重ね合わせ。全ての暗視野光の転位イメージを反映。
- 通常、結晶反りが大きい試料ではスキャン撮影するが、明視野光では回折していない領域が重なり、転位イメージは不明瞭。

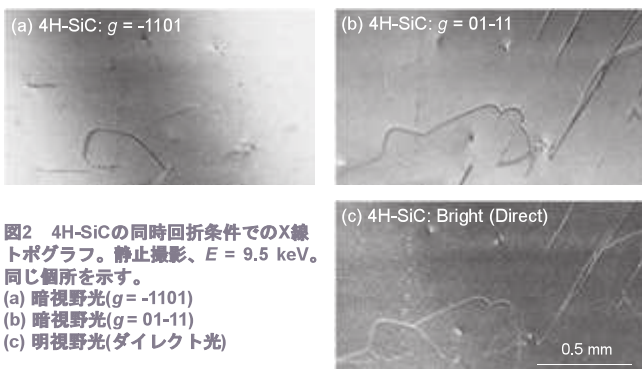


図2 4H-SiCの同時回折条件でのX線トポグラフ。静止撮影、 $E = 9.5$ keV。同じ個所を示す。
(a) 暗視野光($g = -1101$)
(b) 暗視野光($g = 01\cdot11$)
(c) 明視野光(ダイレクト光)

単一回折と同時回折の転位イメージの違い

- 明視野の転位イメージは複数同時回折より、単一回折の方がやや鮮明。
- 複数同時回折の明視野に全ての転位が見える。

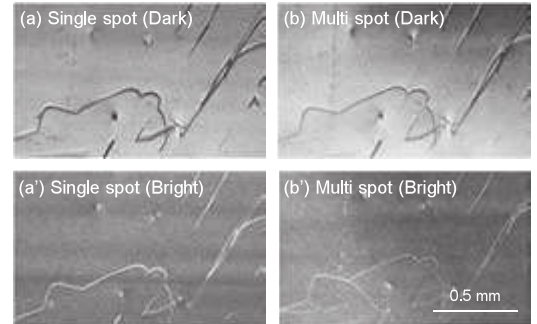


図3 4H-SiCのX線トポグラフの暗視野光と明視野光
(a), (a')単一回折、(b), (b')同時回折

Si棒(結晶反り小)の同時回折の転位イメージ

- 暗視野光・明視野光ともに転位を確認(白黒コントラスト反転)。
- CZ-Si棒は結晶反りが小さく大部分が回折するので、スキャンしても塗りつぶされず転位が鮮明。
- 明視野は暗視野より短い時間で撮影可能。

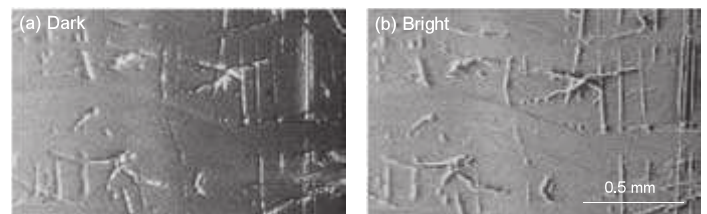


図4 CZ-Si棒の同時回折トポグラフ($g = 220$)
(a)暗視野光、(b)明視野光(ダイレクト光)

まとめ

	長所	短所
条件	■ 複数の回折を同時に撮影可能。 ■ 明視野光でも$g\cdot b = 0$の消滅ルールが成立。$g\cdot b$解析が可能。	■ 調整が高難易度。時間と慣れが必要。 ■ 明視野は透過配置のみ。 ■ 棒状は吸収が大きく、最強度の回折のみ見えない。
撮影時間	■ 明視野光は暗視野光より短い。	
転位イメージ	■ 暗視野光と明視野光の転位のコントラスト反転。 ■ 棒状(結晶反り小)の場合、スキャン撮影しても明視野光の転位は明瞭。	■ 薄板(結晶反り大)の場合、スキャン撮影で明視野光の転位は見えない。

表1 同時回折X線トポグラフィーの長所と短所

放射光を用いたデュアルエネルギーCT 評価システムの開発

米山明男¹、馬場理香²

¹九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

² (株) 日立製作所研究開発グループ

デュアルエネルギーCT (以下 DECT) は、吸収係数のエネルギー依存性が元素毎に異なることを利用して、複数のエネルギーで取得したCT像から擬似的な単色CT像の算出、アーチファクトの低減、及びコントラストの強調などを行う手法であり、医療用CTを中心として開発が進められている。本研究では、DECTで算出された擬似単色像の定量的な評価を目的として、同一サンプルを準単色及び単色放射光を用いて計測可能な評価システムの構築をSAGA LSのBL07白色ハッチに進めている(図1)。発表では本システムの概要、ポリマーや金属などから構成されたファントムを対象とした計測の結果、及び複数エネルギーで取得した単色CT像から、準単色CT像や他のエネルギーにおける擬似単色CT像を算出した結果などについて紹介する。

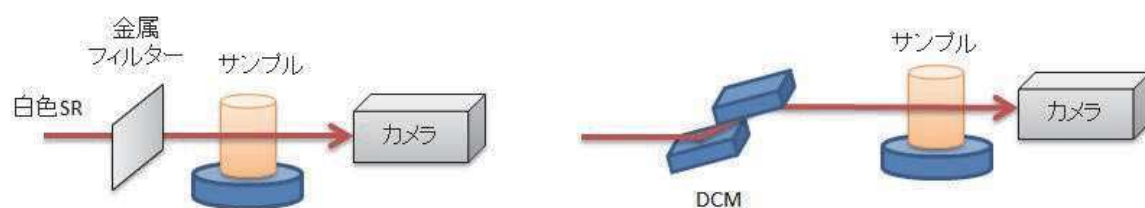


図1 BL07に構築中の評価システム。左：準単色CT計測系、右：単色CT計測系

放射光を用いたデュアルエネルギーCT評価システムの開発 Development of dual-energy CT evaluation system using synchrotron radiation



米山 明男¹、馬場 理香²、河本 正秀¹
¹SAGA-LS, ²(株)日立製作所研究開発グループ

はじめに

Dual-energy Compute Tomography (以下DECT)は異なる2つのエネルギーのX線で取得したCT画像から、他のエネルギーにおける擬似的な単色像(擬似単色像)を算出する手法であり、物質の同定能向上に加えて、金属アーティファクトの低減などが期待されている。本法を医療診断や製品の検査等に適用する場合、算出した擬似単色像におけるCT値の「確かさ」は極めて重要なファクターである。そこで、擬似単色像のCT値を実験的に評価することを目的として、準単色や単色放射光を用いたDECTで得られた擬似単色像におけるCT値と、単色放射光を用いて得られたCT像におけるCT値を定量的に比較・評価できるシステムを構築した[1]。

DECTの原理

入射X線 $I_{0,E1}$ 透過X線 I_{E1}
被写体(厚さ t)
 $I_{0,E2}$ I_{E2}

$$\mu_{E1}t = -\ln\left(\frac{I_{E1}}{I_{0,E1}}\right)$$

$$\mu_{E2}t = -\ln\left(\frac{I_{E2}}{I_{0,E2}}\right)$$

$$\frac{\mu_{E1}}{\mu_{E2}} = \frac{\ln\left(\frac{I_{E1}}{I_{0,E1}}\right)}{\ln\left(\frac{I_{E2}}{I_{0,E2}}\right)}$$

測定量

異なるエネルギー($E1, E2$)で取得した各吸収率をそれぞれ除算すると、厚さと密度 ρ が打ち消されて質量吸収係数 μ の比のみが残る。

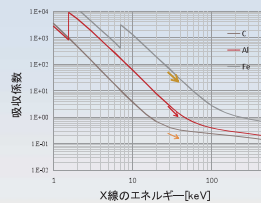
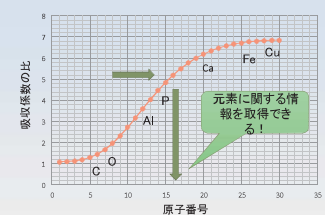


表 吸収係数比の計算例

元素	μ の比 (20:30 keV)
C	0.58
Al	0.33
Fe	0.32

元素によって吸収係数の比(変化率)が異なる。

比から元素を推定することができる。



各原子番号における線吸収係数の比(30 keV/60 keV)

構築した評価システムの概要

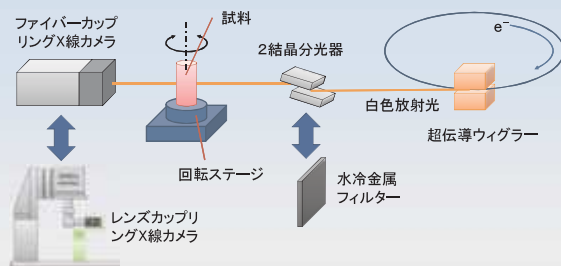


図1 BL07に構築した評価システムの概要。準単色は金属フィルターを、単色は2結晶分光器を利用して形成。X線カメラも輝度の違いにより使い分けている。

評価システムの主な仕様

	単色	準単色
利用ハッチ	BL07下流	BL07上流 (白色ハッチ)
分光器	二結晶分光器 (Si(220)利用)	水冷金属板 (Al, Cuなど)
エネルギー範囲	8~35 keV	10~30 keV (中心エネルギー)
X線カメラ	ファイバーカップリング レンズX線カメラ	レンズカップリング
観察視野	16x13 mm ²	8x6.5 mm ²

評価システムの性能評価及び試用結果[1, 2]

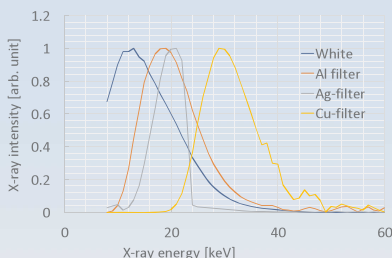


図1 各金属フィルターにおけるエネルギースペクトル

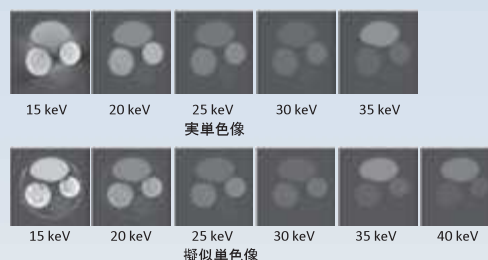


図3 (上) 20, 25, 30, 35 keV単色放射光によるCT像、
(下) 20, 30 keVのCT像から算出した擬似単色CT像

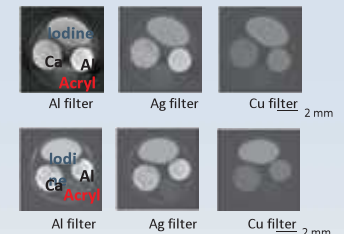


図4 (上) Al, Cuフィルターの準単色放射光によるCT像、
(下) スペクトル分布から算出した擬似単色像

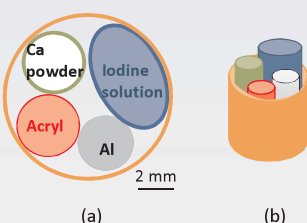


図2 評価用ファントムの模式図

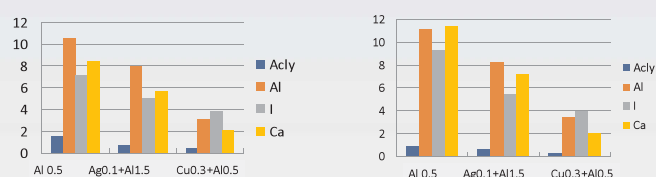


図5 図4のCT値を定量的に評価した結果。実測定像(左)と
擬似単色像(右)でCT値はほぼ同じ分布になっている。

[1] A. Yoneyama, et al., C-1218, ECR 2019 (2019).
[2] 米山明男他、2018年応用物理学会秋期学術講演会

SAGA-LS BL10 の現状

吉村 大介

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)の軟 X 線ビームライン BL10 では、アンジュレータを光源とし、可変偏角型不等刻線間隔平面回折格子分光器を用いて、光電子顕微鏡(PEEM)、角度分解光電子分光(ARPES)、全電子収量法による軟 X 線 XAFS 等の実験を行うことができる。

本発表では、2018 年度に行ったビームラインに関する整備課題への取り組みについて報告する。具体的には、吸収分光を行う際の測定時間短縮や、より高分解能な分光器分解能の利用を目指した固定偏角モードでの分光器制御についてや、エネルギースキャンをしながら PEEM 像の取得を自動的に行うためのプログラムの開発などについて報告する。

- 102 -

SAGA-LS 蓄積リング入射不調要因の特定

岩崎 能尊

九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ

SAGA Light Source (SAGA-LS)電子蓄積リングにはリニアックよりエネルギー257 MeV まで加速された電子が入射される。約 340 mA 蓄積後、リング内で 1.4 GeV までエネルギーランプアップする。通常、340 mA 蓄積に要する入射時間は 2～4 分程度である。近年、入射不調により所定の時刻までにユーザー運転を開始できないケースが発生した。入射不調の主要因は、入射時におけるリング主要電磁石電源の出力不安定性であると推定し、入射時におけるリング主要電磁石電源の安定性を調査した。調査の結果、リング主要 4 極電磁石電源のひとつである QD1 電源が約 10Hz の周期で 1×10^{-3} オーダーの変動をすることがあり、その際には必ず入射不調となることが判明した。QD1 電源の 1×10^{-3} の変動はチューンに 0.01 程度の影響を与える。SAGA-LS 電子蓄積リングの動作点は差共鳴に近く、QD1 電源の 1×10^{-3} オーダーの変動により動作点は差共鳴を横断する。入射エネルギーにおいてはビームのブローアップを生じており、チューン変動に伴い入射不調が発生したと推定される。近年の入射不調は QD1 電源の補修により抑制された。

SAGA-LS電子蓄積リング入射不調要因の特定

岩崎 能尊, 高林 雄一, 金安 達夫, 江田 茂

九州シンクロトロン光研究センター

SAGA Light Source (SAGA-LS)電子蓄積リングにはリニアックよりエネルギー255 MeVまで加速された電子が入射される。約340 mA蓄積後、リング内で1.4 GeVまでエネルギーランブアップする。通常、340 mA蓄積に要する入射時間は2~4分程度である。近年、入射不調により所定の時刻までにユーザー運転を開始できないケースが発生した。入射不調の主要因は、入射時におけるリング主要電磁石電源の出力不安定性であると推定し、入射時におけるリング主要電磁石電源の安定性を調査した。調査の結果、リング主要4極電磁石電源のひとつであるQD1電源が約10Hzの周期で 1×10^{-3} オーダーの変動をすることがあり、その際には必ず入射不調となることが判明した。QD1電源の 1×10^{-3} の変動はチューンに0.01程度の影響を与える。QD1電源の補修により近年の入射不調は完全に抑制された。

入射不調時の状況



ユーザー運転日における入射不調の様子

リニアック出射ビームパラメーター、入射セプトラム、キッカー電源等が正常な場合であっても入射不調が発生。

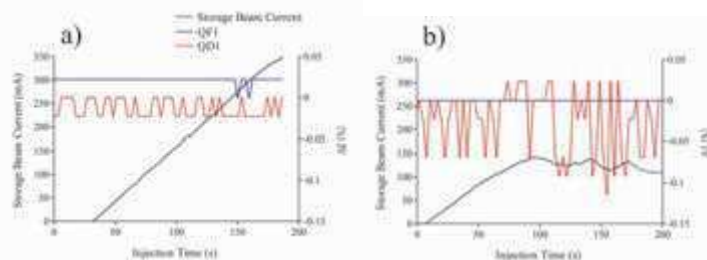
従来の経験則的な対処法によっては改善しないケースが発生。

- ある一定のビーム電流以上となると、蓄積ビーム電流が頭打ちとなる（明確な閾値は存在しない）。
- パラメーター調整しなくとも蓄積ビームが増加することもある。
- しかし340mAの蓄積には届かない。
- リニアックからビームが供給されているにも関わらず、蓄積ビームが減少する。

従来の経験則的な対処法

- リング主要電磁石電源設定値の微調整
- RF空洞電圧の調整（下げる）
- ビームの全廃棄
- 再ランブアップ
- COD補正

QD1電源の変動と入射状況の関係



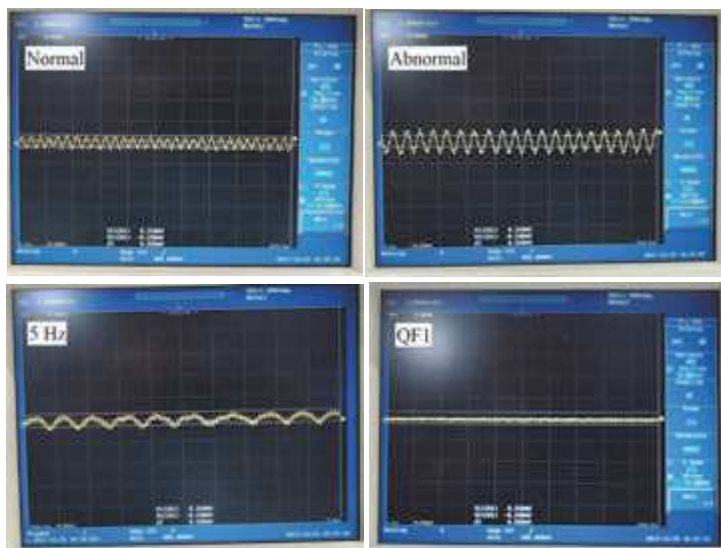
a) 入射好調時におけるQF1, QD1の変動

b) 入射不調時におけるQF1, QD1の変動

SAGA-LS電子蓄積リングにおいては主要電磁石電源（BM, QF1, QD1, QF2, QFW1, QDW1, QFW2, QDW2, SF, SD）は外部DOCT（HITEC STACC2000）により実電流を計測している。外部DOCTにより検出された出力電流は、National Instruments 16bit ADC（Fieldpoint AI110）により、1Hzでモニターされている。

入射不調時において、QD1電源が 1×10^{-3} オーダーで変動しているケースが見つかった（上図b）。しかし、1Hzの観測系においてはあからさまな異常が見られない場合においても、入射不調が発生することがあった。

高速データロガーによる観測



高速データロガー（YOKOGAWA DL750P）をリング電源室に設置し、ACモードでQD1電源出力変動を観測した。
横軸：200msec/div, 縦軸：1mV/div（400 Hzローパスフィルタ適用）。
上図Normalの際には入射は好調、Abnormalの際には必ず入射不調となることが確認された。QD1電源は入射時において最大で、 1.5×10^{-3} の変動をすることがあることが判明。変動は発生する場合もあれば、発生しない場合もあり、また変動周期数は5Hz程度の場合も10~11Hzの場合もあった。
ちなみに、完全に同スペックで同負荷のQF1電源の入射時の変動は 1×10^{-4} 以下であった。
変動周期が速い場合にはFieldpointによる1Hzの観測系では異常キャッチが難しい。
DL750Pによる電源変動の様子は、制御室にて常時監視できるようにした。

アラーム機能の追加



GUIに簡易なアラーム機能の追加

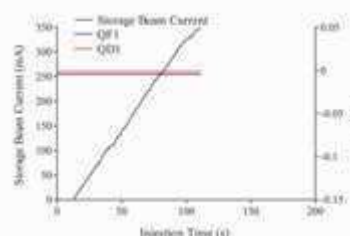
SAGA-LSでは通常の機器類のパラメーターは1Hzで常時モニターしている。

入射好調時における電源出力モニター値よりも0.05%以上ずれている場合にアラーム点灯するよう、電磁石電源モニタープログラムのGUIに簡易なアラーム機能を追加。

入射不調時において、主要4極電磁石電源のうち、QD1電源のみがアラーム点滅するケースがあった。

しかし、QD1電源にアラームがない場合であっても、入射不調となることがあった。

電源補修後の入射の状況



QD1電源補修後の入射の様子

リニアックパラメーター、セプトラム設定、キッカータイミング調整等により、入射速度には多少のばらつきはあるが、他機器のアクシデントがない場合には概ね2~4分で入射が完了する。

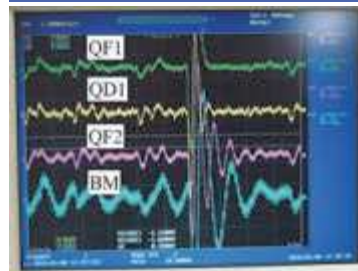
まとめと課題

- 近年、従来の経験則的な対処法によっては改善されない入射不調が発生。
- 入射不調により規定時間までにユーザー運転を開始できないことがあった。
- 1Hz系の観測系にて、入射エネルギーにおいてQD1出力に異常があることを確認。
- しかし、1Hz系の観測系においては異常が見られない場合でも入射不調が発生することがあった。
- 速い計測系をリング電源室に設置。QD1電源が 1×10^{-3} 以上の変動をする際に必ず入射不調となることが判明（5~11Hz程度で変動）。
- 電源補修後に入射不調は完全に消失した。
- 従来の経験則的な対処法は不要となった。
- 加速器運転前に以前は電磁石を3回初期化していたが現在はウォーミングアップのために1.4 GeVまで1回励磁するのみである。
- 入射不調は超伝導ウィグラー2号機設置以降に目立って発生したが、因果関係は認められない。
- 1Hz系の簡易なアラームシステムは有効であった。原因特定の第一歩となった。

課題

- なぜ、入射時にQD1電源が 1×10^{-3} オーダーの変動をすると大電流蓄積が困難になるのか、そのメカニズムは不明（ダイナミックアバーチャへの影響は無視できる程度に小さい）。
- 入射状況はチューンに非常に敏感である。チューンが0.01程度変化するだけで入射に影響がある。入射速度だけでなく、ライフに影響がある。メカニズムの解明が今後の研究課題である。

その他



1.4 GeV運転時、440V受電系の主要電源が一齐に 10^{-3} オーダーで変動する可能性があることが判明。受電圧に変動があることが確認された。440V系のリングRF系受電圧も変動していた。受電圧が変動する原因については調査中。上記電源変動がある場合にビームロスはない。しかし、放射光ユーザーには大きなノイズとして認識されている可能性はある。

可視チャネリング放射の実験的検証

高林雄一

九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ

高速の荷電粒子が単結晶の軸や面に沿ってほぼ平行に入射すると、その荷電粒子は結晶の原子列や原子面のつくる強力な電場によってガイドされながら結晶中を進むことが知られており、この現象はチャネリングと呼ばれている。そして、1976年に、チャネリングする電子（陽電子）は前方に X 線・ γ 線領域の強力な放射を生成することが理論的に予言された[1]。これが、チャネリング放射と呼ばれるものである。放射光と同様、チャネリング放射も相対論的効果によって、前方に放出されることが知られているが、チェレンコフ放射の放出方向付近にも、可視域のチャネリング放射が生成されることが理論的に示されていた[2]。ただし、計算が複雑なため研究が進んでこなかったが、最近になり、ロシアのトムスク工科大学の理論グループが、255 MeV 電子がダイヤモンド結晶の(220)面をチャネリングする際に生成される可視チャネリング放射の角度分布を計算した[3]。それによると、SAGA-LS でも観測が可能であることが示されている。そこで、本研究では、まだ観測されていない可視チャネリング放射の実験的検証を目的とする。

実験は、SAGA-LS リニアックからの 255 MeV 電子ビームを、光学的に透明なダイヤモンド結晶（厚さ 22 μm ）に入射させて行う予定である。可視光の検出器として、光電子増倍管を用いる。検出器は、ビームの進行方向に対して 90°方向に設置する。

予備の実験として、すでに可視域の遷移放射とチェレンコフ放射の検出[4]に成功しており、今後、可視チャネリング放射の検証を目指し、実験を行う予定である。

[1] M.A. Kumakhov, Phys. Lett. A 57 (1976) 17.

[2] V.V. Beloshitskiĭ, M.A. Kumakhov, Sov. Phys. JETP 47 (1978) 652.

[3] K.B. Korotchenko, Yu.L. Pivovarov, Phys. Lett. A 382 (2018) 444.

[4] Y. Takabayashi, E.I. Fiks, Yu.L. Pivovarov, Phys. Lett. A 379 (2015) 1032.

可視チャネリング放射の実験的検証

高林 雄一

九州シンクロtron光研究センター

はじめに

高速の荷電粒子が単結晶の軸や面に沿ってほぼ平行に入射すると、その荷電粒子は結晶の原子列や原子面のつくる強力な電場によってガイドされながら結晶中を進むことが知られており、この現象はチャネリングと呼ばれる。そして、1976年に、チャネリングする電子(陽電子)は前方にX線・γ線領域の強力な放射を生成することが理論的に予言された[1]。これが、チャネリング放射と呼ばれるものである。放射光と同様、チャネリング放射も相対論的効果によって、前方に放出されることが知られているが、チェレンコフ放射の放出方向付近にも、可視域のチャネリング放射が生成されることが理論的に示されていた[2]。ただし、計算が複雑なため研究が進んでこなかったが、最近になり、ロシアのトムスク工科大学の理論グループが、255 MeV電子がダイヤモンド結晶の(220)面をチャネリングする際に生成される可視チャネリング放射の角度分布を計算した[3]。それによると、SAGA-LSでも観測が可能であることが示されている。そこで、本研究では、まだ観測されていない可視チャネリング放射の実験的検証を目的とする。

実験は、SAGA-LSリニアックからの255 MeV電子ビームを、光学的に透明なダイヤモンド結晶(厚さ22 μm)に入射させて行う予定である。可視光の検出器として、光電子増倍管を用いる。検出器は、ビームの進行方向に対して90°方向に設置する。

予備的实验として、すでに可視域の遷移放射とチェレンコフ放射の検出[4]に成功しており、今後、可視チャネリング放射の検証を目指し、実験を行う予定である。

[1] M.A. Kumakhov, Phys. Lett. A 57 (1976) 17.

[2] V.V. Beloshitskii, M.A. Kumakhov, Sov. Phys. JETP 47 (1978) 652.

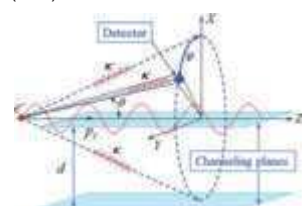
[3] K.B. Korotchenko, Yu.L. Pivovarov, Phys. Lett. A 382 (2018) 444.

[4] Y. Takabayashi, E.I. Fiks, Yu.L. Pivovarov, Phys. Lett. A 379 (2015) 1032.

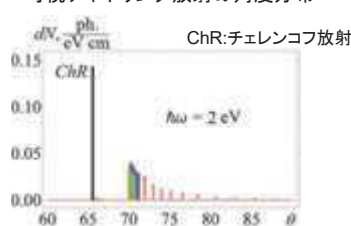
可視チャネリング放射

チェレンコフ放射角よりも大きい角度方向に生成される可視域のチャネリング放射。チャネリングする電子から放出されるチェレンコフ放射とみなすこともできる。

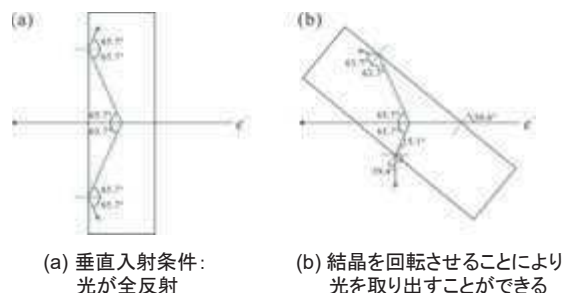
255 MeV e^- → ダイヤモンド単結晶
(220)面チャネリング



可視チャネリング放射の角度分布



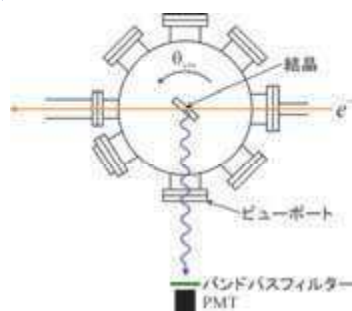
ダイヤモンドの屈折率 $n \approx 2.42$ (600 nm)



(a) 垂直入射条件:
光が全反射

(b) 結晶を回転させることにより
光を取り出すことができる

実験装置



電子ビーム	エネルギー: 255 MeV, 平均電流: 7 nA ビームの大きさ: $\sigma_x \approx 0.3$ mm, $\sigma_y \approx 0.9$ mm ビームの角度拡がり: $\sigma'_x \approx 0.1$ mrad, $\sigma'_y \approx 0.1$ mrad
標的	22 μm厚ダイヤモンド単結晶
検出器	光電子増倍管(PMT)

(220)面チャネリングの臨界角: 0.49 mrad $> \sigma'_x, \sigma'_y$

ゴニオメーター

2軸回転, 超高真空仕様

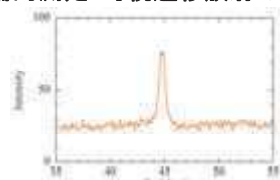


	駆動範囲	最小ステップ
θ軸	-180° ~ +180°	0.000069°
φ軸	-10° ~ +10°	0.000019°
X軸	-50 ~ +50 mm	0.002 mm

ダイヤモンド単結晶



予備的測定: 可視遷移放射の観測



まとめ

- ロシアのトムスク工科大学の理論グループとの共同研究により可視チャネリング放射の理論的検討。
- 可視チャネリング放射を観測するための実験装置の構築。
- 予備的实验として、可視遷移放射とチェレンコフ放射の観測に成功。
- 今後、可視チャネリング放射の観測を試みる。

謝辞

可視チャネリング放射に関する理論計算は、ロシアのトムスク工科大学の K. B. Korotchenko 教授と Yu. L. Pivovarov 教授のグループによって行われたものです。

SAGA-LS 蓄積リング真空ダクトの更新と到達真空度の評価

金安達夫, 高林雄一, 岩崎能尊, 江田茂

九州シンクロトロン光研究センター 加速器グループ

SAGA Light Source (SAGA-LS)ではピーク磁場4 Tのハイブリッド3極型超伝導ウィグラーを2010年度から運用している。2015年の夏期シャットダウン中には住友電工ビームラインの光源として二台目の超伝導ウィグラー(LS5W)が設置された。ウィグラー二号機の設置準備として、2014年度末に蓄積リングのウィグラー用直線部および下流四極と偏向電磁石部の真空ダクトを更新した。

真空ダクトの光焼き出しによるビーム寿命の改善傾向は一号機と二号機で良く一致しており、ダクト製作・設置から真空立ち上げに至るまで大きな問題はなかった。また両者ともビームドーズ1000 mA-h程度でユーザー運転に必要な300 mA蓄積が可能となった。しかしながらビーム寿命への影響は殆どないものの、直線部真空ダクトの圧力測定値が一号機のケースと比べて一桁高い状態が継続しており原因調査に取り組んだ。四重極質量分析器による残留ガス分析、制動放射ガンマ線の線量測定や環境磁場の影響調査を行い、直線部ダクトで発生した光電子が真空計による圧力測定に影響を及ぼすことが判明した。発表では各種調査の結果を報告し、ウィグラー一号機と二号機のケースで真空度の測定値に差異が生じた要因を検討する。

SAGA-LS蓄積リング真空ダクトの更新と到達真空度の評価

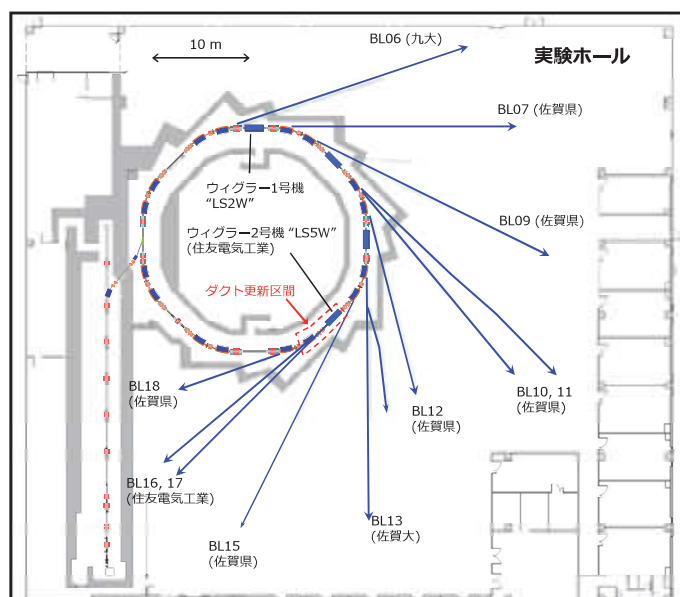
金安達夫, 高林雄一, 岩崎能尊, 江田茂
九州シンクロトロン光研究センター

概要

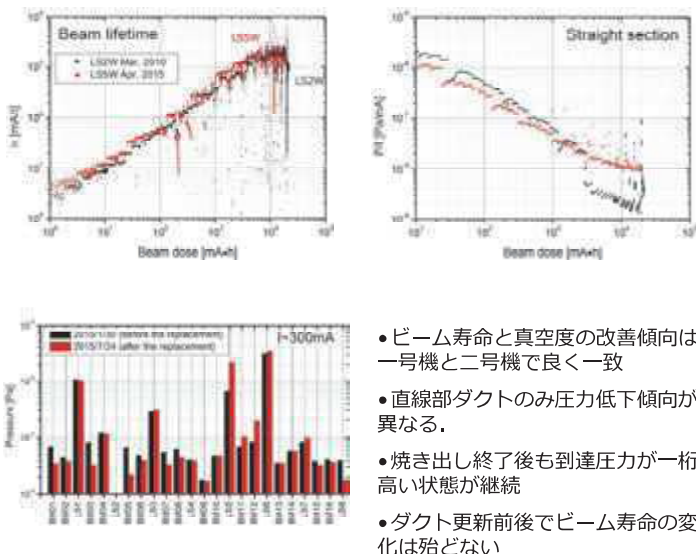
放射光施設SAGA Light Source (SAGA-LS)では硬X線光源としてピーク磁場4 Tの超伝導ウィグラーを2010年度から運用している。2015年の夏期シャットダウン中には二台目の超伝導ウィグラーが設置され、本年7月にウィグラー二号機の定常的な運用を開始した。

ウィグラー二号機の設置へ向けた準備として、2014年度末に蓄積リングの一部真空ダクトを更新した。真空ダクトの光焼き出しによるビーム寿命の改善傾向は一号機と二号機で良く一致しており、ダクト製作・設置から真空立ち上げに至るまで大きな問題はなかった。しかしながらビーム寿命への影響は殆どないものの、光焼き出しが十分に進行した状態でも直線部の圧力はウィグラー一号機のケースと比べて一桁高い状態が継続しており、原因究明へ向けた調査に取り組んだ。

SAGA-LS現状



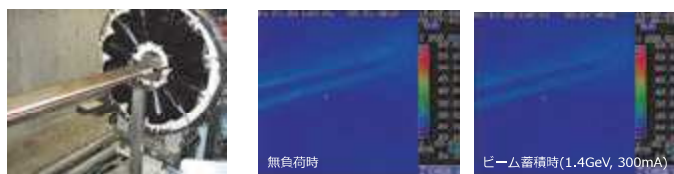
真空ダクト更新後の光焼き出し



- ビーム寿命と真空度の改善傾向は一号機と二号機で良く一致
- 直線部ダクトのみ圧力低下傾向が異なる。
- 焼き出し終了後も到達圧力が一桁高い状態が継続
- ダクト更新前後でビーム寿命の変化は殆どない

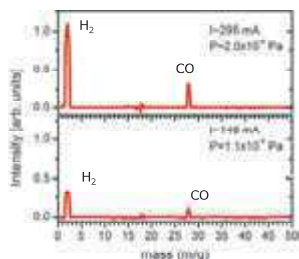
直線部真空ダクトの調査

ダクト表面温度の監視



- 熱電対を各所に取りつけて常時監視。赤外カメラでダクト全体を監視
- ビーム蓄積時のダクト温度は最大で40度程度、ウィグラー一号機の真空ダクトと同様

残留ガス分析

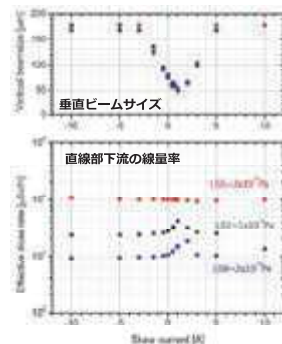
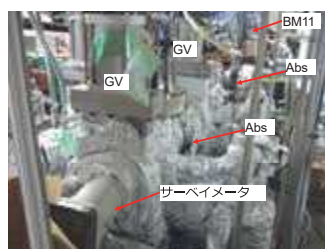


- 残留ガス種はH₂とCOが主要
- 他のセクションの分析結果とよく一致しており、リークや内部汚染の可能性は低い

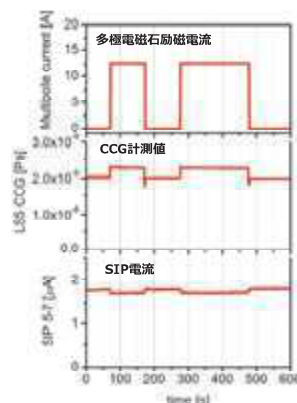
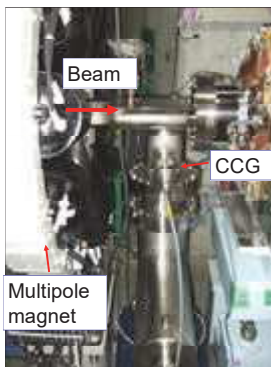
まとめ

- 真空ダクトの冷却不備、リーク、内部汚染の可能性は低い
- 真空計の計測値に光電子の流入効果。真空計の計測値は実態よりも高いと推測

線量測定



真空計の設置環境



- CCG計測値に多極電磁石の漏洩磁場の影響
- 真空計への光電子の流入効果と推定

幕末期蒸気船開陽丸の海底遺物の分析と三重津海軍所の遺物との比較検討

田端 正明
佐賀大学 理工学部

幕末佐賀の三重津海軍所でのドライドックでは蒸気船の船底の銅板張り替えが当時の重要な作業であった。しかし、遺跡からは銅製品の出土は限られており、これらの作業がどのように行われていたかを確証することは難しい。そのために、佐賀の電流丸と同時期にオランダで建造された開陽丸の海底遺物についてシンクロトロン光を用いる蛍光 X 分析を行い、三重津海軍所跡からの出土遺物と比較した。

開陽丸の遺物のうち全 59 点の銅製品を重点的に調べた。銅板、釘、スプーン、ホーク、ランプ、装飾品などである。船底の張り替えに用いられた大きな銅板は予想通り「純銅」製であった。銅板を固定するために用いとされる釘も純銅製が多かった。三重津で出土していないネジ釘やホークとスプーンはそれぞれ真鍮と洋白（含ニッケル）であった。それ以外は真鍮製が多かった。佐賀の三重津海軍所で出土した遺物の化学組成と比較し、幕末期の日本と西洋の銅製品の製造技術について考察した。

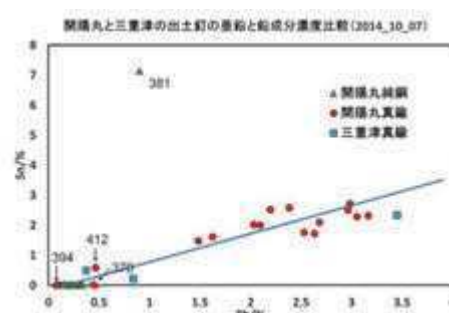


図 1. 開陽丸と三重津海軍所の釘中の錫と鉛の元素組成



図 2. 開陽丸の海底遺物、生活用品と船釘

幕末期蒸気船開陽丸の海底遺物の分析と三重津海軍所の遺物との比較検討 ○田端正明(佐賀大)

幕末期戊辰戦争に参戦中江差沖で暴風雨で座礁・沈没した開陽丸の海底遺物についてシンクロトン光を用いる蛍光X分析を行い、佐賀の三重津海軍所で出土した遺物の化学組成と比較し、幕末期の三重津海軍所の活動と日本と西洋の銅製品の製造技術について考察した。

開陽丸



造船所 オランダ
就役 慶応2年(1866年)7月
座礁・沈没 明治元年(1868年)11月
排水量 2,590t、全長 72.80m
最大幅 13.04m、速力 12ノット(最大)

開陽丸出土遺物



図 1. 開陽丸出土遺物

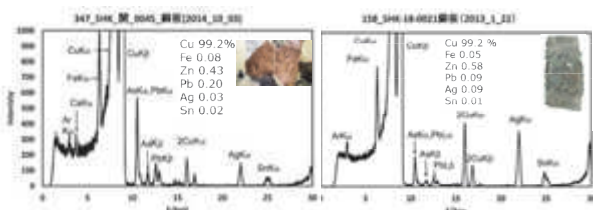


図 2. 開陽丸の銅板(a)と三重津海軍所跡から出土した銅板(b)の蛍光X線スペクトル。高純度の銅板、スペクトルは互いに類似。

出土釘の組成

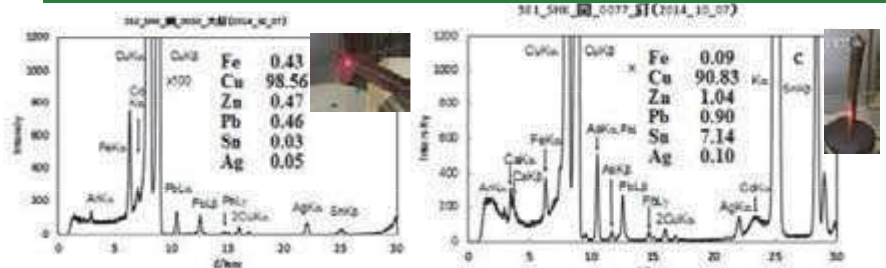


図 3. 開陽丸出土釘の蛍光X線スペクトル、(左)大釘、(右)青銅釘

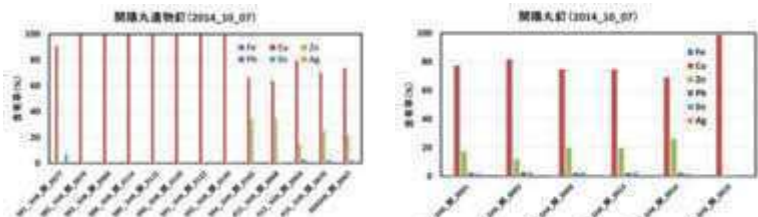


図 4. 開陽丸出土釘の元素組成、純銅(24本)、真鍮(16本)、青銅(1本)、鉄(1本)。三重津の釘は、純銅(15本)、真鍮(3本)、青銅(0本)。

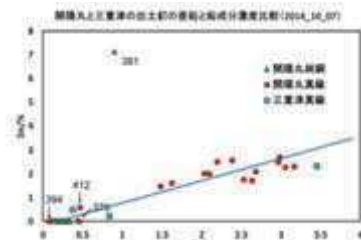


図 5. 真鍮製釘中の錫と鉛の濃度関係。真鍮の不純物としてPb, Snが混入。

開陽丸のその他の出土製品の組成

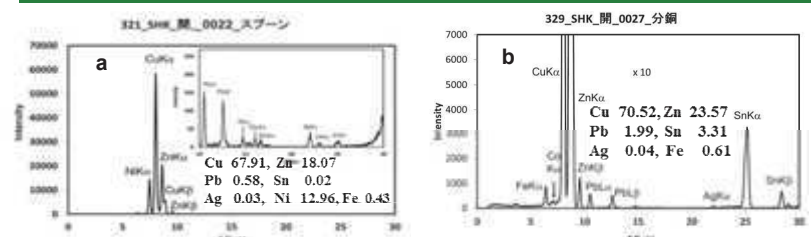


図 6. スプーン(a)とフック(b)の蛍光X線スペクトル。スプーンはNiを含む洋白である。

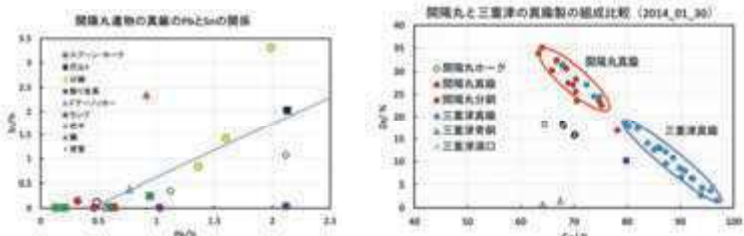
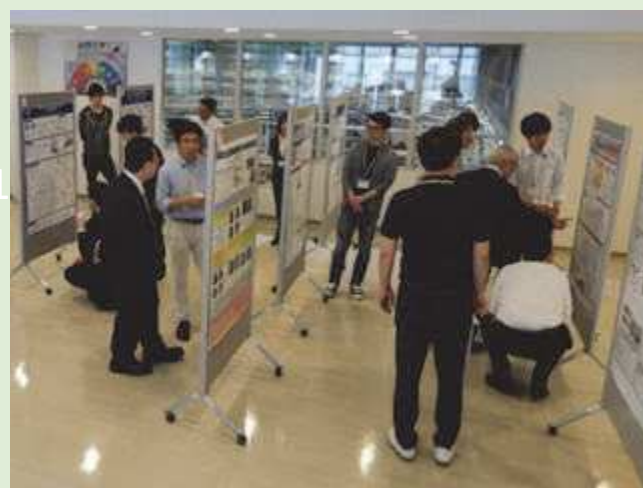


図 7. 開陽丸と三重津の真鍮製品中のSnとPb及びCuとZnの含有量の関係

まとめ

- ・フナクイムシ防御のために蒸気船の船底に純銅製の銅板を純銅製の釘で取り付けていた。
- ・幕末期の日本の銅板の製造技術は高く、欧州と同じ高純度(99%以上)であった。
- ・三重津の真鍮製品には亜鉛含有量が少なかった。当時は亜鉛製造技術がなく亜鉛を輸入していた。
- ・真鍮製のネジ釘は三重津にはなかった。旋盤技術もなかった。

研究成果報告会の記録



著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転写も
当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。

(お問合せ先)

■ 公益財団法人佐賀県地域産業支援センター

九州シンクロトン光研究センター 利用企画課

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7

TEL: (0942) 83-5017

FAX: (0942) 83-5196

URL: <http://www.saga-ls.jp>

E-mail: info@saga-ls.jp

