

## 4 九州大学硬X線ビームライン (BL06 ; 九州大学)

### 1. はじめに

九州大学硬X線ビームライン (以下、九大BL) は、物質のナノ構造解析装置としてのX線吸収微細構造 (XAFS) 測定システム、およびメソ構造解析装置としての小角X線散乱 (SAXS) 測定システムを備え、九州大学内はもとより、学外の研究者も利用できるビームラインである。

### 2. 九州大学硬 X 線ビームラインの概要

#### 2-1 運営

九大BLは、九州大学シンクロトロン光利用研究センターが運営を担い、利用課題の公募・審査および利用支援等を行っている。当該センターは、学内の工学、総合理工学を始めとする5研究部門、1支援室計30名のオール九州大学の体制で構成される。平成23・26年度において特別経費 (プロジェクト分) 「放射光分析支援グリーンマテリアル研究拠点形成」 (代表 寺岡靖剛 教授) を獲得し、九大BLの維持・高度化、専任人員の雇用、および利用研究を推進している。平成25年度からは、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) を開始し、ビームラインの更なる高度化と最先端ソフトマテリアル研究を推進している。

#### 2-2 利用状況

九大BLは、2012年度より利用課題の公募を開始しており、2013年度に実施した利用課題の件数は64件であった。この内、XAFSの利用が40件、SAXSの利用が24件である。また、九大BLを訪れた利用者数は延べ288名であった。ユーザー利用のマシントイムは約1100時間であり、年間のマシントイムの約80%に相当する。

九大BLにおける実験結果を基にした研究成果は、2013年度末までで、学術雑誌等における論文13報 (紀

要・報告書等含む)、学術会議等での招待講演4件、口頭発表20件、ポスター発表21件に上り、3名が学会賞等を受賞した。また、教育研究の成果として、博士論文1件、修士論文10件、学部卒業論文9件に九大BLにおける実験結果が使用された。

#### 2-3 セットアップおよび2013年度の高度化

九大BLは、偏向電磁石を光源とする硬X線を利用できるビームラインである。XAFSでは、Quick-XAFSの利用、ガス供給・除害設備と組み合わせたin-situ実験、He置換チェンバーを使用したP、S、Cl、K等のK吸収端、およびMo、Pd、Ag、Cd等のL吸収端の測定が可能である。SAXSでは、検出器にIPおよびFPDを備え、カメラ長は0.7-2.5 mまで段階的に変更できる。

2013年度では、計測システムの基盤的整備を進め、高速VFコンバータの導入、低温バスサーキュレーターによる低温・高温制御システムの構築、液体窒素冷却測定システムの開発・導入を行った。また、プロジェクトによる整備として、PILATUS3 300K (DECTRIS Ltd.) および4素子SDD (SGX SensorTech Ltd.) を導入し、XAFS/SAXSの検出システムの高速度化・高感度化を進めた。

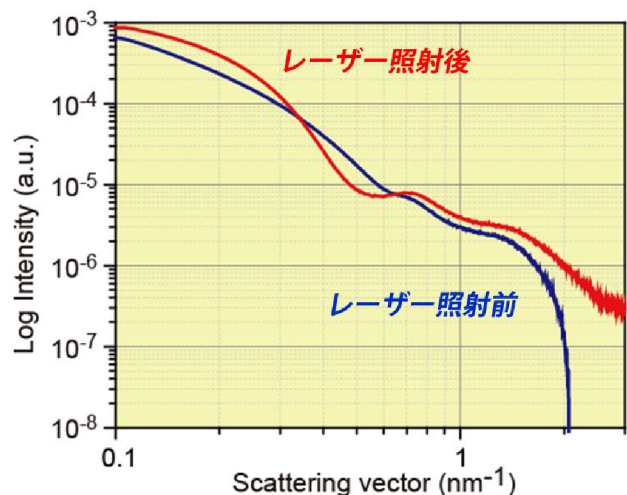


図1 レーザー照射前後のAuナノロッドのSAXSプロファイル

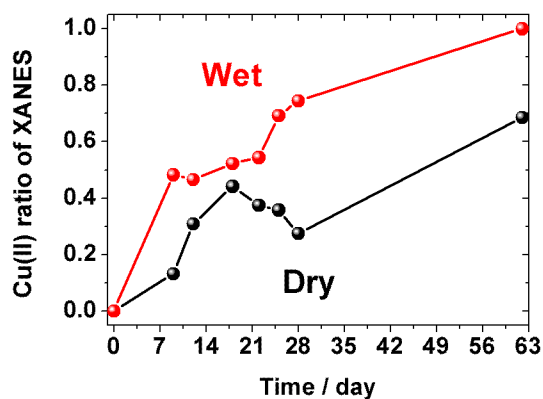


図2 銅板表面の酸化割合の変化

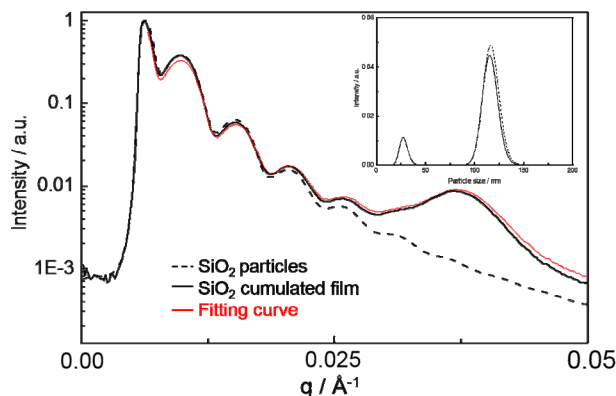


図3 SiO<sub>2</sub> 粒子と SiO<sub>2</sub> 粒子集積膜の SAXS プロファイルおよび粒度分布

### 3. 利用研究

#### 3-1 吉岡 聡 (工学研究院)

Au ナノロッドは、特にその長軸長を制御することで近赤外域の吸収波長の変更が可能である。さらにパルスレーザー照射により、形状が球形に変化することが報告されている。本研究では、SAXS 法を用いてレーザー照射前後の Au ナノロッドのサイズ・形状を評価することを目的とした。図 1 に示すようにレーザー照射前後で散乱プロファイルが異なり、形状の変化が確認できる。解析の結果、照射前は、長軸 37 nm、短軸 11 nm の円柱状と評価され、レーザー照射により直径 24 nm の球状粒子へ変化することが分かった。これらは透過電子顕微鏡の観察結果とよい対応をしている。

#### 3-2 大橋 弘範 (基幹教育院)

小倉における酸性雨の観測研究を2005年度より行っており、雨水のpHや溶存成分が酸性雨による銅製屋根からの銅イオンの溶出量の季節変化と深く関係していることがわかってきた<sup>2)</sup>。しかし、その銅製屋根自体の変化に関する研究はなされていなかった。そこでX線吸収分光法を用いて銅製屋根の表面状態の変化に及ぼす影響について検討した。

試料は、福岡県北九州市小倉北区のビルの屋上に、銅製屋根に見立てた銅板(純度99.90%、長さ25mm、幅10mm)を複数枚設置し、雨水が銅板に接触する条件下に設置したwet試料と、非接触条件で大気に曝露したdry試料を作製した。これらの試料について銅板の酸化状態を調べるために、転換電子収量法を用いてXANESスペクトルを測定した。このスペクトルを標準試料のスペクトルの線形結合で表し、その比率から

酸化の割合を評価した。

XANESスペクトルはいずれも、曝露日数とともに銅(0)から銅(II)へと酸化していく様子が確認された。また、雨水が銅板に接触する条件(wet試料)では62日間の曝露で表面の銅が完全に酸化されたが、雨水非接触条件でも酸化は進行した(図2)。このことから、銅の溶解には雨水の溶存成分だけでなく乾性降下物も影響することが確認された。

#### 3-3 神谷 和孝 (シンクロトロン光利用研究センター)

機能性セラミックス粒子を微細かつ精密に集積化した構造体の機能や物性は、粒子径や粒子の配列により形成されるマクロ構造に影響されるため、粒子集積膜の充填率や規則性を定量的に評価することが求められる。そこで、セラミックス集積体の新規マクロ構造評価手法の確立を目的として、配列状態が異なる粒子集積膜の小角散乱(SAXS)スペクトルから粒子配列の規則性評価を行った。SiO<sub>2</sub>単分散粒子からは、典型的な単分散球状粒子プロファイルが高次まで観察できており、解析により得られた粒子径は117 nmであった。一方、規則性の高いSiO<sub>2</sub>集積膜は粒子径117

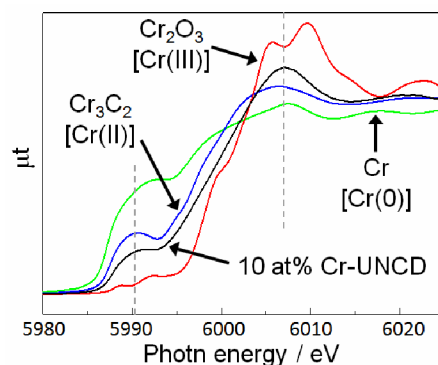


図4 Cr ドープ UNCD 薄膜の XANES スペクトル

nm の単分散粒子プロファイルに加え直径 28 nm 粒子間空隙に由来する振動が確認できた。また、この振動強度は配列規則性に依存することが分かった。(図 3)

### 3-4 花田 賢志 (シンクロトロン光利用研究センター)

数nmのダイヤモンド結晶が凝集した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜へのCrドーブによる磁性半導体膜の創製、及び磁性発現の起源の解明を目的として研究を行っている。Crを10 at%混入させた黒鉛を原料に同軸型アークプラズマ堆積法により成長させた膜のVSM測定を行ったところ、ヒステリシス曲線が見られ磁性発現が確認された。磁性発現のキーと考えられるCrの状態を調べるためXAFS測定を行った。図4に示したCr-K吸収端のXANESでは、 $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{Cr(II)})$ に近いスペクトルが得られたことから、Crは主にCr(II)だと考えられる。Crドーブ膜の磁性膜と非磁性膜のEXAFS動径分布関数を比較したところ、磁性膜の方がCr-C結合由来ピークが著しく大きい、よって、磁性発現にはCr-C(Cr(II))が関与している可能性が高いと考えられる。

### 3-5 西堀 麻衣子 (総合理工学研究院)

混合導電性ペロブスカイト型酸化物は温度や雰囲気酸素分圧に応じて、基本的な結晶構造を保ちつつ格子酸素の可逆的な収脱着が可能である。酸素脱離に伴う還元は混合導電体での酸素分離に不可欠であり、高温でのBサイトイオンの還元挙動を理解することが、高い透過能と安定性を併せ持つ材料開発にとって重要である。そこで、LaSrCoFe系ペロブスカイトの可変酸素分圧下における酸素の昇温脱離 ( $\text{O}_2$ -TPD) と in situ XAFSの同時測定を実施し、酸素分圧に依存したLSCFの酸素脱離特性とBサイト金属イオン (CoおよびFe) の還元挙動の相関を明らかにした<sup>3)</sup>。(図5)

## 4. まとめ

前章で紹介した研究を始めとして九大BLは最先端研究に活発に利用されており、利用分野も拡大が続いている。九大BLを中心とした新たなプロジェクト、および共同研究の開始も準備が進んでおり、九州大学内のみでの研究に留まることなく、マテリアル研究の放射光分析基盤として着実に進展している。

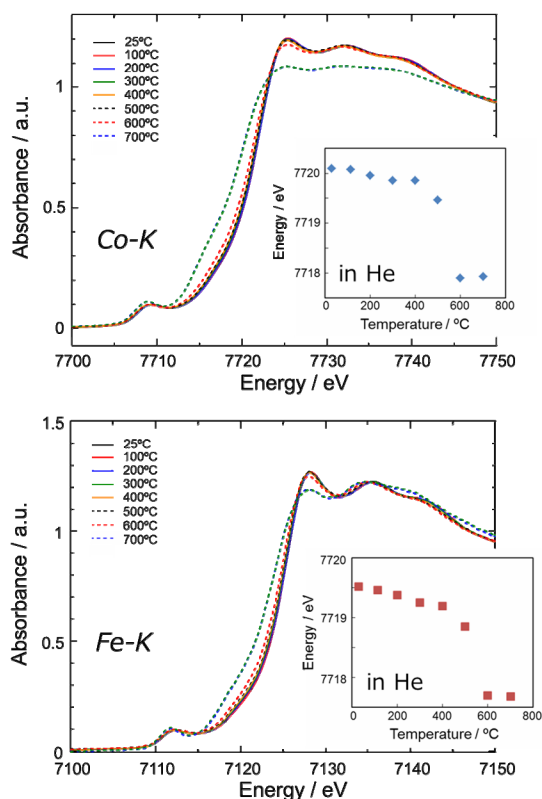


図5  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ の酸素昇温脱離に伴うCoおよびFeの還元挙動

2013年12月には、九州シンクロトロン光研究センターとのビームライン設置契約(5年間)の更新を迎え、ビームライン評価委員会の審査を経て次期5年間の契約更新に至った。

最後に、当該センターの立ち上げ及び運営に多大なご尽力をされ、センター長を務められた寺岡靖剛教授が2014年7月2日にご逝去されました。教職員一同、ご冥福をお祈り申し上げます。

## 参考文献

1. 吉岡聰, 石岡寿雄, *放射光*, **25(3)**, 184-187 (2012).
2. 大橋弘範, *化学と工業*, **67(3)**, 252-253 (2014).
3. Maiko Nishibori, Naoki Ankei, Tomoki Uchiyama, Kazuo Kato, Kazutaka Kamitani, Yasutake Teraoka, *Chem. Lett.* in press.

九州大学シンクロトロン光利用研究センター  
 杉山武晴・神谷和孝・花田賢志・富永亜希・大橋弘範・吉岡聰・石岡寿雄・西堀麻衣子・高原淳・原一広・寺岡靖剛・原田明 (センター長)