

## 実験技術

## X線屈折レンズを用いた高圧実験用集光光学系

大石 泰生

高輝度光科学研究センター 利用促進部門 I \*

## Refractive X-ray Lens for High Pressure Diffraction

Yasuo OHISHI

Material Science Division, JASRI/SPring-8

A stacked compound refractive x-ray lens was designed to produce a efficiently focused ( $\phi < 0.1$  mm) beam for high-pressure experiments at beamline BL10XU/SPring-8. High-pressure x-ray diffraction requires an intense, high-energy and monochromatic x-ray beam in order to penetrate the absorptive window of a diamond anvil cell (DAC). Our lens, producing a focal spot of  $120 \times 275 \mu\text{m}^2$  and a peak gain of 12, is well matched to these requirements. It is composed of many plastic chips made by molding, which is allowing many identical chips to be made precisely. Other advantages of this lens include high throughput, simple energy tunability and easy installation.

## はじめに

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧 X 線回折実験用として、我々は X 線屈折レンズを用いた集光光学系を BL10XU/SPring-8 に導入した<sup>1)</sup>。この集光光学系によって、高輝度アンジュレータ光のさらに十倍に及ぶ集光ビームの使用が可能となった。既に本学会誌でも香村が解説したように<sup>2)</sup>、X 線屈折レンズとは複数の凹面型レンズを多段的に直線配列させて機能させる光学素子である。レンズ材料の持つ X 線屈折率が非常に小さいため、使用段数が数十から数百段にも及ぶことがあり、それがこの光学素子の大きな形態上の特徴になっている。X 線屈折レンズの歴史は、1991年に概念的な発表があった後<sup>3)</sup>、1996年 Snigirev 等によって金属ブロックにドリル穴を直線配列させた 1 次元集光の X 線屈折レンズによって実証された<sup>4)</sup>。SPring-8 においても Baron 等によってそれが優れたコリメータとして機能することを確認され<sup>5)</sup>、香村らによるバブルレンズは、X 線顕微鏡用レンズとしての性能も示された<sup>6)</sup>。さらに最近、我々のレンズ開発と平行して行われていたのだが、Lengeler 等によって積層型で球面収差がない放物面形状のレンズが開発されたことによって<sup>7)</sup>、X 線レンズ光学系のスタンダードが確立されるに至った。

高圧 X 線回折実験を行う際、よく知られているように DAC 内に装填される試料の大きさは、超高压力発生技術の都合上 (最大 200 GPa  $\approx$  200 万気圧)、 $\phi 10 \sim 100 \mu\text{m} \times$  厚さ  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  のサイズである。また、入射及び回折 X 線がダイヤモンドを透過する必要があるため、実験で使用する X 線のエネルギーは 15 keV 以上が一般的である。さらに、粉末 X 線回折実験を行うためには、高フラックスであっても発散して回折線をボケさせることのない、コリメートされたビームが必要である。我々はこのような要求を満たす集光光学系を探す一環として X 線屈折レンズの開発を進めていたが、以下のように、このレンズが非常に都合の良い光学素子であることがわかってきた。

- 1) X 線エネルギーに対するチューニングが容易である。我々はレンズをチップ型の積層型にする形式を採用して、使用する段数を自由に増減できるようにした。
- 2) レンズの形状を適切にすれば、透過効率が高い。我々はその点を第一に設計を行った。従来が開発されてきたものは X 線光学的には優秀であっても、例えば Lengeler 等のものは非常に高精度なアルミニウム加工が施されたが、その透過率は 1% に満たないと考えられる。
- 3) X 線ミラーに比べ、レンズの製作精度への要求が

\* 高輝度光科学研究センター 放射光研究所 利用促進部門 I 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1  
TEL: 0791-58-0832 FAX: 0791-58-0830 E-mail: ohishi@spring8.or.jp

少なく、さらにメンテナンスが圧倒的に簡便である。

- 4) X線屈折レンズの集光光学系は光源と実験装置の間に直線的に配置できる。ミラー光学系のように光軸を屈曲させる必要がなく、例えばBL10XUのような既存のビームラインに導入する場合、ビームラインの再構築不要で大きなメリットがある。
- 5) 上記4)から派生して、焦点距離の長い光学系を作ることが容易である。すなわち、ビームの発散を抑えることができ、SPRING-8の光源が持つ高分解能な特性を消すことがない。

その他、本当はもっと絞れると考えていたものが、集光ビームのサイズが丁度 $100\ \mu\text{m}$ 弱にしか到達しなかった。しかしながら現実に粉末X線回折実験を行う際、ミクロン以下の小さすぎるビームでは、照射する試料粒が少なくなり、homogeneousな回折線が測定できなくなるので、これは好都合であった。我々の作ったレンズは、結果的に大強度の入射X線を得られれば目的が達成されるのであり、レンズへの要求仕様としては甘く、完璧とは言えないものかもしれない。今回紹介するレンズは、従来の顕微鏡やコリメータとしての性能や、マイクロビームを作り出す技術とは若干着目点を異にしている。

### 積層型プラスチックレンズ

X線屈折レンズには材料にはその屈折率とX線吸収の関係から、軽元素で構成される素材を使用することが必須である。材料の化学的安定性から金属Beが最適と考えられるが、硬くて脆い金属であるためミクロンレベルでの加工が難しい上、チップ状のレンズを多数作製する要求には困難な材料である判断した。そこで我々は精度良く簡便な量産性を考えて、アクリル樹脂(PMMA: poly-methyl methacrylate, 密度 $1.19\ \text{g/cc}$ )を材料とし、金型生産による製作を思いついた。

X線屈折レンズの形状は、Fig. 1に示すような15 mm角の正方形の一頂点が欠けた、厚さ1.0 mmの形状をしている。中央部に両サイドから対向させた球面の凹みが設けてあり、それがレンズ面である。融解アクリルの射出成形を行うための金型には、レンズ部位のオス面にはベアリングのボールを使用して高質で鏡面な球面を実現させた。なお、一辺に四角い窪みを付けてあるが、これはアクリルの射出成形に必要な部位で、融解したアクリルの流路を短くする目的(これが無いと、歪が生じてレンズ面中央が三日月状にひび割れた)で設けられたものである。レンズの対向するギャップの厚さ $d$ は、単にX線を吸収して減衰させる悪影響しかない。今回の金型成型では、切削加工では到達困難な $d < 50\ \mu\text{m}$ の条件をクリアできた。また使用する多段のレンズは、Fig. 2(写真)のように、レール上に2面を当ててその対角の欠けた面を押さえつけ、レンズ同士は密着させて、直線配列に固定してユニットとされる。レンズは外形を含めて、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の要求精度で製作した。

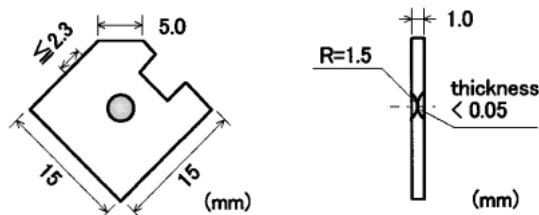


Figure 1. A single lens chip. The size is 15 mm square and 1 mm thickness. The chip is cut off one of corners for alignment, and has a pit structure for injection process. The chips are molded with a small, spherically shaped indentation on each side.

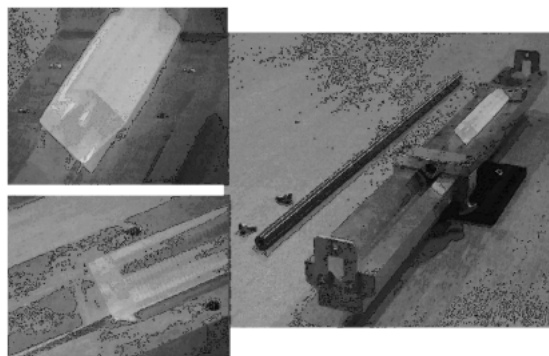


Figure 2. Lenses are stacked and assembled on a straight guide rail. To focus x-ray beam, the number of chips is tuned from 50 to 300 according to the x-ray energy. For alignment with beam direction, the lens unit is placed on the top of X-Z and Rx-Ry goniometer.

ビームラインでは、光源と実験装置の距離関係が固定されているので、その使用エネルギーに応じてレンズの使用枚数 $N$ を変更し、実験装置上で焦点を結ぶようにする。なお、レンズの屈折率はレンズの素材と透過するX線のエネルギーによって変化する。我々のレンズは球面であるので、光軸上での焦点距離 $F$ は、

$$F = R / (2N\delta), \quad 1/F = 1/f_1 + 1/f_2 \quad (1)$$

と記述することができる。 $R$ はレンズ球面の半径で、 $1-\sigma$ は屈折率である。 $f_1$ と $f_2$ はそれぞれ光源からレンズまで、レンズから焦点までの距離である。 $\sigma$ はX線エネルギーの2乗に反比例するのでレンズの使用枚数は、

$$N = AE^2R/F \quad (2)$$

と記述することができる。 $A$ はレンズ材料によって決まる係数であり、アクリル樹脂の場合 $A = 1876$ 、Beでは $A = 1469\ (\text{keV}^{-2})$ となる。

我々が作製したレンズは直径3 mmの球面として設計されており、チップ表面のレンズ部の直径2.3 mm内でアンジュレータ光をほぼ全部受けるように設計した。レンズが

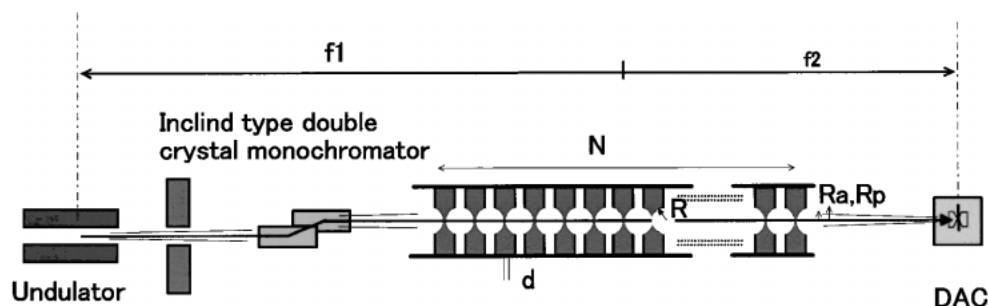


Figure 3. Schematic view of BL10XU/SPring-8 beamline with a stacked refractive X-ray lens. The lenses were aligned in the transport section after the double Si-crystal monochromator. The focal point is fixed to the DAC position. The distance from the x-ray source to the lens and from the lens to DAC is 42 m and 16 m, so that the required focal length is 11.2 m.

Table 1. The parameters of refractive x-ray lens

| Material | Radius (mm) | Density (g/cc) | Energy (keV) | N     | Rp (mm) | Ra (mm) | Transmission |
|----------|-------------|----------------|--------------|-------|---------|---------|--------------|
| Be       | 1.0         | 1.85           | 20           | 73.5  | 0.42    |         | 0.863        |
|          |             |                |              | 30    | 165.5   | 0.38    | 0.764        |
| Be       | 1.5         | 1.85           | 20           | 110.3 | 0.52    | 1.63    | 0.801        |
|          |             |                |              | 30    | 248.2   | 0.47    | 1.21         |
| PMMA     | 1.5         | 1.19           | 20           | 140.7 | 0.52    | 1.12    | 0.623        |
|          |             |                |              | 30    | 316.6   | 0.47    | 1.01         |
| Al       | 1.5         | 2.69           | 20           | 69.3  | 0.52    | 0.43    | 0.044        |
|          |             |                |              | 30    | 156.3   | 0.47    | 0.50         |

$$F = 8.0 \text{ m}, d = 0.05 \text{ mm}$$

受光できるビームサイズは、レンズ径以下であることは当然であるが、その他に有効径が規定される。有効半径  $R_a$  は、レンズの外縁部は厚くなって大きな X 線吸収が発生するもので、有効半径  $R_p$  は、レンズ面形状の理想である放物面から球面に近似したことによるものである<sup>9)</sup>。以上、レンズパラメータの幾つかの例を **Table 1** にまとめた。

X 線レンズは設置される BL10XU には、水冷式の二結晶モノクロメータやスリット系を収めた光学ハッチがあり、タンデム式に実験ハッチ 1 では XAFS 実験、実験ハッチ 2 では DAC を用いた高圧下での X 線回折実験が行われる。**Figure 3** に BL10XU の概略図を示す。光源は SPring-8 標準型真空封止アンジュレータで、光源から 42 m の位置にインクラインド型 2 結晶モノクロメータ（結晶面は Si111）が設置されている。X 線屈折レンズユニットは、このモノクロメータと DSS（下流シャッター）の直下流に、Be 窓で区切られた大気下の条件で設置されている。この部分にはバイパス式の真空配管を採用して、実験ハッチ 1 で行われる XAFS 実験の際に退避できる機構を設けてある。レンズ位置は光源から 52 m となり、そこから実験ハッチ 2 の DAC 回折形までの距離は 16 m である。レンズは上記のルールに配列させて、X-Z 及び Rx-Ry のゴニオメータで位置制御する。

X-ray energy=16.8keV  
spot size(FWHM) : 550(V)×830(H)  $\mu\text{m}^2$  → 120(V)×275(H)  $\mu\text{m}^2$   
peak height(50  $\mu\text{m}^2$ ) gain : 578/51 = 12.

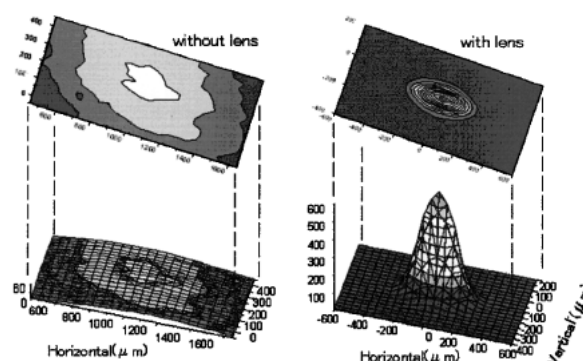


Figure 4. The contour maps of optimally focused and direct beam at the DAC position, which were measured by scanning a  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  slit. The x-ray energy was 16.8 keV and 76 chips were used to make an 11.2 m focal length.

## 集光結果

**Figure 4** にレンズを用いて集光した結果を示す。X 線エネルギーは 16.8 keV（波長 0.07 nm）で、アンジュレータの磁石列の間隔は 50 mm で、第 3 次高調波を使用した。また、レンズの使用枚数は 75 枚である。X 線回折装置の試料部にある  $50 \times 50 \mu\text{m}$  のスリットを 2 次元的にスキャンして、イオンチャンバーを用いて測定した結果を、3 次元表示と等高線図によって表示したものである。ビームサイズが、レンズ未使用の FWHM としては、550（垂直：V）×830（水平：H） $\mu\text{m}^2$  から、レンズの使用によって 120（V）×275（H） $\mu\text{m}^2$  に集光された。そのとき中心部では 12 倍の強度の増大が見られ、ビームのフラックス密度は  $0.8 \times 10^{10}$  photon/sec/mm<sup>2</sup>/100 mA となっていた。この時のアンジュレータ磁石列の間隔が広く、別の間隔を縮めて出力を上げた測定では、20 keV に関しては  $10^{12}$  photon/sec/mm<sup>2</sup>/100 mA レベルにあった。なお、これは一連の測定を行った時点での、SPring-8 蓄積リングのアンジュレータ位置での電子ビームサイズは、 $\sigma$  として 8.3（V）

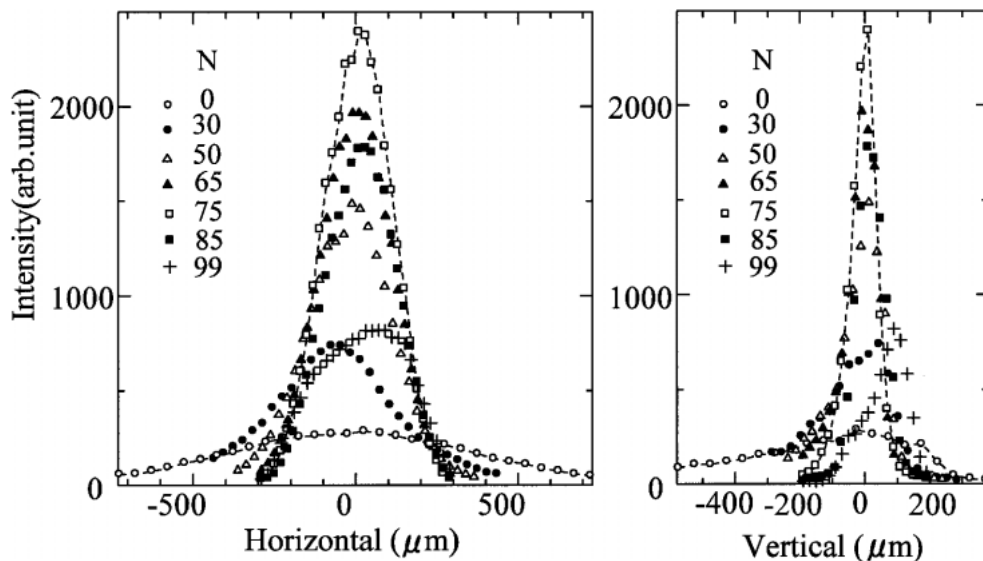


Figure 5. Horizontal and vertical beam profiles at DAC position as a function of chips (N). When the number of chips was 75, the intensity maximum and beam size minimum were observed coincidentally.

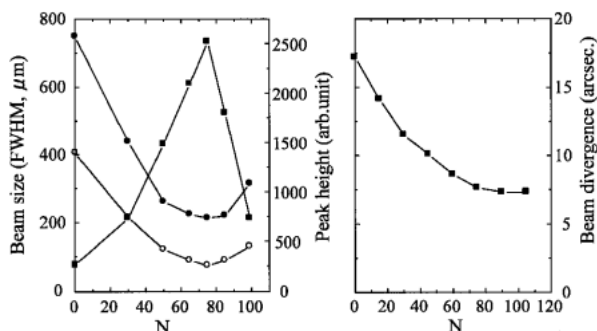


Figure 6. (a) FWHM and peak intensity vs. the number of chips (N). (b) Horizontal beam divergence (FWHM) vs. N.

$\times 384$  (H)  $\mu\text{m}^2$ , その発散は  $2.2$  (V)  $\times 16$  (H)  $\mu\text{rad}^2$  ( $0.45 \times 3.3$  arcsec $^2$ ) である<sup>8)</sup>。したがって、光源サイズに比べると、レンズによる集光が完全でなく焦点がボケている印象がある。

Figure 5 はレンズ枚数を変化させて、集光状態の変化を観察したものである。またその時のピーク強度とプロファイルの垂直及び水平方向の半値幅を縦軸に、横軸にはレンズ枚数で示す。この時点では75枚がもっとも効率の良い状態であることがわかる。Figure 6 には、水平方向の発散角について、直感的には最適枚数のときに最大値をとると考えられるが、実際には単調に減少する結果を得た。これは、水平方向の発散が大きくビームサイズが大きいため（光源自体だけでなくモノクロ結晶で発散された可能性もある）に、レンズがピンホールコリメーターのように働いていたためと考えられる。装置の関係上測定は出来ていないが、垂直方向に関しては異なった結果であると想像している。前述の75枚という数字は設計値より10%

程度多い。これは、レンズの球面収差、製作精度や並び精度（配列の直線性にばらつきが増える）、あるいはモノクロメータ結晶によるビームの発散効果に影響されていると考えられる。なお、集光効率にはエネルギー依存性があり、高エネルギーである程減少する傾向にある（30 keV では5倍程度）ことがわかっている。これはコンプトン散乱による透過X線量の減衰も無視できなくなったためと推測している。

#### 実験に使用して

BL10XU/SPring-8 では、クライオスタットにDACを投入しての低温下での高圧X線回折実験（100 GPa, 10 K）や、DAC内の試料にレーザーを直接照射して行われる高温高圧X線回折実験（100 GPa, 2000 K以上）が実施されている。また、軽元素系の実験や、Rietveld解析やマキシマムエントロピー法による精密構造解析等、高い統計精度を求めた測定が行われている。高圧X線回折実験を行うにあたって、今回紹介したような大強度の入射X線は、直接的な意味で新しい実験手法や研究領域を生み出すというほどではないが、in-situ実験の可能性が大きく広がったことや、微弱回折線の検出しての精密測定、あるいは限られたビームタイムで高精度な測定を行う上で非常に大きな現実的メリットがあった。

X線屈折レンズ集光光学系を使用して初めて得られた成果の一例を示す。Figure 7 は、川村等によって得られたD<sub>2</sub>（固体重水素：hcp構造）の低温高圧下（94 GPa, 83 K）での粉末X線回折像である<sup>10)</sup>。測定では20 keVのX線集光ビームをさらに26  $\mu\text{m}$ のピンホールで切り出し、イメージングプレート検出器を使用しての露光時間には30分を要した。実験ではc/a軸比の圧力変化を精密に求

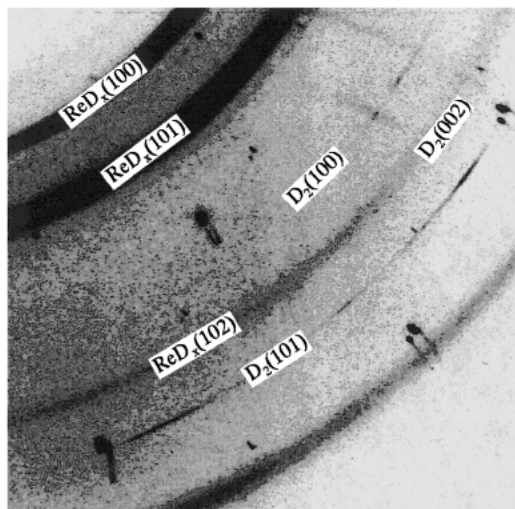


Figure 7. Two-dimensional diffraction image from solid deuterium at 94 GPa and 83 K<sup>9)</sup>. Three Debye-Scherrer rings from hcp structure of D<sub>2</sub> are clearly observed.

めることが出来た。このような測定は弱いビームでも長時間の露出で可能と考えられるが、実際にはS/N比の中に埋まって検出できなかったであろうし、SPring-8での時間的に限られたビームタイムの中で温度圧力の系統的な実験が行えたことは大変な意義がある。

最後に照射線損傷の問題に言及する必要がある。アクリル樹脂であるが故、長時間の放射光の照射によって、発熱によると思われる融解が発生する。我々は、まさに使い捨てプラスチック製コンタクトレンズのように（我々のレンズの制作費はチップ当たり200円程度である）、X線照射による損傷が生じて、直ちに新品に取り代えることで乗り切ろうと考えていた。実際、BL10XUでは2000年度の1年間では約2000枚を製作して消費し尽くした。開発当初

の約2年前は、ビームタイム中2,3週間程度の周期的交換で快調に使用できていた。しかしながら電子ビームオプティックスやモノクロメータ結晶の完全結晶性が向上して放射光の光子密度が格段に増強された現在、もはやレンズは数時間で破壊されるので、この光学系は実験での定常的使用に耐えがなくなった。我々は当面、シリンダー形式のBe製レンズに置き換え、縦集光のみを行って3倍程度の強度増加で実験を行っている。積層型X線屈折レンズを実用化させた我々としては、今一度立ち戻って、困難ではあるが今後1年を目標にBe製レンズの開発を急いでいる。

#### 謝辞

本レンズは、A. Q. Baron氏（SPring-8/JASRI 利用促進部門I）と石川哲也氏（SPring-8/理研播磨研）との共同によって開発された。BL10XUへの導入にあたっては、石井昌史氏（SPring-8/JASRI 利用促進部門I）、後藤俊治氏（SPring-8/JASRI ビームライン部門）、及び下村理氏（原研放射光科学研究センター）のご協力に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) Y. Ohishi, A. Q. Baron, M. Ishii, T. Ishikawa and O. Shimomura: SRI2000 Proceedings, to be published.
- 2) 香村芳樹: 放射光 **12-4**, 296 (1999).
- 3) S. Suehiro, H. Miyaji and H. Hayashi: NATURE **352**, 385 (1991).
- 4) A. Snigirev, et al.: NATURE **384**, 49 (1996).
- 5) A. Q. R. Baron, Y. Kohmura, Y. Ohishi and T. Ishikawa: Applied Physics Letters **74(10)**, 1492 (1999).
- 6) Y. Kohmura, M. Awaji, Y. Suzuki and T. Ishikawa: Proc. of SPIE **3449**, 185 (1998).
- 7) Lengeler, et al.: J. Synchrotron Radiation **6**, 1153 (1999).
- 8) H. Tanaka: private communication, (2000).
- 9) J. T. Cremer, et al.: Rev. Sci. Instrum. **70**, 3545 (1999).
- 10) H. Kawamura, et al.: Solid State Communications **119**, 29 (2001).