

# 九州大学ビームライン (SAGA-LS BL06) の建設と概要

吉岡 聰

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門 〒819-0395 福岡市西区元岡744

九州大学シンクロトロン光利用研究センター 〒816-8580 春日市春日公園 6-1

石岡寿雄

九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門 〒816-8580 春日市春日公園 6-1

九州大学シンクロトロン光利用研究センター 〒816-8580 春日市春日公園 6-1

## 要旨

九州大学は、SAGA-LS 内に専用ビームライン BL06 を建設した。実験ハッチ内には、X 線吸収分光 (XAFS) および小角 X 線散乱 (SAXS) の実験装置を設置している。光学系にミラーを 2 基設置し、どちらの実験にも十分な集光度の X 線が利用出来るようにしている。本稿では、それらの光学系および実験ステーションの概要、今後の展開について紹介する。

## 1. はじめに

九州大学では、これまでも多くのグループが放射光を利用して材料科学、物質科学、分析科学等の研究を行っている。それらの多くは、九州内の佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) のみならず、Photon Factory (PF), SPring-8, UVSOR といった国内の放射光施設を中心に活用して研究成果を報告している。その活動の中で、既存共用施設までの距離的制約、および共同利用実験における時間的制約を背景として九州大学独自の放射光設備に対する根強い要求があった。このような背景のもと、平成20年度国立大学法人施設整備費補助金 (大型特別機械整備費) により「高輝度放射光利用実験装置」として九州大学ビームラインが予算承認され、九州大学専用の硬 X 線ビームライン (BL06) を SAGA-LS 内に建設した。さらに学内予算であるスタートアップ経費の援助により、実験ステーション内の実験設備である X 線吸収分光 (XAFS) 測定装置および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定装置を設置した。平成21年度よりビームライン光学系、測定装置の調整および試験利用の期間を経た後、平成24年3月より、学内に限定した利用課題公募を開始した。SAGA-LS と九州大学キャンパスとの立地関係は、最も近い筑紫キャンパスからは車で30分程度の距離である。そのため日帰りでの放射光実験も可能となる。そのような好利便性からも、既存の放射光ユーザーのさらなる活用および新規ユーザーの参加が期待される。

## 2. ビームライン設計および建設

九州大学内では、多数の研究者が多様な手法を用いて放射光実験を行っている。そのような多様性を考慮し、エンドステーションである実験ハッチ内には、2つの異なる実験架台が設置可能なスペースを確保した。本ビームラインで行う実験手法については、PF および SPring-8 における九州大学研究者の利用状況を調査して、今後最も多くの学内利用者が想定される XAFS 法、および SAXS 法に決定し、そのためのビームライン整備を行った。

ビームライン設置にあたり、建設を主体的に行うメンバーを学内教職員より6名選出した。2008年春よりこのメンバーで協議を開始し、具体的なビームラインレイアウトおよび各装置の仕様詳細を決定した。当メンバーは全員、放射光実験の経験者ではあるがビームライン建設の経験はなく困難な点があくつもあったが、多くの SAGA-LS 研究スタッフの協力と助言を得て建設を進めた。

**Fig. 1(a)** は、九州大学硬 X 線ビームライン BL06 の光学機器配置図である。SAGA-LS 蓄積リングの偏向電磁石から 70 mrad の開き角でビームを取り出し、Si (111) 平板結晶を用いたカム式二結晶分光器により、2.1~23 keV のエネルギー範囲で単色光を得ることが出来る硬 X 線のビームラインである。

実験ハッチでは既に異なる2つの実験手法を展開し、さらに今後新たな実験手法が導入される可能性も十分に考えられることから、実験ハッチ内の前方、後方のどちらでも十分なビーム強度が得られ適切な集光角となることが求められる。そのために、ビーム集光位置の異なる集光ミ

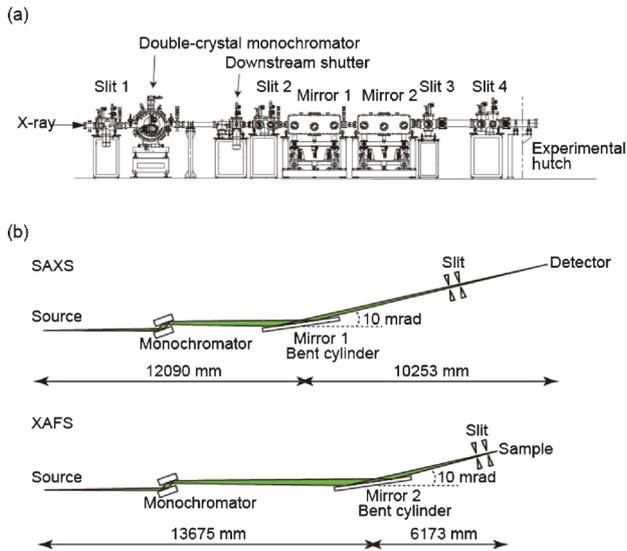


Fig. 1 (Color online) Schematic illustration of optical section, (a) layout of optics components and (b) these set up for SAXS and XAFS.

ラーを光学セクションに2基設置した。ビームライン全体では、実験ホール外周に配置されている避難通路に侵入しない範囲で設置する制約があり、スペースを最大限利用して発光点からの全長は約24 mとなる。この中に、モノクロメーター・MBS・DSS・ミラー2基・スリット・実験ハッチを配置する必要がある、実験の架台やSAXSの最大カメラ長に至るまで、実験に支障のない範囲で長さを切り詰めて押し込んだというのが実情である。Fig. 1(b)に簡略化した光学配置図を示す。ミラー集光点は、SAXS法での利用を目的とした場合の後方の検出器位置およびXAFS法での利用を目的とした場合の試料位置に設計した。SAXS法用のミラーでは、発光点-集光ミラー間と集光ミラー-集光点間の距離を出来るだけ1:1の比に配置し発散角を小さくするように設計した。XAFS法用ミラーでは、発光点-集光ミラー間と集光ミラー-集光点間の距離を2:1の比になるように設計している。集光ミラーには、擬似トロイダル型を採用し、縦横集光が可能である。2つのミラーは、1000 mm長のSiO<sub>2</sub>母材にSAXS用(M1)ではPt, XAFS用(M2)ではRhと異なる素材をコーティングしている。どちらのミラーでも5 mrad 傾斜し、X線を10 mrad 跳ね上げての運用を基本としている。XAFSにおいて、Ti K吸収端等に相当する5 keV以下では3次の高次光の影響が大きくなり、ミラー傾斜角の変更が必要である。その場合、ミラー傾斜角を6.5 mrad以上に調整することで、試料位置でのX線強度も60%程度にまで減少するものの、高次光割合を $1 \times 10^{-3}$ %台まで抑えて実験可能となる。

現地工事では、平成20年10~11月のSAGA-LSシャットダウン期間中に蓄積リングからX線を取り出す基幹部の設置を行った。その後、平成21年1月~3月に光学機器な

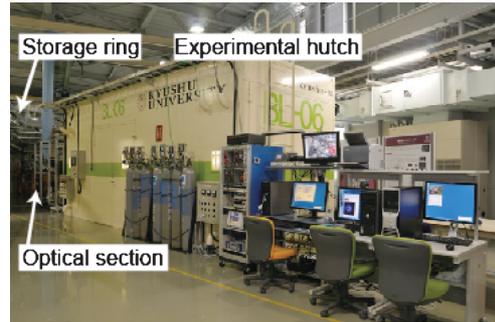


Fig. 2 (Color online) Overview of Kyushu university beamline.

どの輸送部および実験ハッチを設置し、平成21年3月に当初の計画通り完成した。ビームラインの概観写真をFig. 2に示す。写真左端の蓄積リングよりX線を取り出し、写真中心の実験ハッチ内にビームを導入して各種のX線実験を行う。測定の制御等はハッチ後方のPC上で行う。

光学セクションの4象限スリット、モノクロメーターおよび実験ハッチ内の測定機器に設置している自動ステージは、全てPM16C(ツジ電子製)およびSAGA-LS標準のドライバ(メレック製)で駆動する。それらは、ハッチ後方のPC上に作成したLabVIEWソフトウェアで制御が可能である。

ビーム強度はレイトレースによる検討の結果、集光ミラーを利用した場合に、 $1 \times 10^{10}$  photons/sec. 台のフラックスが得られると期待された。実際にビームを用いた評価実験では、集光ミラーを利用しない場合に $1 \times 10^9$  photons/sec. 台、集光ミラーを利用した場合に、 $1 \times 10^{10}$  photons/sec. 台のフラックスが得られ、設計通りの光学系が設置されていることが確認された。

### 3. エンドステーション

実験を行うハッチ内のエンドステーションには、Fig. 3のように上流から主にXAFS実験を行うための第一実験架台と、主にSAXS実験のための第二実験架台を配置している。SAXS実験用カメラパスを架台上から退避することにより、第二実験架台上でもXAFS実験が可能である。さらに、第二実験架台上に微小・薄膜試料測定に対応した精密自動ステージを備えているため、XAFS実験のための集光光学系はこの第二実験架台上の試料ステージを焦点として設計している。第二実験架台を利用する際には、第一実験架台定盤上の機器を退避し、その上に真空パスを設置してハッチ内に上流にある出射ポートフランジと第二実験架台上最上流スリットを接続することで、試料直前まで真空を維持した状態で実験が可能である。XAFS, SAXS間での機器設定変更の際に、どちらの実験でもほとんどの場合に第二実験架台を利用することで、第一実験架台上の機器の設置・退避の時間を極力削減し、実験の

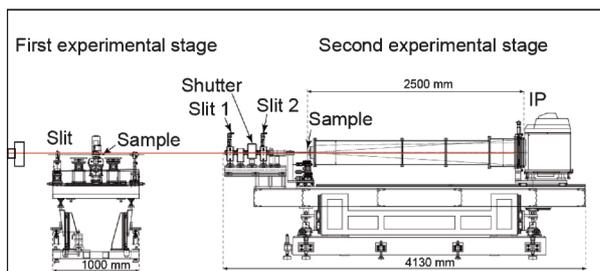


Fig. 3 (Color online) Schematic illustration of experimental stages in the hutch.

効率化を図っている。しかし、XAFS と SAXS での光学系および測定系の設定変更は、一方のミラーの挿入と他方の退避、実験架台の昇降および SAXS カメラパスの設置・撤去が必要となる。各種自動ステージの粗動や SAXS 用カメラパスの撤去等はビームを利用出来ない時間を利用したオフラインでの作業が可能であるが、ミラーおよびステージ機器はビームを入射してのアラインメントが最終的には必要となる。現在 SAGA-LS の運転スケジュールでは平日火曜日～金曜日の日中10時間がユーザービームタイムとなっており、セッティング変更をなるべく短時間に行い、貴重なビームタイムをユーザー実験に割り当てることが求められる。特にセッティングの変更では、SAXS 実験用の寄生散乱の除去が大きな時間を占める。そこで X 線ビームをリアルタイムに 2 次元検出することが可能な CMOS フラットパネルセンサをビーム位置調整用に導入するなどの効率化への対応を進めている。

XAFS 実験では、分光器から得られる単色光 (2.1~23 keV) に応じて、 $K$  吸収端では P~Ru、 $L$  吸収端では Zr ~ の測定が可能である。これは、周期表の第三周期以降の元素について、 $K$  吸収端ないし  $L$  吸収端の測定が可能であることになり、多くの試料に XAFS 測定を提供できると期待している。計測機器は、透過法に利用するイオンチャンバー、蛍光収量法に利用するライト検出器および Si ドリフト検出器 (SDD)、転換電子収量法ための検出器を備えている。これらを用いて、通常の粉末試料以外に、低濃度・微量濃度試料、薄膜試料および導電性材料での実験を行うことが出来る。また、室温~800°C の範囲で温度制御が可能なおの場観察用電気炉試料セルも準備している。集光光学系の観点からも通常の XAFS 実験については第二実験架台で運用し、電気炉やユーザーが独自に持ち込む装置等で広いスペースを必要とする場合には、比較的広いスペースを有す第一実験架上で実験することを想定している。XAFS 測定は、光学セクション機器及び測定機器の制御と同様に LabVIEW を用いてプログラムを作成し PC 上から制御している。測定データの出力は SPring-8 の XAFS データフォーマットに倣っており、データ解析ソフトウェア REX2000 (Rigaku 製) でも直接読み込むことが出来る。盤上スリットの開閉や薄膜試料

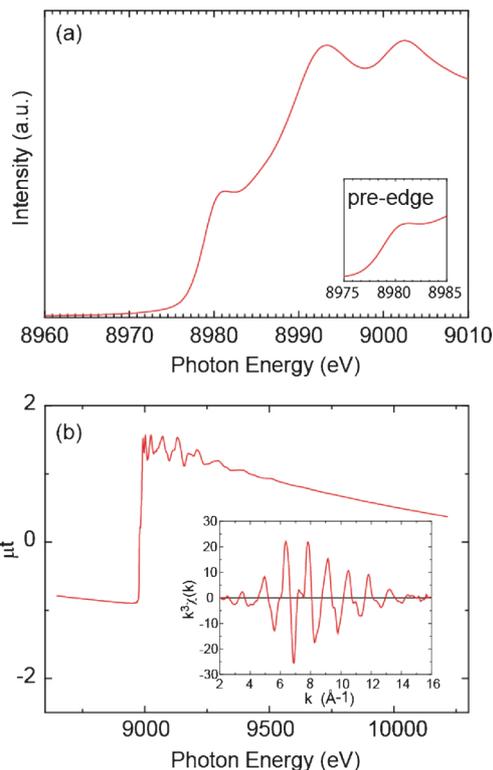


Fig. 4 (Color online) Cu  $K$ -edge XAFS spectra of Cu foil. (a) XANES and (b) EXAFS.

等での半割りといったスキャン・ピーク確認・ステージ移動等の一連の作業も、PC 上のプログラムから全て実行することが出来る。

Fig. 4 に標準試料である Cu 金属箔を透過法により測定した XAFS 測定の結果を示す。Fig. 4 (a) の XANES 領域には、Cu 金属の特徴的な pre-edge ピークの極小点が検出され、分解能に関して他の放射光施設のビームラインと比較しても遜色ないレベルであることが分かる。さらに Fig. 4 (b) に示している EXAFS 領域では、EXAFS 振動を  $k = 15 \text{ \AA}^{-1}$  以上まで抽出できる結果を得た。本測定はステップスキャンで行い、高  $k$  側に比較的長い計測時間を配したため 40 分程の総測定時間を要したが、標準試料では高波数側でも 1 秒計測で解析に十分な S/N を得ることが出来る状態にあると考えている。また、測定の高速化のために、新規にメモリ機能搭載カウンタおよびモノクロメーター用エンコーダ高速通信システムを導入し、Quick XAFS を整備中である。

SAXS 実験では、カメラ長を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 m から選択可能であり、検出器にはイメージングプレート (IP, Rigaku, R-AXIS IV++) を設置している。Fig. 3 はカメラ長が最長 (2.5 m) セッティングの側面図であるが、それより短いカメラ長での実験の場合、真空パスを所望の長さに変更し試料ステージ及び第二スリットをビーム方向下流側に移動する。第二実験架台定盤上にはビーム方向に

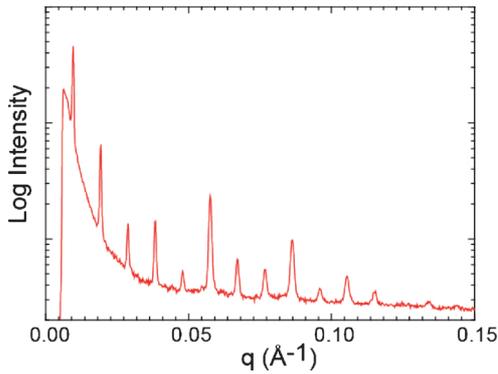


Fig. 5 (Color online) SAXS profile of collagen measured with a sample-detector distance=2.5 m and incident energy=9 keV.

ガイドレールを敷設しているため、そのレール上に載っている試料ステージ類および IP 検出器の移動は容易である。IP のデータ読み取りシーケンスや架台上ビームシャッターの制御は、基本的に PC 上のソフトウェア (Rigaku, Control) から R-AXIS サーバーにアクセスして行う。試料の前後に小型イオンチャンバーを配置して、入射ビーム強度および試料透過後のビーム強度を記録しながら測定を行うことが出来る。これらと IP とビームシャッター操作が連動するように、LabVIEW 上で作成したソフトウェアから測定プログラムを実行することも可能である。試料の固定には、PF や SPring-8 の SAXS 用ビームラインで一般的に用いられている厚さ 5 mm × 幅 30 mm × ビーム中心高さ 7.5 mm 規格の試料ホルダがそのまま利用できるように、ステージ側にマウントを設計している。SAXS 実験を行う第二実験架台上には、試料位置調整用に下から X,  $\theta$ , Y, Z, X<sub>2</sub>, Rx, Ry の順に 7 軸自動ステージを設置しており、微小試料、薄膜試料等の精密調整が必要な場合にも対応できる。今後は、これらのステージを活用して、薄膜試料等に X 線を微小角で入射する微小角入射 (GI) SAXS などを展開していくことも検討している。

Fig. 5 に小角 X 線ステージで測定したコラーゲン繊維の散乱プロファイルを示す。本測定では、カメラ長 2.5 m、入射エネルギー 9 keV の設定で 300 sec. 露光を行った。小角側の 1 次より高角度側 15 次までのピークがよい分解能で検出出来ている。また、既製のポリエチレンフィルムを一軸方向に延伸した前後の小角散乱パターンを Fig. 6 に示す。実験は、初期立ち上げ調整の合間に行ったため各プロファイルには中心部横方向に大きな寄生散乱がまだ存在している。ポリエチレンフィルムの延伸は、購入時の長さから 3.5 倍にした。延伸前の散乱プロファイルには、リング状のパターンが観察され、フィルム内にナノ構造が等方的に存在していることが分かる。一方の延伸後ではリングが消え、その代わりにビームストッパーを挟んで上下の位置に散乱パターンが現れ、異方性を示している。一軸成型に

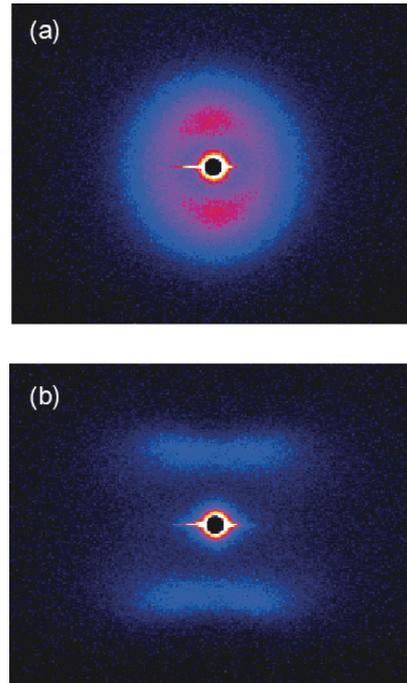


Fig. 6 (Color online) SAXS profiles of ethylene films measured. (a) as supplied and (b) uniaxial elongation 3.5 times.

よりナノ構造の規則性に異方性が現れたことが確認できる。本実験は BL 性能を調べる試験的な目的で測定したものであるが、今後は、高分子試料等をその場で延伸し測定するような実験にも対応することを検討中である。

#### 4. 利用例

本格的利用を前にこれまでの調整期間中に行ったパイロットユースから得られ始めた実験結果について簡単に紹介する。Fig. 7 にバナジウム酸塩ガラスの XAFS 実験結果の一例を示す。バナジウム酸塩ガラス BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は、リチウム電池の正極材料として期待されている。このガラスは V<sup>IV</sup>-O-V<sup>V</sup> 間の電子移動、いわゆる電子ホッピングにより半導体程度の導電率を持ち、その値が熱処理による構造緩和と顕著に上昇することがこれまでに明らかになっている<sup>1)</sup>。構造緩和の際にはバナジウムイオンの価数変化などが生じているものと考えられるが、局所構造の変化は未解明のままである。そこで本ビームラインの XAFS 法を用い、バナジウム酸塩ガラス中のバナジウムイオンの局所構造の変化について知見を得ることを目的に実験を行った。試料は、BaCO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2 : 7 : 1 で混合熔融し、急冷して作製している。XAFS 実験は、V K 吸収端を測定し、全て透過法を用いている。参照試料の VO<sub>2</sub> (4 価, 6 配位) および V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5 価, 5 配位) との比較においては、熱処理前後どちらの試料でも VO<sub>2</sub> のスペクトルに似た形状を示しているが、特に熱処理後の試料では、5495 eV 付近の起伏など VO<sub>2</sub> とよい一致をしている。VO<sub>2</sub> 自体は、

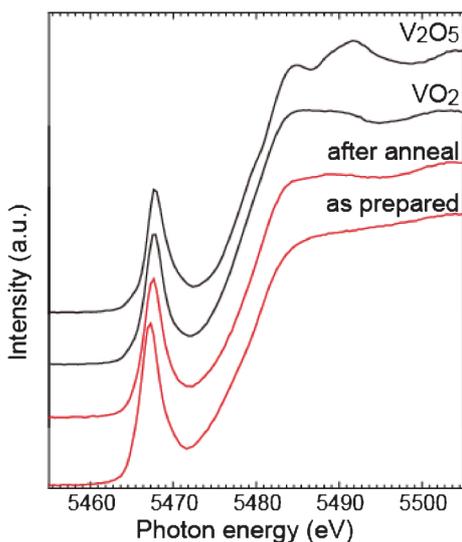


Fig. 7 (Color online) V K-edge XANES of barium manganese iron vanadate glass together with VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as references.

電気伝導性を示さないため未解明の部分が多いが、今後詳細な追加実験および解析を行っていく予定である。さらに、これらの実験では ex situ での熱処理試料を持ち込んで測定したが、今後は BL に導入されている電気炉用セルを用いての in situ 実験を行うことでより詳細な情報が得られると期待している。

## 5. 九州大学シンクロトロン光利用研究センターの設置

九州大学ビームラインおよびの XAFS および SAXS 装置の効率的な利用、これらを最大限に活用した九州大学の研究教育の高度化の母体として、また、佐賀県・佐賀大学・九州内の大学などと連携するための母体として機能することを目的に、平成21年7月に九州大学シンクロトロン光利用研究センターが設立された<sup>2)</sup>。現在は2名の専任教員が着任し、ビームライン運用体制の強化が図られている。また、本センターが実施部局である「放射光分析支援グリーンマテリアル研究拠点形成」が平成23年度から4年間のプロジェクトとして採択された。九州大学は、環境や人に優しい材料、環境改善技術を支える材料、環境に優しいエネルギー技術を支える材料などのグリーンマテリアル（グリーン・イノベーションを先導する材料）に関する研究で世界を先導する成果を発信している。本プロジェクトでは、これをさらに組織的・戦略的に展開するために、地球環境・生活環境の浄化のためのプロセス用「グリーンプロセスマテリアル研究」、省エネルギーデバイス用「グリーンエネルギーデバイス研究」、人間に優しくライフ・イノベーションにも貢献できる「エコソフトマテリアル研究」を三本柱としたグリーンマテリアルという新たな概念を提起している。それらに基づき、九州大学ビームライン

の放射光分析は、グリーン・イノベーション創出を先導する研究教育拠点の強化・加速、人材育成の任を受け、さらに共同利用化も目指している。

## 6. 今後の展開

平成24年3月より、学内に限定した利用実験課題の公募を開始した。利用期間は SAGA-LS のスケジュールに従い1年を3期に分けて設定しており、そのため課題募集も年に3回行うこととしている。利用区分は、大学及び公共研究機関のうち、利用情報の開示が前提となる「公共等利用」、それ以外の「一般利用」、九州大学に所属する教員で前述の放射光分析支援グリーンマテリアル研究拠点形成プロジェクトのテーマに合致する課題に対する「グリーンマテリアル利用」を設定している。

また、ビームラインのユーザー利用に向けたビームタイムの効率的な利用のための装置整備に留まらず、グリーンマテリアルに関する先端材料研究について、その場観察 XAFS 実験の展開を大きな柱としてガス供給除害設備を導入する。また、小角 X 線散乱分野においては、CMOS フラットパネルセンサの導入により広角 X 線散乱 (WAXS) 実験を可能にするとともに、SAXS-WAXS 同時測定を検討する。

## 7. まとめ

九州大学は、地元九州に位置する SAGA-LS 内に専用ビームラインを建設し、XAFS および SAXS を主な手法としてそれらの実験装置を整備した。さらに、それらを利用した研究と管理運営のための組織として九州大学シンクロトロン光利用研究センターが設立され、放射光分析支援グリーンマテリアル研究拠点形成のプロジェクトも始動している。このように材料研究のツール、スタッフ、拠点が整っており、今後の学内外研究者の活動への貢献と、新たな放射光ユーザーの誕生の場となることが期待される。

最後に、九州大学ビームラインの設計および建設に際し、九州大学大学院工学研究院 原一広教授、総合理工学研究院 原田明教授、基幹教育院 副島雄児教授、工学研究院 岡部弘高准教授、九州シンクロトロン光研究センター 岡島敏浩研究員には多大な尽力をいただいた。また、九州シンクロトロン光研究センターの多くの研究員の方々、ならびに他機関ビームラインの方々にはご指導ならびに多大な協力をいただいた。九州大学ビームラインの調整運転および課題公募に際しては、九州大学シンクロトロン光利用研究センター長 寺岡靖剛教授、西堀麻衣子准教授とともにいった。利用例で紹介した XAFS 実験試料は、首都大学東京 久富木志郎准教授に提供頂いた。九州大学ビームラインが立ち上がり、利用課題公募という大きな一歩を踏み出すことが出来たのも、これらの方々のおか

げである。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

#### 参考文献

1) S. Kubuki, H. Sakka, K. Tsuge, Z. Homonnay, K. Sinko, E.

Kuzmann, H. Yasumitsu and T. Nishida: Journal of the American Ceramic Society of Japan **115**(11), 776-779 (2007).

2) 九州大学シンクロtron光利用研究センターホームページ  
<http://www.rcsla.kyushu-u.ac.jp/>

#### 著者紹介



##### 吉岡 聡

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門・助教

E-mail: syoshioka@nucl.kyushu-u.ac.jp

専門：セラミックス

##### 【略歴】

2007年3月京都大学工学研究科博士後期課程修了，博士（工学），2007年4月より現職。



##### 石岡寿雄

九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門・助教

E-mail: ishioka@mm.kyushu-u.ac.jp

専門：分析化学

##### 【略歴】

1998年7月東北大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程中退，1998年8月より現職，2002年9月博士（理学）。

## Kyushu University Beamline: Outline of BL06 at SAGA-LS

**Satoru YOSHIOKA** Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan  
Research Center for Synchrotron Light Applications, Kyushu University, Fukuoka 816-8580, Japan

**Toshio ISHIOKA** Research Center for Synchrotron Light Applications, Kyushu University, Fukuoka 816-8580, Japan  
Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka 816-8580, Japan

**Abstract** Kyushu University has installed the hard X-ray beamline (BL06) in SAGA-LS. It is designed for X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) and Small Angle X-ray Scattering (SAXS). In this article, we introduced measurement systems for these experiments in the hutch and the optics of the beamline.