

光ビームプラットフォーム シンポジウム2020

主催： 光ビームプラットフォーム

協賛： 日本放射光学会、日本化学会、SPring-8利用推進協議会

日時： 2020年2月26日（水） 13:00 ~ 17:40

会場： 御茶ノ水ソラシティカンファレンスセンター Hall EAST

（東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地）



SAGA-LS



JASRI/SPring-8



兵庫県立大
ニュースバル



阪大レーザー研



立命館大SR



AichiSR



東京理科大
FEL-TUS



KEK-PF

プログラム

12:30 開場 受付開始

13:00 開会

開会のご挨拶

KEK 物構研 小杉 信博

13:10～14:00 【招待講演】

計測データ解析に対する機械学習の応用と期待

(株)コベルコ科研 計算科学センター 世木 隆

14:00～ 【一般講演】

14:00～14:30 X線吸収分光の標準化状況の総合報告

KEK 物構研 木村 正雄

14:30～15:00 施設連携利用による戦略的利用

(株)大林組 人見 尚

15:00～15:30 施設横断合同研修会の実施報告

あいち SR 須田 耕平

15:30～16:15 【ポスター発表／技術相談会】

(ポスタータイトルは次ページに掲載)

16:20～17:40 【パネルディスカッション】

「先端研究施設の共用における課題と将来への期待」

ー Sustainable な仕組み作りへ ー

モデレータ: KEK 名誉教授 野村 昌治

パネリスト: 北海道大学グローバルファシリティセンター 副センター長 佐々木 隆太
総合科学研究機構(CROSS)中性子科学センター 研究開発部長 鈴木 淳市
ナノテクノロジープラットフォームセンター 運営室長 吉原 邦夫
あいちシンクロトロン光センター コーディネーター 上原 康
高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 室長 廣沢 一郎
九州シンクロトロン光研究センター 所長 妹尾 与志木

17:45～19:30 技術交流会 (会費制:4,000 円) 会場はTerrace Room

ポスター発表

【施設報告】

P-01	Photon Factory 施設報告	KEK-PF
P-02	九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)施設のご紹介	九州 SR
P-03	産業利用 I、II、III ビームラインの機器整備状況	JASRI/SPRing-08
P-04	ニュースバルの分光分析用ビームライン	兵庫県立大ニュースバル
P-05	光学材料データベースシステム	大阪大学レーザー研
P-06	立命館大学 SR センターの現状	立命館大 SR センター
P-07	あいちシンクロトロン光センターの現状と施設連携促進に向けた取り組み	あいち SR
P-08	東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター	東京理科大

【ラウンドロビン実験・共用状況・講習会等の報告】

P-09	硬 X 線 XAFS ビームラインでのラウンドロビン実験の状況	KEK 君島堅一ら
P-10	九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)測定事例のご紹介	九州 SR
P-11	HAXPES ラウンドロビン実験の実施状況	JASRI 安野聡ら
P-12	SPRing-8 実験データ転送システム BENTEN を活用した BL14B2 XAFS 標準試料データベースの構築	JASRI 大淵博宣ら
P-13	SPRing-8 における研修会・講習会の実施状況	JASRI 佐藤真直
P-14	ニュースバルにおける EUV リソグラフィー研究	兵庫県立大 原田哲男ら
P-15	パルスレーザーを用いた時間分解分光計測	大阪大学レーザー研
P-16	軟 X 線 XAFS ラウンドロビン実験の取組み状況	立命館大 家路豊成ら
P-17	あいちシンクロトロン光センター共用利用成果。施設連携利用成果	あいち SR
P-18	血清アミロイド A のアミロイド凝集の抑制とレーザー照射による解離 ...	山口理科大学 佐伯政俊ら

計測データ解析に対する機械学習の応用と期待

世木 隆 (株)コベルコ科研 計算科学センター

(1) はじめに

現在、実験や解析に機械学習を応用し大量データを高効率で解析する計測インフォマティクスが注目され、様々な試験・実験等へ適用する試みが始まっている。材料領域においては数値、スペクトルや組織観察等の顕微鏡画像の形態のデータが対象になるが、材料の画像やSPring-8等のX線計測データへ機械学習技術を応用した事例や成果について紹介する。

(2) 実験時間の最適化[1]

マイクロビームX線におけるベイズ最適化の事例について示す。実験はSPring-8のBL11XUであり、Si-Ge基板に対し $5\mu\text{m}$ ピッチでスポットサイズ約 $1\mu\text{m}$ のXRDパターンをx, y方向へ走査させる事で面内分布を把握出来る。一辺 $150\mu\text{m}$ の視野を走査する場合、961のXRDパターンを得る為に約8時間の測定時間を要する。これに対し、測定を行いながら面内分布を予測するベイズ最適化を用いる事で最短で約25分で計測が終了する。限られたビームタイムを効率的に使用する為にこの様な技術を使ったスクリーニングは効果的と考えられる。

(3) in-situ実験データの解釈

ここでは、二つの事例を紹介する。一つ目はSPring-8 BL08B2で実施された、XAFSおよびXRDのin-situ実験の事例である。ここでは正極へ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC)、グラファイトを負極とした電池をサンプルとして用いた。詳細は文献[2, 3]に詳しいが、実際に充放電試験を行いながら、XAFS(Ni、Mn、CoのK吸収端)とXRDを測定し、それから機械学習を用い酸化還元機構の支配因子を抽出した。EXAFSとXRDはカーブフィットによりピーク位置、強度、デバイワラ因子、原子間距離を、XANESは多変量解析を使

いスペクトル形状をそれぞれ数値化した。充電深度0から150%まで10%刻みで得た標本数16のデータについてスパースモデリングとアンサンブル学習から支配因子を抽出した。決定係数を基準に選定した結果、LASSOの計算結果が最良のモデルである事が明らかになった。

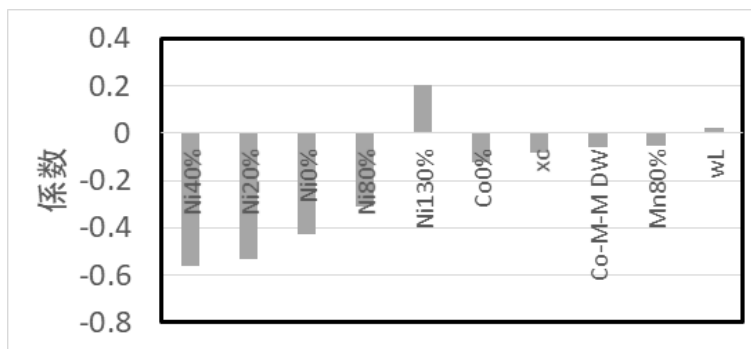


Fig1. LASSO により得られた主要成分

その時の係数をFig. 1へ示したが、この結果は、Niの電子状態がNMCの酸化還元電位を支配する事を示し、材料領域における結果と良く一致した。

次に、二つ目の事例として同様のサンプルに透過法 in-situ XRD実験へ適応し支配因子を説明する取り組みを示す。この場合、二次元検出器を使い約2秒毎に充放電試験を行いながら計測する為、約3000のスペクトルが得られる。一つ目の事例と異なり計測データが多くカーブフィット等で説明変数を抽出する事が困難な点異なる。

最近、深層学習等の予測根拠を可視化する *explainable Artificial Intelligence* (XAI) が活発

に研究されているが、機械翻訳領域で実績のある注意機構(*attention*)をこの実験へ適用した。Fig. 2の左は学習で用いたXRDパターン、右は充放電曲線である。まず、横軸範囲 $11.5 \sim 39.5^\circ$ のXRDパターンを256次元ベクトルで表現し、そして、充放電試験における電位をaからfまでの6段階へbin化した。その上で畳み込みニューラルネットワークを使う事で、XRDパターンから充放電電位を分類する96%の精度を持った予測モデルを作成した。次に、検証データを使いネットワークの重みを注意機構の手続きに従いXRDパターンへ投影した結果をFig. 2中へ示した。黒色部分は注目領域に相当し、正極のメインピークであるNMC(003)周辺に注目して電位を予測している事が理解できる。また、NMC(101)とAl(111)ピークも同様である。NMCは充放電に伴い格子定数が変化するので、NMCのピーク位置に注目しているこの結果は合理的と思われる。

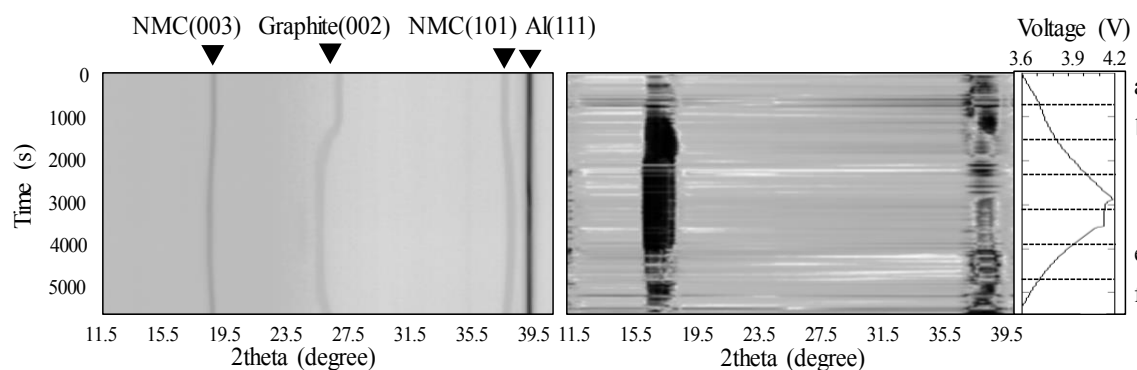


Fig.2 in-situ XRD に対する注意機構の適用事例

(左) XRD パターン、(中) Visualized attention weight、(右)充放電曲線

このような手法は複雑なデータを解析する場合などで応用が出来ると期待される。

(4) 謝辞

今回の報告は、(株)コベルコ科研 森 拓弥博士、狩野 恒一氏、理化学研究所、量子科学技術研究開発機構、兵庫県、情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI²I)の関係各位のご協力を得て実施いたしました。感謝します。

(5) 参考文献

- [1] “放射光X線回折パターンの特徴抽出と空間マッピング(II)”, 第66回応用物理学会、沓掛健太郎、神岡武文、世木隆、佐々木拓生、藤川誠司、高橋正光
- [2] Takuya Mori, Takashi Segi, Takayuki Tsubota, Lei Li, and Kazushi Yokoyama, “Data driven analysis of the redox factor of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ based on feature selection from in-situ XAFS/XRD data by machine-learning”, Materials Research Meeting 2019, Yokohama, (2019)
- [3] “計測インフォマティクスへの取り組み”, こべるにくす, No. 49, 2019

X線吸収分光の標準化状況の総合報告

木村正雄^{1,2}

¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

² 総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科

大学や公的機関等で得られた様々な計測データをデータベースとして公開し活用していくことは、科学技術の発展だけでなく、産業利用の観点からも重要である。さらに情報科学を活用した materials informatics が急速に発展しており、情報のオープンリソース化の流れが進んでいる。そうしたニーズの多様化に対応していくには、各施設で計測されるデータの相互検証が不可欠であり、その代表的な取り組みがラウンドロビンである。また得られたデータを有効活用するには、他の様々な情報と連携していくデータベースのあり方が重要になる。

そうした背景を踏まえ、光ビームプラットフォーム事業の活動のひとつとして、国内の放射光施設と連携して、X線吸収分光（硬軟X線XAFS）、HAXPES、小角散乱、について、ラウンドロビン実験が進められている[1][1a]。本発表では、材料評価の手法として産官学の広いユーザーに利用されているX線吸収分光（硬X線XAFS）を取り上げ、同事業でのラウンドロビンの取り組み、データベースを巡る状況について報告する。

硬X線XAFSでのラウンドロビン実験は、九州SR、SPring-8、あいちSR、KEK-PFの各施設で実施している。標準的な純物質（金属、酸化物）からスタートし、より実用的な試料（触媒の標準試料等）での取り組みにも着手している[1b]。本取り組みでは、各施設で標準的に用いている条件で測定を行うことにより、異なる施設を横断して活用するユーザーの便に供すると共に、日頃少ない施設職員の相互交流による測定基盤の標準化の一助になることも目指している。また国際的な連携でのラウンドロビン実験への展開も進めている[2]。

近年の情報科学の発達を背景に、今まで個々の手法毎に進められていたデータベースを複合利用して材料研究に活用する試み（Materials informatics）が盛んになっている。硬X線XAFSに関してもXAFS単独のデータベースとしては、国内外のそれぞれの各放射光施設や大学・研究機関で構築が進められてきた。そうしたデータを他の様々な材料データと連携して活用していくことを目標として、日本XAFS討論会の有志が中心となり、国内の放射光施設の関係者を横断してデータベースの整備に関して議論が進んでいる[1c, 1d, 3]。

言うまでもなく、ラウンドロビンおよびデータベースの整備を進めて行くには、多くの方々の協力が不可欠である。現在の取り組み内容を紹介し、皆様のご意見・ご協力を頂き契機となれば幸いである。

[1] 例えば、第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、企画講演 『X線吸収分光におけるラウンドロビン・データベースを巡る状況』（2020年1月12日）参照

[1a] 同企画講演大会、「光ビームプラットフォームでの取り組み概要」 渡辺義夫

[1b] 同企画講演大会、「硬X線XAFSラウンドロビン実験」 君島堅一

[1c] 同企画講演大会、「硬X線XAFSデータベースにむけて」 朝倉清高

[1d] 同企画講演大会、「NIMS材料データベース・放射光研究データリポジトリの接点」 石井真史

[2] C. T. Chantler et al., J. Synchrotron Radiation, 25, 935(2018).

[3] K. Asakura et al., J. Synchrotron Radiation, 25, 967(2018).

施設連携利用における戦略的利用

大林組技術研究所 人見 尚

1. はじめに

ゼネコンにおける材料研究の取り組みは多岐にわたり、筆者らの担当範囲も大深度地下の坑道の長期安定性から、宇宙空間での材料の劣化予測まで様々な研究が進められている。共通する内容としては、マイクロオーダーの現象の把握と理解が近年必要ということである。建設材料として欠かせないコンクリートは、一般的な材料と比べて数十年以上と供用期間が圧倒的に長く、実験室でその耐久性を追うためには短期間でのマイクロなスケールの現象を正確に捉える必要がある。宇宙に目を向けると、宇宙エレベーター構想で有力な素材として軽量かつ高強度な炭素系材料が期待されている。しかしながら地上と大きく異なる宇宙空間の環境の中での材料の挙動に関する知見はほとんど得られていないため、素材レベルからの知見を自分たちで得なければならない。

2. 施設関連系利用

筆者らは、これらの解決のため、放射光施設を活用している。コンクリートの長期健全性評価に関しては、SPring-8 を中心に検討を進め、炭素系材料に関してはあいち SR を中心に検討を進めている。筆者らは、2002 年にコンクリート系材料の空隙構造の把握のため、イメージングを中心に SPring-8 の高分解能 CT の利用を開始した。その後、劣化現象の把握の高度化のため X 線回折との連成など、オリジナルの技術開発に取り組んでいる。炭素系材料に関しては、2016 年に宇宙空間での曝露を経た炭素系材料の劣化の把握を目的に、X 線光電子分光を中心にあいち SR で利用を開始した。施設の選択には、筆者らの研究の（歴史的）経緯も大きいですが、施設の特徴もその一因となる。

筆者らの施設利用の特徴として、SPring-8 では新たな技術の独自開発を含めた利用に対し、あいち SR では、施設の既設の装置を用いた利用となっている。基本的に半年単位である SPring-8 と随時利用も可能なあいち SR の課題申請スタイルと成果公開・占有などで定まる利用料金などの違いも上述の利用方法を決める一因となっている。

極論すると、半年に 1 回の申請を経て計画性を持った勝算の高い実験を SPring-8 では要求されるのに対し、トライアルな実験があいち SR では可能であるところで、施設の選択が決まると思われる。X 線 CT や HAXPES は SPring-8 でのみ可能と考えていたが、それぞれ利用可能になり、それぞれの機関でしかできないことは一般的には解消の傾向にあると思われる。

3. その他

実際の実験は、現地に赴いて行うことになり、アクセスや実際の生活にもそれぞれの特徴が現れている。これらについても時間が許せばコメントしたい。

施設横断合同研修会の実施報告

須田耕平¹、陰地宏^{1,2}、柴田佳孝¹、上原康¹、渡辺義夫¹、安野聡³、廣沢一郎³

¹科学技術交流財団あいちシンクロトン光センター、

²名古屋大学シンクロトン光研究センター、³高輝度光科学研究センター

近年、放射光は基礎研究から産業応用まで広く活用されている。半導体、電池、触媒、農作物、土壌、化粧品など、放射光を利用する分野も広く、また、オペランド測定や、放射光測定と計算科学の融合など、新たな測定技術や活用方法も開発されている。その一方で、様々な測定が可能となった分、放射光を活用できるユーザーとそうでないユーザーの格差が広がる可能性が大きくなっている^[1]。そのような格差を無くすためには、放射光を未経験のユーザーに放射光測定を体験してもらい、その有用性を認識してもらうことが重要である。また、放射光利用の深化も重要である。例えば、数ある放射光施設の中から自身の測定に適したビームラインを選び使い分けるとや、複数の放射光施設のビームラインを組み合わせた施設横断利用などが挙げられる。このような利用を促進するためには、ユーザーだけでなくビームラインスタッフも、各施設のビームラインの特徴を把握し、時には他施設での測定をユーザーに提案し、さらに場合によっては、ユーザーとともに他施設に赴き測定を支援することなどが必要となると考えられる。

放射光測定に新たに取り組むユーザーに、各放射光施設のビームラインの特徴を理解していただくことを目的とし、光ビームプラットフォーム事業では、AichiSRとSPring-8が中心となり施設横断合同研修会を2017年度から毎年開催している^[2, 3]。この研修会では、今後AichiSRあるいはSPring-8での測定を予定している新規ユーザーを主な対象にして、ユーザー自身が用意した試料を使用し、各施設のビームラインで放射光による測定実習を体験し、測定の手順や、各ビームラインの特徴、放射光で得られるデータの有用性を認識していただいている。また、両施設のスタッフも研修会に参加し、各ビームラインの特徴を把握すると共に、ビームライン機器や測定装置、ユーザー利用の傾向などを始めとした情報共有も行っている。

施設横断合同研修会は、初年度の2017年度は粉末X線回折、2018年度は小角X線散乱をテーマに開催した。本年度のテーマはX線光電子分光（XPS）とし、AichiSRで開催した研修会にはユーザー7名、SPring-8スタッフ1名、AichiSRスタッフ4名が参加した。ユーザーの持ち込み試料はナノ粒子や薄膜など様々であったが、ユーザーの方々の要望に共通したことは、実験室系XPSよりも励起エネルギーの高いXPSを用いて自身の試料を測定した際に、どの程度の深度までの分析が可能であるかを実際に確認したいというものであった。本発表では、本年度の活動状況の詳細を報告すると共に、過去2年間の施設横断合同研修会の活動概要も紹介する。

参考文献

- [1] 高尾正敏、学術の動向、**20** (5) pp. 5_68 - 5_69 (2015).
- [2] 大坂恵一 他、あいちシンクロトン光センター2017 年度公共等利用成果報告書、201706045.
- [3] 吉見考正 他、あいちシンクロトン光センター2018 年度公共等利用成果報告書、201803015-1.

パネルディスカッション

「先端研究施設の共用における課題と将来への期待」

－ Sustainable な仕組み作りへ －

モデレータ: KEK 名誉教授 野村 昌治

パネリスト: 北海道大学グローバルファシリティセンター 副センター長 佐々木 隆太
総合科学研究機構(CROSS)中性子科学センター 研究開発部長 鈴木 淳市
ナノテクノロジープラットフォームセンター 運営室長 吉原 邦夫
あいちシンクロトロン光センター コーディネーター 上原 康
高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 室長 廣沢 一郎
九州シンクロトロン光研究センター 所長 妹尾 与志木

Photon Factory 施設報告

概要

高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光実験施設(フotonファクトリー、PF)は大学共同利用機関法人の共同利用施設として、毎年約3000人に及ぶ産学官のユーザーに広く利用されており、約800件/年の有効課題の実験が行われている(図1)。施設の運転時間は経年で減少しているが年間約3000時間は確保し、2019年度では前年度に引き続き、施設利用収入で運転経費を賄う「産業利用促進運転日」(7日間)を第1期(5-7月)に行なうことで、実験時間を増やす自動努力を行った。また、成果占有・有償利用の利用制度においても、解析支援などのオプションや試行利用割引制度(有償)等を用意し、学術貢献とともにイノベーション貢献の取組を進めている(表1)。

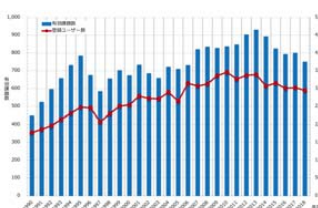


図1. 有効課題数と登録ユーザー数

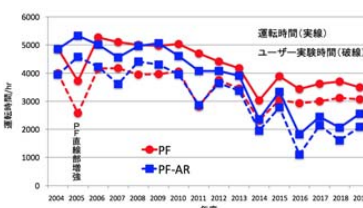


図2. 運転時間の経年推移

表1 利用制度(2020年1月現在)

制度	利用料	有効期間	募集/年	成果の取組	備考:ビームライン
共同利用	無償	2年(基本)	2回	公開	学術目的であること
優先施設利用	有償	年度内	随時	公開	応募資格に制限有り※1 標準性能DL: 12,500円/時 高性能BL: 25,600円/時
共同研究	有償	半年~数年	随時	公開	有償
一般施設利用	有償※2	—	随時	非公開可	通常ライン: 27,800円/時 高性能ライン: 54,500円/時
試行施設利用	有償※3	—	随時	非公開可	通常ライン: 12,800円/時 高性能ライン: 25,600円/時

※1: 国が所管する機関のプロジェクトで採択された研究課題であること(科研費を除く)。
 ※2: 一部ではオプションとして、実験・解析支援、代行測定、コンサルティングなども利用可能。
 ※3: 初めて施設利用をご利用の場合は対象としたもので、12時間までの実験を2回可能。

ビームラインの状況

軟X線領域の可変偏光
アンジュレータを光源とし

新たなビームライン(BL-19)が2019年度5月より共同利用に公開された。新BL-19は、走査型透過X線顕微鏡(STXM)常設のAブランチとフリーポートのBブランチから構成される。東京大学・高橋嘉夫教授を実験責任者とするS1課題や、一般(G型)課題で利用が始まった。



研究成果トピックス (最近のプレスリリースより)

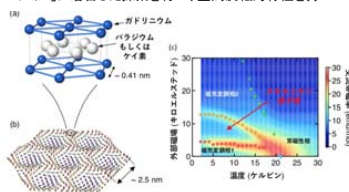
KEK-PFのプレスリリースから抜粋したものです。その他のトピックスはウェブサイトをご覧ください ⇒ (<https://www2.kek.jp/imss/news/press.html>)



磁気スキルミオン形成の定説を覆す物質の開発に成功 (BL-3A)

車地 崇、十倉 好紀(理研)、山崎 裕一(NIMS)、佐賀山 基(KEK-PF)

磁性体の中で磁気モーメントがナノスケールで渦を巻いている構造である「磁気スキルミオン」は、スピントロニクスデバイスの情報媒体としても期待されている。これまでスキルミオン物質は、空間反転対称性が破れている物質のみに発現すると考えられてきたが、研究グループはスキルミオンを安定化させる新たな設計指針として「磁気フラストレーション」に着目した探索を行い、空間反転対称性を持つ物質Gd₂PdSi₃を見出した。電気伝導特性の測定やX線共鳴散乱を用いたスピン構造の解析の結果、この物質中では数nmサイズのスキルミオンが存在しており、創発電磁気応答のひとつ「トポロジカルホール効果」が従来のスキルミオン物質より1桁以上も大きく発現することを明らかにした。



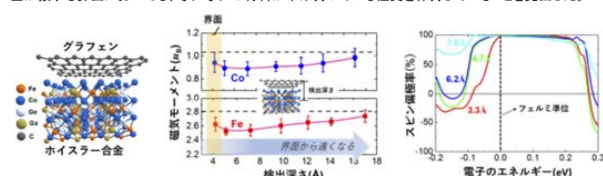
Gd₂PdSi₃で実現した磁気スキルミオン格子状態。Gdが三角格子を組むように配列。交流共振測定によりスキルミオン格子相の安定化を発見。

T. Kurumaji et al., Science, 365, 914-918 (2019).

電子スピンを自在に操ることのできる積層材料の開発に成功 (BL-7A)

李 松田、境 諒司(GST)、雨宮 健太(KEK-PF)、桜庭 裕弥(NIMS)他

スピントロニクスデバイス用の新たな積層材料として、磁性体の中で最もスピン偏極率が高いホイスラー合金と、非磁性体の中でスピンの伝達能力に最も優れたグラフェンを積層することに世界で初めて成功した。深さ分解X線磁気円二色性分光法を用いて、この積層材料では、グラフェンとホイスラー合金が接する界面においても、それぞれの材料が本来持っている性質を保持していることを見出した。



積層材料のホイスラー合金に含まれるCoとFeの磁気モーメントの深さ方向による変化(左)と各深さにおけるホイスラー合金のスピン偏極率(右)。

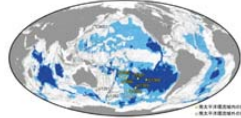
S. Li et al., Adv. Mater., 1905734 (2019).

海底堆積物に発見された微小マンガン粒の化学種分析 (BL-9A, 13A)

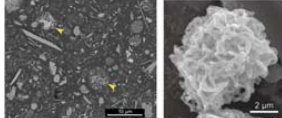
諸野 祐樹、稲垣 史生(JAMSTEC)、浦本 豪一郎(高知大)、高橋 嘉夫(東大)、武市 泰男(KEK-PF)他

南太平洋環流域等の外洋の海底堆積物の中に、直径数ミクロンの鉄マンガン酸化物微粒子(微小マンガン粒)が、堆積物1ccあたり1億~10億個存在することを世界で初めて発見した。微小マンガン粒は、外洋域の酸素に富む堆積物環境にのみ見つかり、FeやMgだけでなくレアアースのような有用希少金属を多く含む。XAFS、STXMにより、Mgの化学種分析を行い、微小マンガン粒が海水中で形成されたことを明らかにした。これまで存在が知られていなかった金属酸化物の微粒子が、海洋での金属元素循環・物質保持に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

G.I. Uramoto et al., Nature Comm., 10, 400 (2019).



海底堆積物の掘削サイト



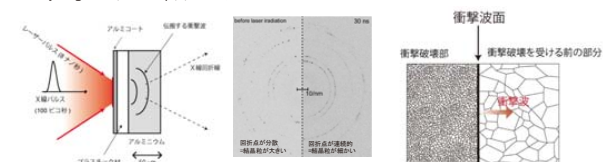
海底堆積物に含まれる微小マンガン粒

衝撃波による材料の破壊をナノ秒の時間分解能で観測 (AR-NW14A)

一柳 平治(自治医大)、野澤 俊介、深谷 亮、木村 正雄、足立 伸一(KEK-PF)、高木 壮大(筑波大)、川合 伸明(熊本大)他

純アルミニウム箔内の金属組織が衝撃波によって破壊される過程を、100psのパルスX線と8nsの高強度パルスレーザーを組み合わせた時間分解X線回折法により捉えることに成功した。 μm サイズだった金属の結晶粒は衝撃破壊によりnmサイズまで細分化し、結晶内での不均一性が瞬間的に増大していることを見出した。

K. Ichiyanagi et al., Sci. Rep., 9, 7604 (2019).



(上)時間分解X線回折測定、衝撃波伝播中の回折像を3ns間隔で取得。
 (右)衝撃破壊前後のX線回折像。

九州シンクロtron光研究センター(SAGA-LS)施設のご紹介

特徴

地域に根差した研究施設(小型放射光施設)
- 全国規模の研究活動を地方振興の土台に -
九州唯一の放射光施設・日本で最初の県立放射光施設

<施設緒元>

リニアック

全長	30 m
電子加速エネルギー	255 MeV

蓄積リング

周長	75.6 m
電子エネルギー	1.4 GeV
蓄積ビーム電流	(*) 300 mA
エミッタンス	25 nm・rad

(*) 入射直後の値

<外観および設置地域>

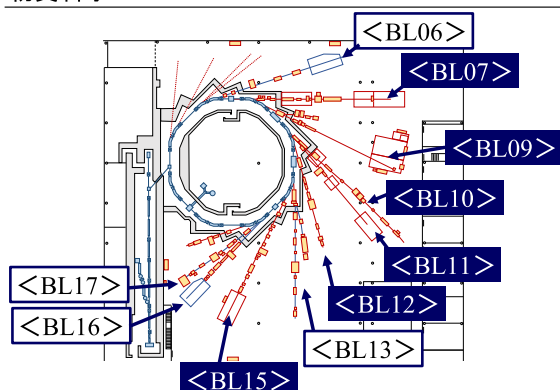


<設置の狙い>

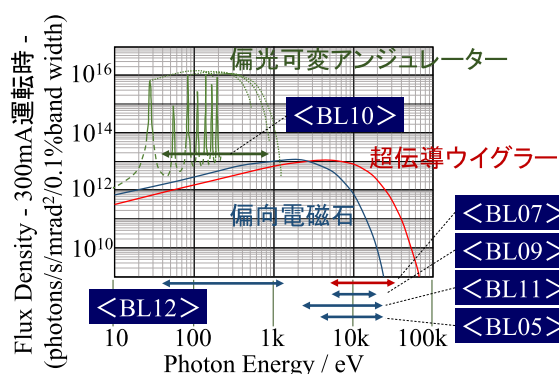
- (1) 地域産業の高度化と新規産業の創出
- (2) 優秀な頭脳の集積
- (3) 多様な産官学連携拠点の形成
- (4) 端科学技術を担う人材の育成
- (5) 科学技術への理解と促進

<県有ビームライン一覧>

名称	光源	光子エネルギー	実験手段
BL07 バイオ・イメージング	超伝導ウィグラー	5keV ~ 35keV 白色(ピーク 8 keV)	X線イメージング(CT) 蛋白質X線回折 蛍光X線分析
BL09 照射・結晶構造	偏向電磁石	5keV ~ 20keV 白色(ピーク 5 keV)	単色・白色トポグラフィー 照射(加工、放射線効果)
BL10 ナノサイエンス	偏光可変アンジュレーター	40eV ~ 900eV	軟X線XAFS 光電子顕微鏡(PEEM)
BL11 局所構造	偏向電磁石	2.1keV ~ 23keV	XAFS X線小角散乱
BL12 表面界面	偏向電磁石	40eV ~ 1500eV	軟X線XAFS X線光電子分光
BL15 物質科学	偏向電磁石	3.5keV ~ 23keV	X線回折(粉末・薄膜) 単色X線トポグラフィー



<各ビームライン(BL)の位置>



<各光源のX線強度分布および各BLで利用可能なエネルギー範囲>

<他機関ビームライン一覧>

ビームライン	光の概要(実験手法)	利用形態(◎印は共同利用形態)
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 ◎産官学連携利用
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

産業利用I,II,III ビームラインの機器整備状況

汎用ハイスループット回折計(粉末回折)

検出器: オンライン1次元検出器MYTHEN
試料交換自動化

高能率な測定
低温 & 高温を含む全自動測定

粉末回折測定代行 実施中

BL19B2 (回折、小角散乱)

多様な回折実験に対応
微小角入射X線回折(GIXD)
X線反射率測定
応力測定
その他測定(高温、引張、etc)

多軸回折装置

2018年度整備
多結晶試料XRD用
試料3軸揺動アタッチメントの導入

構造材料等の高配向、粗大結晶粒試料への対応

小角散乱装置

検出器: 大型2次元ピクセル検出器PILATUS2M
試料交換自動化

**広い測定qレンジ(0.005~3 nm⁻¹)
& 高能率な測定**

小角散乱測定代行 実施中

USAXS 第2・3ハッチ: カメラ長 = 42m

SAXS 第3ハッチ: カメラ長 = 0.7~3 m

BL14B2 (XAFS、イメージング)

Double-crystal monochromator, Mirrors, Optics hut, Front-end, Experimental hut

イメージング装置

XAFS装置
透過法
蛍光法
転換全電子収量

高能率な測定
蛍光法
Lytle
Ge-SiED

XAFS測定代行 実施中

2018年度整備
反応場制御環境整備: ガス設備の高圧化改造
ガス混合装置、圧力調整器、配管等の高圧化: 5~8気圧に対応

ガス混合制御ユニット

ガスポンプバック

ガス混合装置の高圧化

圧力調整器の高圧化

圧力切替器(常圧/高圧)

背圧調整

高圧下において反応が進行する触媒反応の高収率化

BL46XU (HAXPES、回折、イメージング、他)

多軸回折装置

検出器ハイブリッド化(ダブル検出器アーム)
0次元検出器(シンチレーションカウンター)
2次元検出器(PILATUS300K)

多様な実験に柔軟に対応
微小角入射X線回折(GIXD)
X線反射率測定
応力測定
その他測定(高温、引張、etc)

薄膜評価(GIXD/XRR)測定代行 実施中

フリースペース
カスタムメイド型測定に対応可能

イメージング装置
マイクロビームXRD装置(FZP+PILATUS2M)
etc

**産業利用準備課題 実施中 / 対象: 産業利用BL全技術
＜本格的な測定に向けての予備実験機会の確保＞**
URL: http://www.spring8.or.jp/ja/users/proposals/call_for/feas_stud/

硬X線光電子分光(HAXPES)
薄膜界面の非破壊測定が可能

FOCUS HV-GSA 300/15 Cylindrical sector type
VG-SCIENTA R4000 Hemispherical type
励起エネルギー: ≤15 keV
励起エネルギー: ≤10 keV

内部X線源 (Al K α , Ag L α)
高加速電圧電子銃
イオン銃
電子銃
分析チャンバー
サブチャンバー
X線
マニピュレーター

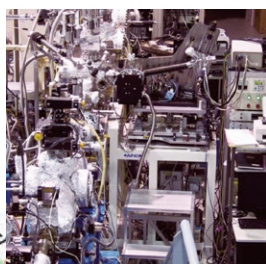
2018年度整備
HAXPESアナライザーの更新
老朽化による動作不良への対応

HAXPES測定代行 実施中

ニュースバルの分光分析用ビームライン

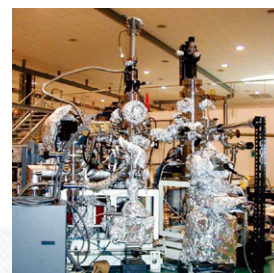
BL09A

光源 : 11m undulator
回折格子分光器
50 eV ~ 750 eV
XAS, XES

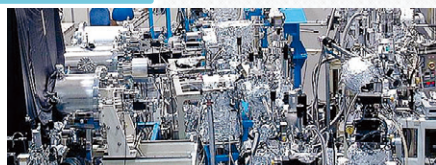


BL07B

光源 : 3m undulator
回折格子分光器
40 eV ~ 800 eV
XPS, XAS



BL10



光源 : 偏向電磁石
不等間隔刻線回折格子分光器
60 eV ~ 950 eV
XRR, XAS

BL05A

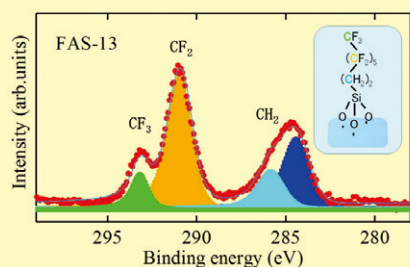
光源 : 偏向電磁石
二結晶分光器
1000 eV ~ 4000 eV
XAS

BL05B

光源 : 偏向電磁石
回折格子分光器
50 eV ~ 1300 eV
XAS

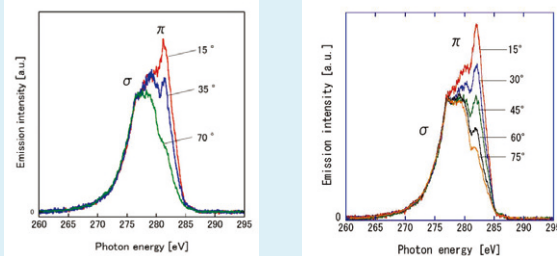


BL07B



フッ素含有自己組織化膜の炭素1s内殻光電子スペクトル

BL09A



単原子層(左)および数原子層グラフェン(右)のC-K 発光スペクトル

ニュースバルの共用利用

企業・大学・研究機関からの利用者を受け入れてビームライン等を共用してご利用いただけます。成果公開型・成果非公開型いずれかの方式で利用できます。また無料で試験的に利用できるトライアルユース制度もあります。

ニュースバルのご利用を検討されている方、利用の可能性について興味ある方は
ニュースバル共用促進室までお問い合わせください。

http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/use/how_to_use/kyoyo/

Mail: kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp Tel: 0791-58-2543 Fax: 0791-58-2504



大阪大学レーザー科学研究所

所在地：〒565-0871大阪府吹田市山田丘2-6

代表者：猿倉 信彦

TEL: 06-6879-8723

E-mail: sarukura-n@ile.osaka-u.ac.jp



I. 光ビームプラットフォームにおける主な活動

① 放射光・レーザー分野の人材育成

放射光とレーザー分野の融合領域は今後大きく発展すると期待されます。阪大レーザー研では異なる二つの分野を繋ぐ人材を育成する事を目的とし、以下の取り組みを行っています。

学生向け基礎セミナー×2講座を開講

(受講者総数：45名)

- ・学部1年生にもわかる「放射光とレーザーの基礎」に加えて当該分野の「研究生活やキャリアアップ」について講師それぞれの視点から解説
- ・学内外のレーザー・放射光分野の教職員によるオムニバス形式で授業を展開(※1)
- (※1) 講師には本事業関係者を含む
(阪大猿倉、理科大築山、兵庫東大宮本)



② レーザー・放射光融合分野の活性化

レーザー及び放射光科学の融合分野の活性化による研究開発基盤の維持・発展を目指して本シンポジウムを開催しました。特に、今年度は海外からも参加者を募り、レーザー及び放射光分野の研究動向に関する情報共有の他、国内レーザー施設及び放射光施設の利用案内等を行いました。

レーザー・放射光合同シンポジウム2019

(日時) 2019年7月10日(水)

(場所) 東工大キャンパス・イノベーションセンター(CIC)

(参加者) 国内4名、国外11名(フィリピン大学他)



③ レーザー・放射光施設の連携推進

レーザー及び放射光施設間のユーザーの相互斡旋など、施設連携による新規ユーザー獲得を目的として、大阪大-KEK合同の施設見学ツアーを実施しました。見学ツアーには11名の国外研究者も参加しました。



レーザー・放射光合同施設見学ツアー

(実施日) 2019年7月11日

(見学施設) 高エネルギー加速器研究機構「フォトンファクトリー」

(参加人数) 国内2名、国外11名(フィリピン大学他)

II. 施設概要と産業応用の実例

施設概要

真空紫外から中赤外域、フェムト秒からマイクロ秒、シングルショットから高繰り返しまでの様々なレーザー光源だけでなく、計測面でも、本研究独自の高真空紫外ストリークカメラを始め、イメージング測定系や低温クライオスタットも備えており、これらも利用可能です。

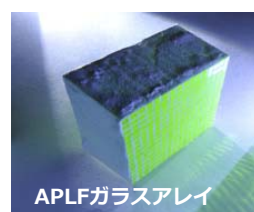
【主な利用可能設備】

- ・Ti:Sapphireレーザー
(1 mJ, 200 fs, 1 kHz, 800 - 870 nm, 2ω以上も対応可能)
- ・YAGレーザー
(nsレーザー: 1064 nm, 2ω以上も対応可能
ps再生増幅器: 10 Hz, 10 ns・500 mJ, 100 ps・50 mJ)
- ・F₂レーザー
(1 mJ or 50 mJ, 200 fs, 1 kHz, 800 - 870 nm)
- ・ストリークカメラ
(可視: 最小計測レンジ200 ps, VUV: 最小計測レンジ5 ns)
- ・その他光源、赤外〜VUVオプティクス・分光器など

「高速中性子ディテクター」
浜松ホトニクス株式会社

【概要】

高速応答かつ高感度な⁶Liドープ中性子シンチレーター素材の開発に成功した。阪大レーザー研の激光XII号レーザー実験において特性評価を行い、有用性が確認され商談につながった。この研究は7編の学術論文と2件の特許に加え、3名の研究者を輩出した。



APPLガラスアレイ

【経済効果と社会的インパクト】

将来のエネルギー問題を解決するレーザー核融合の内部過程を従来材料以上に高速に高感度に観測可能である。このシンチレーターは基礎研究向けだけでなく、放射線検出や核反応を利用した医学など幅広い分野に利用できる。

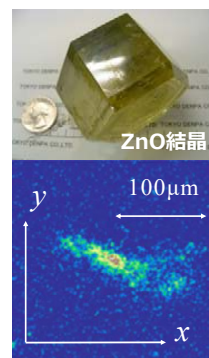
APPLシンチレータを用いた
中性子計測器

「ZnO透過オプティクスによる中赤外領域センシング」

株式会社福田結晶技術研究所

【概要】

中赤外領域イメージング研究としてスタートしたが、紫外光から軟X線においても高速応答・高空間分解測定が可能なZnO結晶の育成法・量産法の開発に成功した。この研究は17編の学術論文、2件の特許、研究成果最速展開プログラムA-STEPへの発展に加えて結晶販売と2名の研究者輩出につながった。



ZnO結晶

軟X線レーザーのビーム
パターン撮影

【経済効果と社会的インパクト】

ステッパの光学系検査やEUV顕微鏡の撮影面の計測を従来材料より精密に計測できる。この技術はサファイア結晶を用いたLED基盤やスマートフォンのパネル開発にも発展した。

立命館大学SRセンターの現状

問合せ先 E-mail: sr1@st.ritsumei.ac.jp

Bird view of the SR center

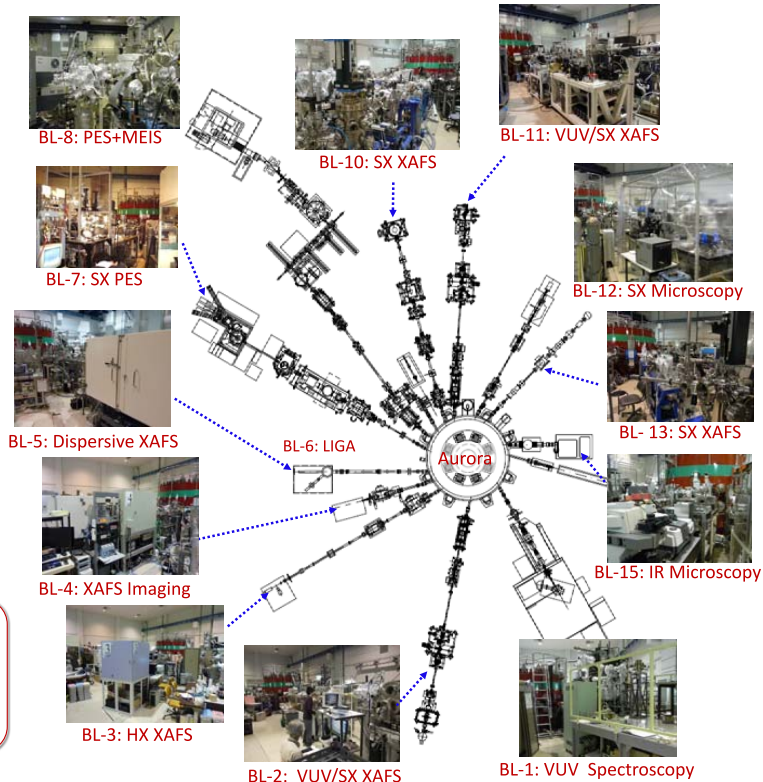


Specification of the Aurora Storage Ring

Operating electron energy	575 MeV
Electron beam current	200 mA
Critical wave length	1.5 nm
Electron beam lifetime	5 hours
Harmonic number	2
Circumference	3.14 m

2019年度実施プロジェクト／活動状況

1. 文科省光ビームプラットフォーム事業
2. NEDO革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)
3. 成果公開有償利用(1万円/1日)
4. 産業利用(スポット利用、受託分析、共同研究)
5. 放射光教育、アウトリーチ活動

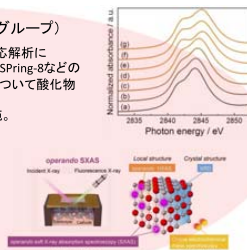


最近の主な研究成果・トピックス

リチウムイオン電池／二次電池全般(京大 内本グループ)

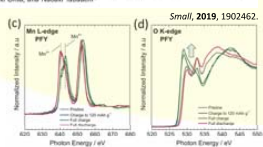
リチウムイオン電池をはじめとする二次電池の反応解析に Operando XAFSは必要不可欠な手法。本研究ではSPRING-8などの放射光施設を横断的に活用し、リチウム過剰系について酸化物イオンが不安定になる反応を突き止めた。

立命館SRセンターではRu L吸収端XAFS解析を実施。



COMMUNICATION
 Toshiaki Kawai
 Nanosize Cation-Disordered Rocksalt Oxides:
 $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{--NaMnO}_2$ Binary System

Takio Kobayashi, Wenwen Zhao, Hongahally Basappa Rajendra, Keisuke Yamanaka, Toshiaki Ohta, and Naoki Yabuuchi*

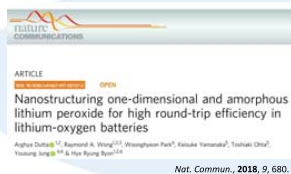
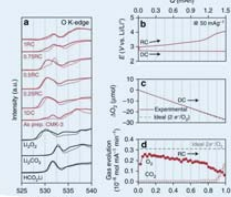


ナトリウムイオン電池(横浜国大 荻内グループ)

リチウムに比べて資源が豊富なナトリウムの活用もエネルギー・環境問題の大きなテーマ。ナトリウムイオンをリチウムイオンのように脱離挿入させるには、原子レベルでイオン間相互作用を考慮した材料設計が重要。本研究では、3d遷移金属L吸収端およびO K吸収端XAFSをBL-11で測定。

リチウム空気電池 (KAIST Byonグループ)

リチウム空気電池も次世代蓄電池の候補の一つ。空気電池で活物質となる「酸素」の化学状態を明らかにするため、SRセンターの軟X線XAFSが活用されている。

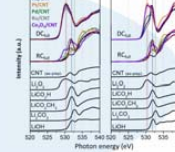
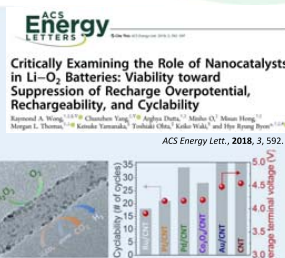
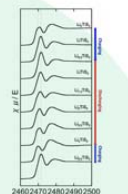


Nat. Commun., **2018**, *9*, 680.



硫化物電池(産総研 竹内・栄部グループ/RISING2)

高容量次世代蓄電池の活物質として硫化物が期待されている。硫化物正極においてSの電子状態は最も基礎的な知見。硫化物や硫黄を活物質としたこれらの研究では、SRセンターBL-10・BL-13でS K吸収端XAFSを解析している。





あいちシンクロtron光センターの現状と 施設連携促進に向けた取り組み

(公財)科学技術交流財団 あいちシンクロtron光センター
上原 康, 須田 耕平, 渡辺 義夫, 竹田 美和

<http://www.astf-kha.jp/synchrotron/>



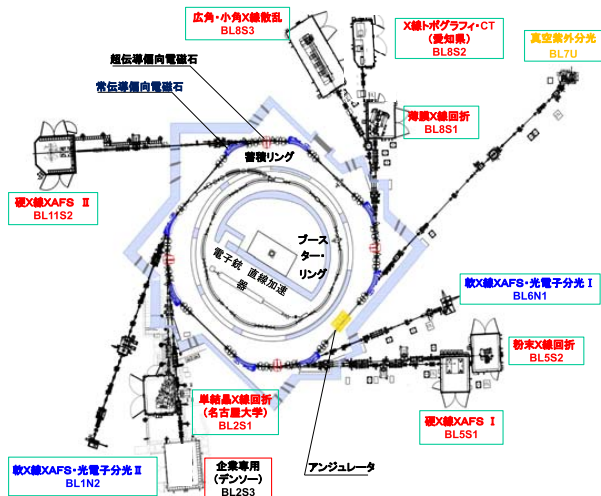
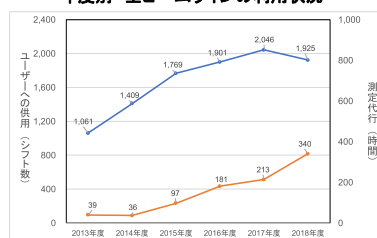
あいちシンクロtron光センターの現状

あいちシンクロtron光センターは、2013年3月のユーザー利用開始から7年が経過した。その間、ビームラインの増設と高度化を進め、利用の拡大を図ってきた。

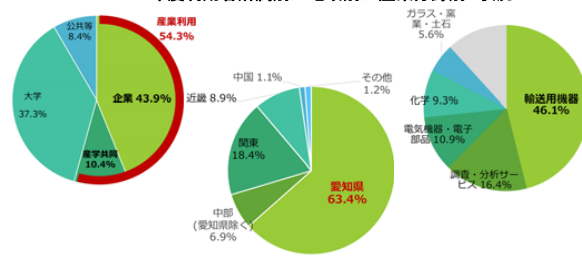
光源加速器は、50 MeV直線加速器、1.2 GeVブースターシンクロtron、1.2 GeV蓄積リングから成る。蓄積電流 300 mAのトップアップ運転を行っており、運転中の電流値の変化は約 0.1 %を維持している。共用ビームラインは、財団が管理する8本に加え、名古屋大学の単結晶X線回折ビームライン、愛知県のX線トポグラフィビームラインを合わせると10本となっている。2ヶ月毎の定期利用募集とそれに続く随時利用募集、測定代行を行うとともに、利用相談、実地研修、セミナー・研究会等を実施し、新規ユーザーの獲得に努めてきた。

2018年度は115の企業・大学等から1,925シフト(1シフト4時間)の利用があった。供用シフト数は前年度比で微減したが測定代行が増加し、ビームライン全体の平均利用率は 74.9 %と高水準を維持している。また、光ビームプラットフォーム事業において、地域発課題連携推進のグループリーダーの役割を担っており、各施設の技術情報や成果情報検索サイトの構築・運用等を通じて複数施設利用による高度な利用支援の取組を実施している。また、ラウンドロビン実験への積極的な参加、施設横断合同研修会の開催など、施設間連携を主体的に推進している。

年度別 全ビームラインの利用状況



2018年度利用者所属別/地域別/産業分野別 状況



- 産学共同を含め産業利用が全体の55%を占めるが、大学利用率が増加傾向
- 県内利用が2/3近くを占めた。関東や近畿からの利用者は約3割
- 分野別利用状況は県内産業構造を色濃く反映。それとは別に分析専門会社の利用が目立つ

施設連携促進に向けた取り組み

プラットフォーム事業における「地域発課題連携推進」のグループリーダーとして、ユーザーが複数の施設を連携活用できるような仕組みづくりを進めている。具体的には、「光ビームプラットフォーム 施設横断検索」サイトの構築と運用、施設間連携利用の推進、施設横断合同研修会の開催、測定技術の標準化活動(ラウンドロビン実験)への積極参加である。

検索サイトは、2017年2月にリリース後、検索機能の充実とデータの追加更新を継続しており、ユーザーのみならず施設側の利用者支援にも役立つものを目指している。あいちSRが関係した施設間連携利用は2017~19年度で20件に上り、また各施設の稼働状況に応じ利用者ニーズへの柔軟な対応を進めている。

2017年度より施設横断合同研修会をSPRing-8と連携して開催し、施設連携利用の底上げを図っている。さらに、全てのラウンドロビン実験項目に参加し、利用技術の標準化に努めている。

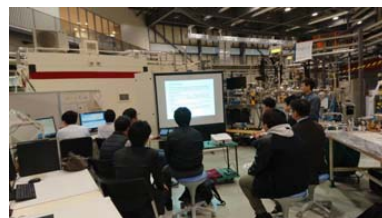
■ 放射光施設の技術情報、公開事例検索サイトの構築・運用

URL: <http://search.astf-kha.jp/Search1.php>

- ・108本のビームライン情報 (共用ビームラインのみ)
- ・3,226件の公開成果報告 (2019年12月末までに各施設のweb siteからアクセス可能なもの)
- ・月平均で約150件のアクセス (2019年12月までの平均)

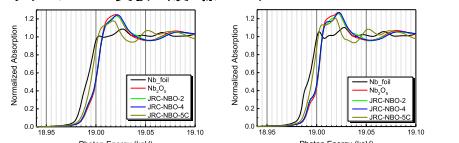


■ 施設横断合同研修会



AichiSRでの「施設横断合同研修会(光電子分光)」実施状況
(2019年12月5日, 4組7名が参加)

■ ラウンドロビン実験 (硬X線XAFS)



ニオブ酸化物参照触媒のNb K吸収スペクトル (@ BL11B2)

高エネルギー分解能測定により、触媒間でXANESが微妙に異なることが鮮明に判る



東京理科大学

赤外自由電子レーザー研究センター



波長可変

5 - 10 μm
(2000 - 1000 cm^{-1})

パルス構造

Mic o Pulse: 1-2 ps

350 ps, 2 μs , 200 ms

Mac o Pulse

MIR-FEL 装置構成

40 MeV電子線形加速器と光共振器を組み合わせ、波長領域 5~10 μm において波長可変である赤外自由電子レーザー (MIR (mid-infrared) - FEL)を高輝度かつ高出力で発振することができる。

主な共用装置

- 中赤外自由電子レーザー発振装置: 5-10 μm の波長領域で可変, ピコ秒マイクロパルス発振, 約10 mJのマクロパルスエネルギー出力
- フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定装置及び赤外顕微鏡(日本分光製): 生体組織切片や複合材料等のFEL照射物のin situ解析が可能
- デジタルマイクロスコープArea PIII-FX (SK-Electronics): 高倍率レンズ(270-2700倍), 1200万画素CCDカメラによる 固体, 液体試料の顕微鏡観察が可能
- 可視紫外分光光度計(1滴測定システム): 200-1000 nmの紫外・可視領域の吸収スペクトルのスキニング, 波長1点測定, 数 μL の液滴でタンパク質濃度や核酸濃度の計測が可能

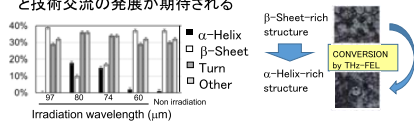
最近のトピックス

テラヘルツ自由電子レーザーを用いてアミロイド線維を劇的に解離できることを発見した。

Sci. Rep. (2019) 9:10636

大阪大学産業科学研究所との共同研究成果
7月23日付 *Sci. Rep.*に発表、理科大・阪大産研の共同プレスリリースとして各HPにも掲載された。

→これを契機にFEL施設間の連携を図る→ユーザー輪旋と技術交流の発展が期待される

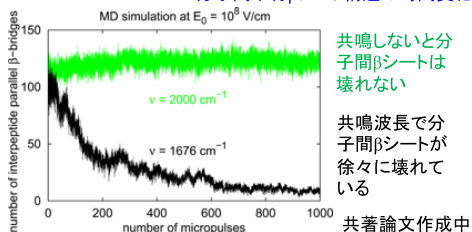


テラヘルツFELによるファイバー構造の破壊
⇒ バイオマテリアルの新規加工法を提案

2012年に実験的に提唱した「IR-FELによるアミロイド線維の解離仮説」が計算シミュレーションにより実証された。

自然科学研究機構及び群馬大学(光ビームプラットフォーム事業のユーザー)との共同研究成果→異分野融合研究の成功例→FELの医療応用へ加速

分子間平行βシート構造の時間変化

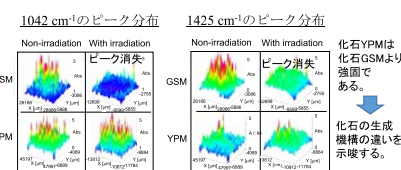


IR-FELは生体材料の構造分析に有用であることを示した。

藤田医科大学及び京都大学エネルギー理工学研究所との共同研究成果(論文作成中)

イカ墨化石をモデル材料としてヒドロキシアパタイトとメラニン特異的波長のFELを照射→壊れやすい化石と壊れにくい化石があることがわかった→化石構造の違いを反映

京都大学のFELを用いて得られた成果であり、これを契機としてFEL施設間連携の推進を図る→ユーザーの共有と技術交流に発展



物理系

◎量子ドットにおける中赤外ポンププローブ分光

◎赤外自由電子レーザー励起による固体内局在中心可視発光

材料科学・化学系

◎新材料創出を目的とした有機金属化合物の精密分解

◎赤外自由電子レーザーの温度イメージング

◎赤外自由電子レーザーによるレジスト材料の界面付着特性の研究

◎高輝度赤外光放射による分子配向制御

生命科学系

◎赤外自由電子レーザーによるアミロイド形成ペプチドの分解

◎赤外自由電子レーザーを用いた金属錯体とタンパク質との相互作用解析

MIR-FEL 年間稼働時間 1200-1500 時間/年

研究課題内訳/年 1-2 件(企業ユーザー) 7-8件(大学ユーザー)

硬X線XAFSビームラインでのラウンドロビン実験の状況

君島堅一¹, 瀬戸山寛之², 渡辺剛³, 上原康⁴
 阿部仁¹, 岡島敏浩², 木村正雄¹, 廣沢一郎³, 竹田美和⁴, 渡辺義夫⁴
¹KEK-IMSS-PF, ²SAGA-LS, ³JASRI, ⁴AichiSR

ラウンドロビン実験実施の背景

➢硬X線XAFSを測定可能な放射光ビームラインは、国内に複数(多数)存在
 複数の施設・複数のビームラインで測定が可能
 施設・BL横断的な利用は特殊な事例ではない

- ✓測定データの互換性
 - ・スペクトルの互換性 → 本報告
 - ・データの互換性 → 共通format・data base
 - ・データの可搬性(メタデータの保持) → 共通format・data base
- ✓パワーユーザー：個別に情報を持っている
 → (パワー)ユーザーの方が、施設間の差異に詳しいような状況

- ◆「放射光施設(BL)が主体的に」「共通標準試料」を「各施設(ビームライン)」でスペクトル測定
- ◆施設間・BL間の技術的な特徴の認識共有
- ◆ユーザーのBL選択を支援する環境(データ)の提供

施設間の性能競争が目的ではない

Phase 1 施設間の共通性

- 共通標準試料を用いた測定
 - ✓施設の現状把握
 - どこまで共通で、どこから特異的か
 - ✓測定スペクトルの再現性の評価
 - ✓これらを通じた、スタッフの技術交流

Phase 2 施設間の差異

- 施設間の差異の認識

Phase 3 一般化

- 実材料のデータ標準化

硬X線XAFS RR実験を実施したビームライン(赤字)

放射光施設	ビームライン
KEK-IMSS-PF	PF BL-9A, 9C, 12C, 15A1 PF-AR NW10A, NW2A
AichiSR	BL5S1, BL11S2
SPring-8	BL14B2
SAGA-LS	BL07, BL11

Phase 1：施設間の共通点・相違点の把握

試料：全く同じ試料を測定

素性が明らかな試料(金属箔、酸化物)
 金属箔：GoodFellow社, ニラコ社
 酸化物：高純度化学研究所

測定：透過法、Step/Quick

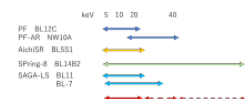
(できるだけ条件は揃えた上で)各施設の「標準パラメータ」
 室温(温度制御無し)、大気中

ex. PFでの測定パラメータ

測定エネルギー範囲 0.35 eV / (吸収端: -505eV, +1100eV)
 Integ. time 36ms / rise time 30ms (180s/spectrum)
 I0: N₂ 100%, 140mm(S型), 1500V
 I1: N₂ 85% / Ar 15%, 280mm(L型), 1500V

パラメータを測定データに付
 随させ測定の再現性を確保

検討エネルギー領域
 共通のエネルギー領域 4~20 keV



共通標準試料

吸収端	物質
Ti K	Ti foil, TiO ₂
Cu K	Cu, CuO
Pt L3	Pt foil
Pb K	PbO
Zr K	Zr foil, ZrO ₂

どの施設でも測定
 可能とされるエネ
 ルギー領域で検討

Phase 2：施設毎(ビームライン毎)の特徴を明確化

低濃度試料の実用的検出限界の測定

試料：Cu酸化物/BN希釈ペレット, 1000~1ppmオーダー

Phase 3：実材料への展開

➢実材料

ユーザーへの実材料の標準データの提供

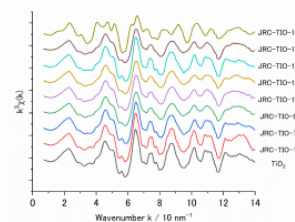
最先端の材料のデータを一般公開に供するために測定するのは困難
 デファクトスタンダードな試料

➢触媒学会が提供している標準触媒(日本参照触媒)

<http://www.shokubai.org.com/sansyo/>

HX-XAFSで測定可能なもの

吸収端	物質	日本参照触媒
Ti K	酸化チタン	JRC-TiO ₂ -1, 7, 9, 10, 13, 14, 15, 16
Zr K	ジルコニア	JRC-ZrO ₂ -6, 7, 8, 9
Ge K, L3	酸化セリウム	JRC-CEO-1, 2, 4, 5
Nb K	酸化ニオブ 等	JRC-NBO-1, 3, 4, 5C



今後の展開と課題

- データの共有方法
- 「標準試料」の一般化

➢繰り返し再現性の問題

短期的：分光器(の角度)再現性、PZTの安定性
 中長期的：ビームライン構成(光学系・信号処理系)の変化
 運転モード
 実験を実施する人の問題

➢(データの解析方法) 任意性のない解析方法の提案

➢その他のHX-XAFS専用BL/測定可能とされる共用(公開)BL

✓SPring-8

BL01B1 (XAFS)、BL08B2 (兵庫県ビームライン)、BL37XU
 そのほかに、サンビーム、原研、QST、理研、etc

✓KEK-IMSS-PF

BL-27B、BL-7C、(BL-15A1)、(PF-AR NW2A)

➢施設間の違いが小さい領域

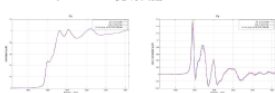
➢10 keV付近

Cu foil
 Quick 180s (k=16)

第一配位をフィッティング

facility	S ₀ ²	R-factor (%)
KEK-IMSS-PF BL-12C	0.889	0.57
AichiSR BL5S1	0.886	0.61
SPring-8 BL14B2	0.885	0.60
SAGA-LS BL11	0.901	0.70

エネルギー分解能



10 keV付近(測定はCu K端の9 keV)
 実質的に施設間の違いは無い

➢施設間の違いが無視できない領域

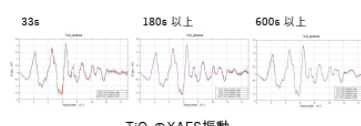
✓低エネルギー側 (5keV ~ Ti K)

fluxに起因するスペクトルのS/Nの違い

✓高エネルギー側 (18keV ~ Zr K)

エネルギー分解能

Zr foil, Step



TiO₂のXAFS振動

➢XAFS database との関係

- ✓データを提供可能
- ✓必要なメタデータの決定に必要なデータの取得

➢ラウンドロビン実験の国際連携

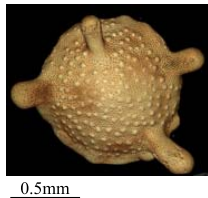
阿部、木村(KEK-IMSS-PF)を中心に国際連携

XAFS17 (XAFS2018) (2018/7 Cracow, Poland)にて、日本国内の進捗状況を報告
 "An International Initiative for a Round Robin Test of XAFS Experiments."

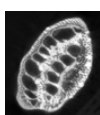
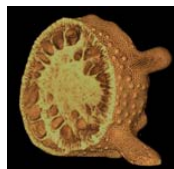
九州シンクロtron光研究センター(SAGA-LS)測定事例のご紹介

<白色・準単色利用マイクロCT(BL07)>

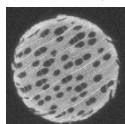
試料: 星の砂(微化石)



0.5mm

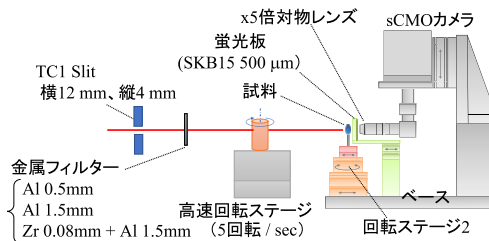


試料: 爪楊枝



1.0mm

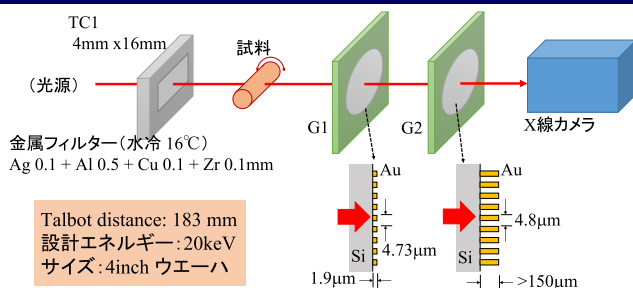
露光時間: 100msec / 1投影像
投影像数: 1000投影 / 360deg
計測時間: 100 sec



光強度: 10Mcps

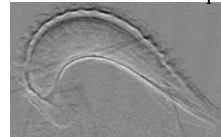
☆白色を応用した高速計測

<白色・準単色利用位相イメージング(Talbot干渉法)(BL07)>

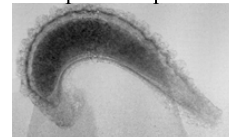


☆位相イメージング+白色の応用⇒早くて精緻なイメージ

Differential Phase Map

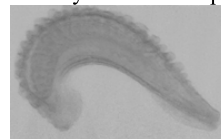


Absorption Map



1mm

Visibility Contrast Map



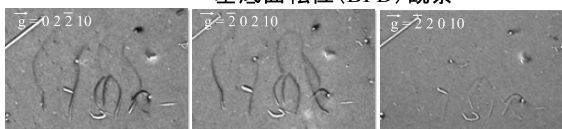
試料: 植物種

計測時間: 0.5sec x 10frames = 5 sec
視野サイズ: 7.0mm x 4.5mm
試料位置: G2 直上流

<Topography (BL09)>

試料: SiC(4H)

基底面転位(BPD)観察

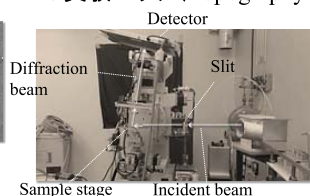


0.5mm

解析 ⇒ BPD $\vec{b} = \frac{1}{3} [1 \ 1 \ 2 \ 0]$

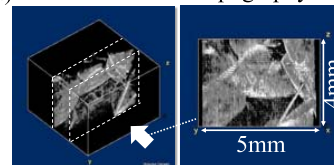
石地: 第1回先進パワー半導体分科会, P-34 (2015)

BL09実験ハッチ(Topography仕様)



試料: MgO単結晶

020回折の 3D Topography



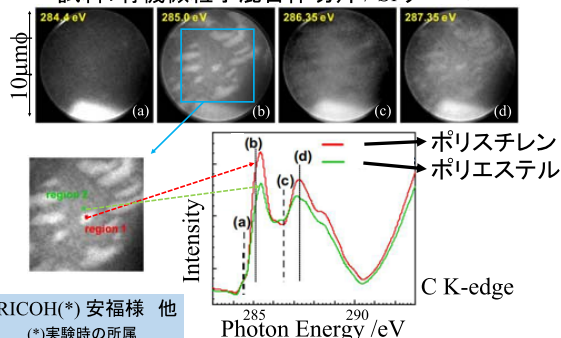
(Sub-Grainの立体像)

石地: 第28回放射光学会, 11P029 (2015)

☆Topography法に最適化されたBL

<PEEM(BL10)>

試料: 有機微粒子混合体切片 / Siウエーハ



RICOH(*) 安福様 他
(*)実験時の所属

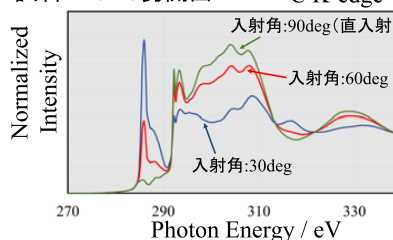
☆有機材料観察可能な軟X線BL

<軟X線XAFS (BL12)>

(ラウンド・ロビン試験結果)

試料: HOPG劈開面

C K-edge



検出法: 全電子収量法
回折格子中心刻線密度: 600lines/mm
分光器Slit: 20μm / 20μm
測定時間: 240点 1sec + α

☆使い勝手の良い軟X線BL

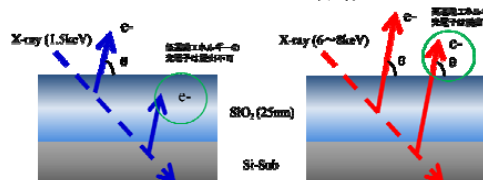
HAXPESラウンドロビン実験の実施状況

1高輝度光科学研究センター, 2あいちシンクロtron光センター, 3名古屋大学,
安野 聡¹, 陰地 宏^{2,3}, 須田 耕平², 柴田 佳孝², 上原 康², 廣沢 一郎¹, 渡辺 義夫²

HAXPES(硬X線光電子分光)

Hard X-ray Photoemission Spectroscopy: HAXPES

軟X線, 実験室系



➢ HAXPESのメリット

- 励起される光電子の運動エネルギーが大きい(検出深さが大きい)
- 観測される内殻準位が多く, ピークの重なりを回避可能

➢ HAXPESのデメリット(注意点)

- 光イオン化断面積が小さくなる(方位量子数が大きくなるほど減少)
- リコイル効果により光電子の運動エネルギーが変化

HAXPESの現状、課題、目標

応用事例



- *リチウムイオン電池の正極材料分析
- *自動車用タイヤのゴムに関する分析
- *電子デバイスにおける半導体材料分析
- *鉄鋼材料の分析 など

課題

- 学術・産業利用が普及する中で, 高エネルギーX線励起における
- ・ 正確な光電子の脱出深さ
- ・ 定量分析を行うための物理パラメータに関する文献や報告が少ない

目標

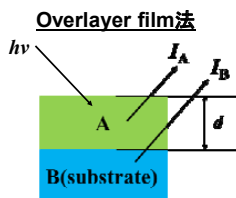
さらなるHAXPESの利便性向上のため, HAXPES Gr.(SPRING-8, あいちSR)では有効減衰長と相対感度係数に関するラウンドロビン実験を通してデータ収集・報告等の活動を実施する。



取り組み状況

1. 分析深さの精密化に関する検討

分析深さ(光電子の脱出深さ)は, 物質内における電子の非弾性平均自由行程(λ , IMFP)によって推測される。分析深さを実験的に求めるには, ある基板上に膜厚の異なる材料を試料とし, 基板および薄膜の光電子強度を評価することにより求められる有効減衰長さ(Effective attenuation length: EAL)が使われる。HAXPESラウンドロビンでは, 金属、酸化物薄膜から有効減衰長を実験的に求めることを実施している。



$$\ln\left(1 - \frac{I_A}{I_B}\right) = -\frac{d}{\lambda}$$

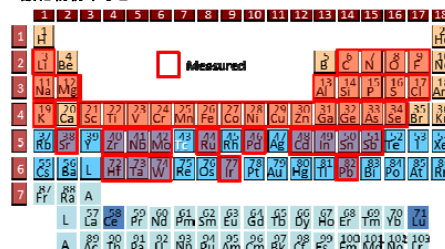
$$\ln\left(\frac{I_B}{I_A}\right) = -\frac{d}{\lambda}$$

試料準備状況
・SiO₂, Al₂O₃, TiO₂薄膜
・Pt, Mo, Ti薄膜

2. 定量分析のための相対感度係数データベース開発

HAXPESラウンドロビンでは, 光電子励起光のエネルギー3~10 keVにおいて, 相対感度係数を求める実験を行っている。本実験では, 酸素(O 1s)を第1標準元素とし, 遷移金属酸化物の測定を実施している。

*酸化物粉末など 試料準備状況



$$S_i = \frac{I_i/n_i}{I_{O1s}/n_{O1s}}$$

O1s is the standard core level. ($S_{O1s}=1$)

BLの比較

Scintasomicron R4000-10keV (SPRING-8 BL46XU)



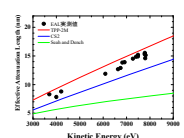
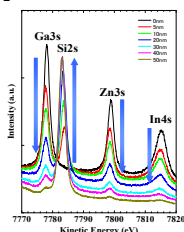
- ・hv (5.9, 7.9, 9.9 keV) with Si double crystal and Si channel cut monochromator
- ・Analyzer: R4000-10keV
- ・Slit size: 0.5 mm × 25 mm curved
- ・Temperature: RT
- ・Pass energy: 200 eV
- ・Incident angle: 10°
- ・Take off angle: 80°

SPECS PHOIBOS (Aichi SR BL6N1)

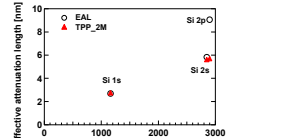
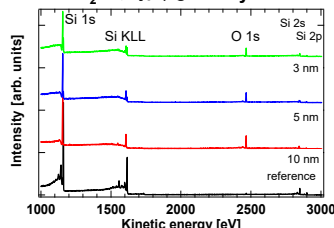


- ・hv (3.0 keV) with Si double crystal monochromator
- ・Horizontal/vertical focusing mirror
- ・Analyzer: PHOIBOS 150CCD
- ・Slit size: 7 mm × 25 mm curved
- ・Temperature: RT
- ・Pass energy: 20 eV
- ・Incident angle: 55°
- ・Take off angle: 90°

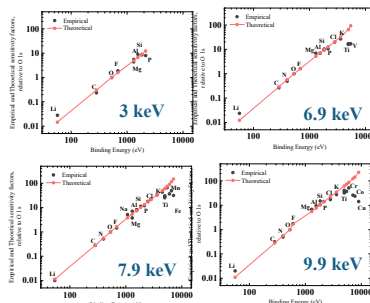
SiO₂/IGZO/SiにおけるWideScan



SiO₂/SiにおけるSurvey Scan



各励起エネルギーにおける1s軌道の相対感度係数の実験と計算値の比較 (hv 3, 5.9, 7.9, 9.9 keV)



8 keV励起の相対感度係数

Element	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3d _{5/2}
Li	0.01				
C	0.30				
N	0.57				
O	1.0				
F	1.6				
Na	3.9	0.25	0.005		
Mg	5.7	0.36	0.012		
Al	8.1	0.51	0.027		
Si	11.1	0.68	0.052		
P	14.9	0.85	0.078		
S	19.7	1.1	0.12		
Cl	25.4	1.2	0.17		
K	30.1	1.8	0.36		
Sc	26.9	2.5	0.66		
V	25.6	2.8	0.84		
Cr	24.4	3.2	1.0		
Mn	22.3	3.6	1.3		
Fe	21.3	4.5	1.9		
Co	4.9	2.3			
Ni	5.4	2.7			

今後の計画

- ・ 有効減衰長さ
金属、酸化物薄膜を中心とした評価を進め、各種計算式(TPP-2Mなど)との比較から、さらに精密な分析深さを求める補正式の検討を進める。
- ・ 相対感度係数
3, 6, 10 keVを中心とした測定を実施する。任意の励起エネルギーにおける相対感度係数の計算方法の検討なども行う。

⇒HAXPESラウンドロビンについて, ご提案等お待ちしております

SPring-8実験データ転送システムBENTENを活用した BL14B2 XAFS標準試料データベースの構築

大淵博宣、松本崇博、本間徹生、横田滋、松下智裕
(公財)高輝度光科学研究センター
ofuchi@spring8.or.jp

概要

従来、JAASRIユーザー支援活動の一環として、Spring-8 BL14B2にて測定した標準試料のXAFSスペクトルデータを集積し、系統的に整理して提供するXAFS標準試料データベース(URL: <https://sp8dr.spring8.or.jp/bl14b2/>)を公開していた。本データベースには、Spring-8 BL14B2で測定したXAFSスペクトルデータ、測定条件、試料情報等が収録されている。XAFS標準試料データベースをより活用し易くするため、Spring-8にて新たに開発された実験データ転送システムBENTENを用い、新たな標準試料データベース(URL: <https://benten.spring8.or.jp/>)を構築し、2019年4月よりデータ公開を始めた。

新データベースは従来のもと同様にディレクトリ構造からの実験データ、メタデータ項目の閲覧機能に加え、実験データのサムネイル表示を可能とした。また、測定条件、試料情報に関するメタデータ項目の強化により、より詳細に測定条件、試料情報の登録及び検索が可能となった。

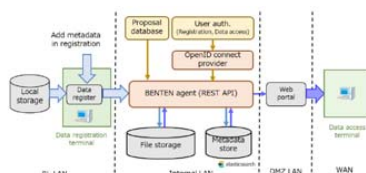
SPring-8 実験データ転送システム



† T. Matsumoto et al., AIP Conf. Proc. **2054**, 060076 (2019).

- 様々な実験データを実験条件等のメタデータを含めて管理蓄積できるシステム
- 取得された実験データを保持し、インターネットを通しての実験データの取得を可能にするだけでなく、計測システム側が対応すれば、電子化可能なすべての実験パラメーターを記録することが可能

BENTENシステム構成



† T. Matsumoto et al., AIP Conf. Proc. **2054**, 060076 (2019).

登録試料

- 29元素、515試料、1045件のXAFSスペクトルデータを収録
(2020年1月7日現在)

H																	He							
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne	
Na		Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	A	A																						
L		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

••• K edge ••• K L edge ••• L edge •••unavailable

2019年度内に公開予定 2020年度内に公開予定

- 標準試料は窒化ホウ素と攪拌後、ペレット成形
- 大気中で不安定な試料はグローブボックス内で調整後、ガスバリア袋又はアルミラミネート袋に封入
- 測定はいずれも室温で透過法にて測定

グローブボックス



- アユミ工業株式会社製 GB-70
- 不活性ガス循環精製機能付き
- 酸素濃度及び水分値：1ppm以下

BL14B2 XAFS標準試料データベース

ログイン画面

<https://benten.spring8.or.jp/>



**BL14B2 XAFS標準試料
データベース紹介サイト**

http://support.spring8.or.jp/xa/standardDB_02/standardDB.html



メールアドレス認証(2要素認証)

認証画面

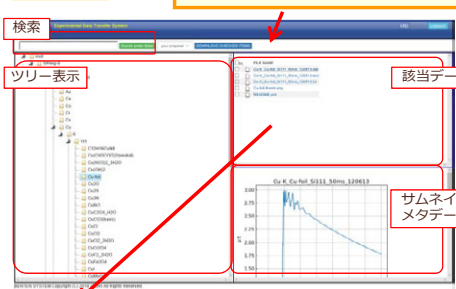


BENTEN認証メール



実験データ

“DOWNLOAD CHECKED ITEMS” を
実験データをダウンロードできる



実験データの種類

FILE NAME
Cu-K_Cu-foil_Si111_50ms_120813 da
Cu-K_Cu-foil_Si111_50ms_120813.a
Cu-K_Cu-foil_Si111_50ms_120813.b
Cu-foil.thumb.png
README.txt

README.ymlの詳細

[illegible][illegible]

SPring-8における研修会・講習会の実施状況

佐藤 眞直

(公財)高輝度光科学研究センター(JASRI)

- 目的
- 利用技術の教育による放射光利用の普及
 - 潜在ユーザーの利用ニーズの開拓
 - 施設間合同開催による施設間連携利用の促進

- 内容
- 測定技術・解析技術の原理、利用事例についての座学
 - 持ち込み試料を用いた測定実習
 - フリーの解析ソフトウェアを用いた解析実習

2019年度 以下の研修会が光ビームプラットフォーム協賛の下、実施された(注1)

日程	タイトル	内容	参加人数	
2019.5.14	X線イメージング実験研修会	測定技術実習	5名 (産:5)	
2019.7.3	小角X線散乱測定研修会	測定技術実習	9名 (産:9)	
2019.7.12	粉末回折測定研修会	測定技術実習	5名 (学:5)	
常時募集(注2)	初中級者を対象としたXAFS測定研修会	測定技術実習	9名 (産:7/学:1) (5回実施)	
2019.8.29	産業利用を目的としたXAFSデータ解析講習会2019	解析技術講習	13名 (産:7/学:6)	
2019.10.30	施設横断合同研修会 硬X線光電子分光測定研修会	測定技術実習	8名 (産:5/学:3)	あいちシンクロトロン光センター 共催
2019.11.27	2次元検出器を用いた 薄膜X線回折測定研修会	測定技術実習	7名 (産:2/学:5)	
2019.11.28	放射光・中性子の連携利用に 向けた合同研修会 「小角X線散乱測定研修会」	測定技術実習	10名 (産:2/学:8)	CROSS共催
2019.12.11	粉末回折測定研修会	測定技術実習	6名 (産:2/学:4)	
2020.3.17	産業利用に役立つXAFSによる 先端材料の局所状態解析2020	解析技術講習	募集中 〆切 2/14 (1/31現在)	

(注1) 光ビームプラットフォーム協賛以外のJASRI自主開催の研修会は5件実施された

(注2) 1グループでも参加希望者があれば随時開催

量子ビーム間(放射光・中性子)連携利用による
利用成果の拡大・深化

ニュースバルにおけるEUVリソグラフィー研究



原田哲男、渡邊健夫
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
EUVリソグラフィー研究開発センター



2019年に極端紫外線 (EUV) リソグラフィーは、半導体の量産技術として利用が開始された。
我々はこれまでニュースバルで一貫してEUV波長でのEUV部材の評価を進めてきた。
最近では軟X線による有機 (高分子) 薄膜の化学状態分布評価 (空間分散、相分離) 手法も開発している。
また、水や水素環境でのEUV照射耐性 (水素脆性) 評価も、多くなってきている。

EUVリソグラフィーとは

リソグラフィー技術

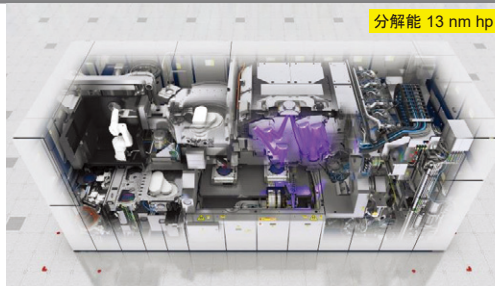
極微細な回路パターンをSiウェハ上に焼き付け、半導体デバイスに微細加工する技術。解像度は波長に依存する。

従来技術 (深紫外線リソグラフィー)

波長 193 nm ArFレーザー + 液浸 + マルチパターンニング

EUV (極端紫外線) リソグラフィー

波長 13.5 nm レーザー生成プラズマEUV光源, FEL
7 nm, 5 nm世代以降の究極の光リソグラフィー



オランダ ASML 社 EUV 露光機 (NXE:3400) 概要図
Ref.) <https://www.asml.com/>

分解能 13 nm hp

半導体量産開始!

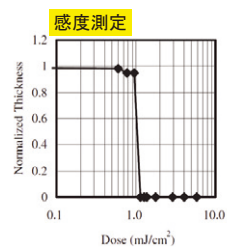
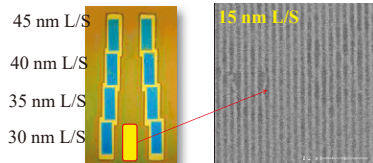
- 光源出力 250W@ASML
- スループット 125 Wafer / hour
- 2019年 TSMC, Samsung, EUVリソグラフィーによる半導体量産開始



EUVは波長が短いため解像度の大幅向上が可能。
X線領域の光のため、光源、光学系、マスク、レジストが変化し、それぞれ要素技術開発が必要。

フォトリソ評価

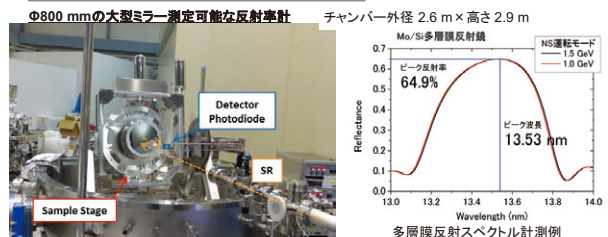
EUV干渉露光による微細パターン形成



EUVに対する感度、解像度、線幅ばつつき、吸収係数を評価している。

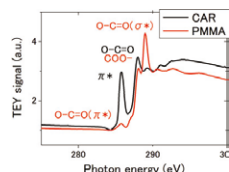
化学増幅系レジスト露光量に対する残膜

光学素子評価技術 (反射率・透過率・散乱)



他にも、フォトマスク反射率計にて吸収体の光学定数測定など、直接マスクメーカーの開発に関わる測定環境を提供している。

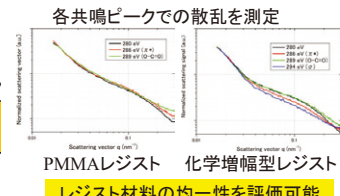
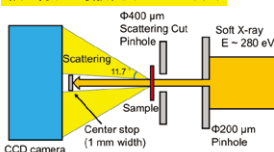
軟X線による有機膜評価



レジストの吸収スペクトル

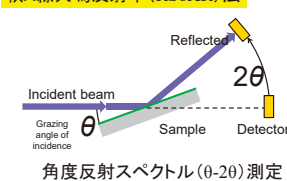
- 吸収端近傍には化学結合に対応する共鳴吸収ピークが存在する。
- エネルギーをピークに合わせることで、各化学結合のコントラストを大きく変えられる。
- ポリマーブレンドの分散や、化学状態の違いに対して大きな感度を持つ。

軟X線共鳴散乱 (RSoXS) 法

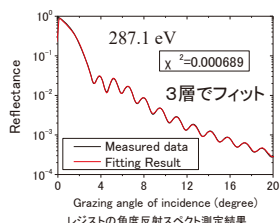


レジスト材料の均一性を評価可能

軟X線共鳴反射率 (RSoXR) 法



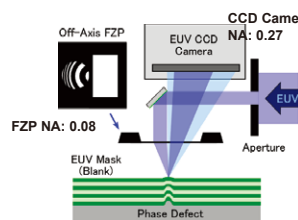
角度反射スペクトル (θ-2θ) 測定



- 深さ方向には均一と思われていたレジストに上層と下層に5 nm程度の分離膜が存在することを測定できた。
- パターン倒れや、底部での線幅ばつつきに影響する層である。
- 塗布条件の最適化で分離層を薄くする必要がある。

レジストの相分離を評価可能

マスク検査装置開発

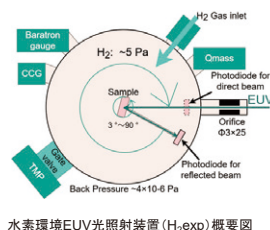


マイクロ・コヒーレントスキヤトロメリー顕微鏡 (マイクロCSM)

- 原板には欠陥が許容されないため、EUVでの検査装置が必要である。
- 国内企業の世界シェア 100%
- 欠陥の3次元形状を測定可能な顕微鏡をJST/CREST, NEDO研究にて構築した。
- 分解能30 nmで欠陥形状を収差の影響なく評価できた。
- 実験室コヒーレント光源、高速EUV CMOSイメージセンサも開発中。

水素雰囲気での高強度EUV照射装置

オランダASML社の露光機は、汚染防止のためチャンバー内に数Paの水素ガスを導入している。多層膜やベリクルなどの光学素子の水素耐性 (水素脆性、膜厚減少) をあらかじめ評価する必要がある。



水素環境EUV照射装置 (H2exp) 概要図

BL-9 アンジュレーター光源
水素ガス圧力: 5 Pa
水分圧: $10^{-5} \sim 1$ Pa可変
EUV強度: 4 W/cm²
ビームサイズ: 0.5 × 2.6 mm²

EUV光源メーカー・ギガフォトンとは水分による酸化耐性について、共同研究にて評価を進めている。集光ミラーの寿命に直接関係する酸化耐性膜の開発を共同研究で達成できた。

III. パルスレーザーを用いた時間分解分光計測

主な用途：放射線計測用シンチレータ材料やレーザー材料の蛍光寿命測定



装置の主な利用例

真空紫外ストリークカメラシステム



計測装置の仕様

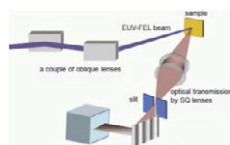
●瀬谷・浪岡型分光器

- 対応可能波長: 120-600 nm
- 波長分解能: 1 nm

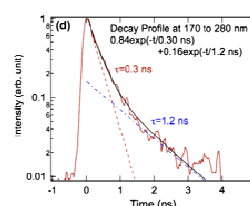
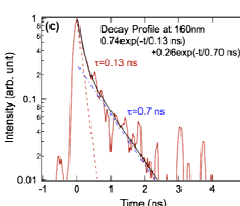
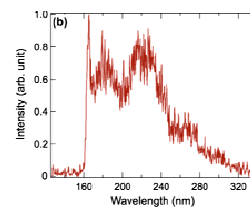
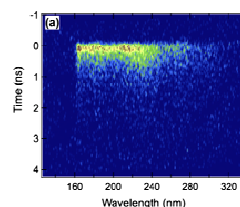
●ストリークカメラ

- 時間分解能: >20 ps (slow scan)

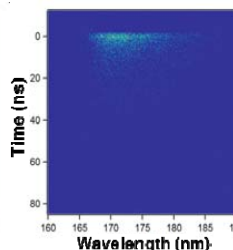
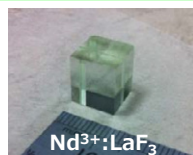
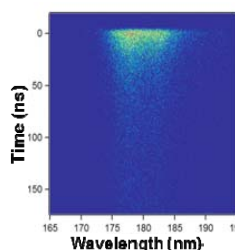
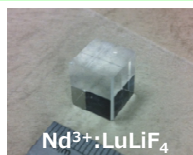
直接遷移型複合フッ化物の真空紫外発光測定

BaLiF₃ single crystal

SCSS test accelerator



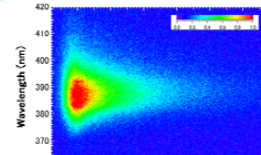
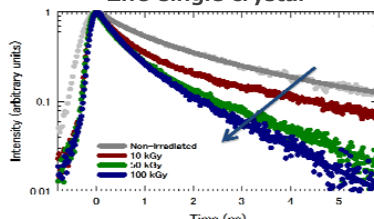
希土類添加フッ化物の真空紫外発光測定



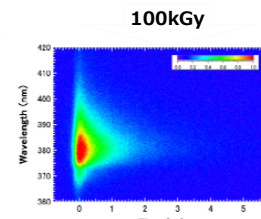
酸化亜鉛シンチレータのガンマ線照射影響評価



ZnO single crystal

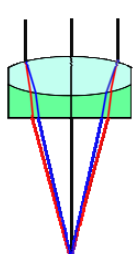
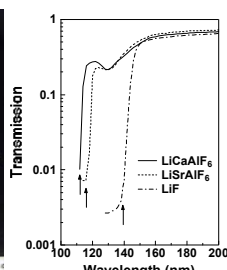
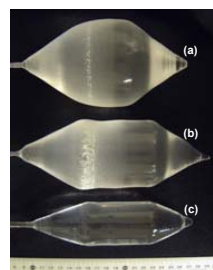


100kGy



- ➡ 深紫外デバイス (LED, LD, レーザー, シンチレータ等) の開発・評価に有効
- ➡ 学内の設備を利用して放射線照射実験も可能

新たな計測機器として、真空紫外イメージング分光器を現在開発中



新規フッ化物結晶を組み合わせた
真空紫外色消しレンズを開発



試作機はほぼ完成
半導体製造プロセスのプラズマ診断等への応用

大阪大学レーザー科学研究所
所在地：〒565-0871大阪府吹田市山田丘2-6
代表者：瀬倉 信彦
TEL: 06-6879-8723
E-mail: sarukura-n@ile.osaka-u.ac.jp

PHOTON BEAM
PLATFORM

軟X線XAFSラウンドロビン実験の取組み状況

立命館大学SRセンター ○家路豊成、山岸弘奈、光原圭、片山真祥、太田俊明、稲田康宏、小島一男

緒言

文部科学省先端研究基盤共同促進事業の一環として行われている「光ビームプラットフォーム」では、放射光を用いた各種実験手法の標準化を目的として、放射光施設間における同一試料を用いたラウンドロビン実験を実施している。その中で軟X線XAFS法による実験も行われており、立命館大学SRセンターも参加している。SRセンターでは軟X線XAFSビームラインを4本所有しており、本発表ではこれまで行ってきたラウンドロビン測定の結果について報告する。

実験

○測定

装置：軟X線ビームラインBL-2, 11, 10, 13(右図)
測定モード：全電子収量法(TEY)。部分蛍光収量法(PFY)
TEYは試料電流を検出、PFYはSDDによる検出。

○測定試料

標準試料：大気中で比較的安定な試料(下表)

吸収端: 1 keV以下	吸収端: 1 keV以上
吸収端 試料	吸収端 試料
Li-K LiF	Al-K α -Al ₂ O ₃
B-K h-BN	Mg-K MgO
C-K Graphite	Si-K SiO ₂ / SiO ₂ (Quartz)
N-K h-BN	P-K FePO ₄ · nH ₂ O
O-K LiCoO ₂ , NiO, r-TiO ₂	S-K K ₂ SO ₄
F-K LiF	Cl-K NaCl
Ti-L r-TiO ₂	K-K KCl
Co-L LiCoO ₂	Ca-K Ca(OH) ₂
Ni-L NiO	

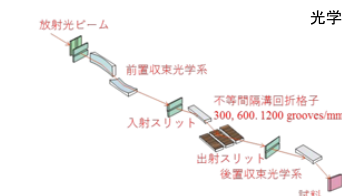
低濃度試料：日本鉄鋼連盟標準試料オーストラリア産赤鉄鉱粉末(806-1)。各成分の濃度を下表に示す。

元素	濃度 / wt%
Al	0.96
Mg	0.034
Si	1.55
P	0.083
S	0.019
Cl	未知
K	0.0091
Ca	0.0197

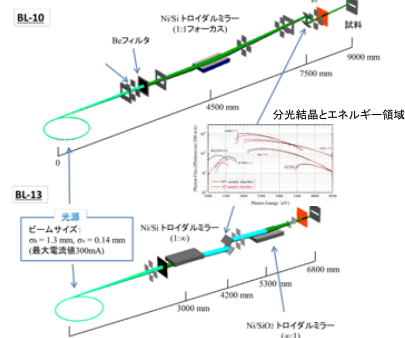
立命館大学SRセンター軟X線XAFSビームライン

BL-2, 11 (1 keV以下の吸収端)

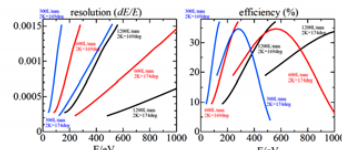
BL-10, 13 (1 keV以上の吸収端)



光学系レイアウト



回折格子の分解能と強度



BL-2は3枚の不等間隔回折格子を切替えることで、40-1000 eVまでの低エネルギー領域のX線吸収分光測定を行うことが可能で、測定対象元素はリチウムからフッ素までの軽元素とTiからCuまでの3d金属のL吸収端にまで及ぶ。BL-11は基本的な構成はBL-2と同様だが、BL-2より光学系を最適化することで、照射光強度とエネルギー分解能を大幅に増強した。

測定対象元素

K吸収端：周期表のLiからFまで
L吸収端：周期表のMgからCuまで

BL-10は二結晶分光器型のXAFSビームラインで1:1の等焦点距離トロイダルミラー1枚で集光させている。測定エネルギー範囲は1-4.5 keV。

BL-13はBL-10より後に建設されたビームラインで、二枚の擬似放物面トロイダルミラーを用い擬似平行光線(上図水色)を形成し、その間に分光結晶を設置することでエネルギー分解能の向上を行った。さらに、ミラーに対する入射角をBL-10より小さくすることで測定エネルギー範囲を5 keV付近まで拡張した。

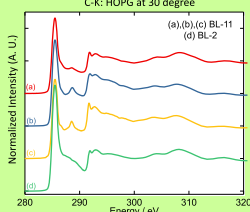
測定対象元素

K吸収端：周期表のNa ~ Ca (BL-13はTiまで)
L吸収端：周期表のZn ~ Sn (BL-13はSbまで)

測定例

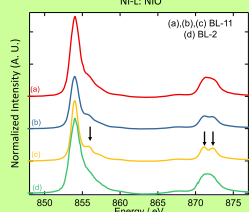
○標準試料(TEY法)

BL-2, 11 (1 keV以下の吸収端)



回折格子刻線密度 / lines mm ⁻¹	(a) 300 (b) 600 (c) (d) 1200
スリット幅 / μ m	(a) 50, (b) (c) (d) 100
測定エネルギー / eV	255 - 351
ポイント数	386
測定時間 / min	15

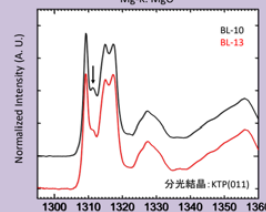
同じ刻線密度の回折格子でもBL-11の方がエネルギー分解能が高い結果が得られた(cとdの比較)。



回折格子刻線密度 / lines mm ⁻¹	(a) 600, (b) (c) 900 (d) 1200
スリット幅 / μ m	(a) (c) (d) 30 (b) 50
測定エネルギー / eV	848 - 877
ポイント数	218
測定時間 / min	10

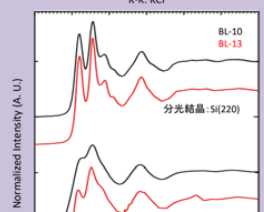
BL-11で同一の回折格子を用い、スリット幅が小さい方がエネルギー分解能が高い結果が得られた(bとcの比較)。

BL-10, 13 (1 keV以上の吸収端)



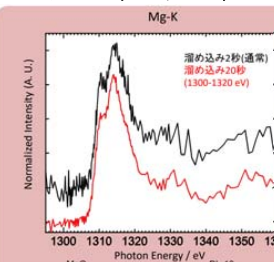
エネルギー範囲 / eV	1250 - 1550	1270 - 1548
ポイント数	299	331
測定時間 / min	20	34
光源電流値 / mA	132 - 127	45 - 44

カリウムなど高エネルギー領域はBL-13のエネルギー分解能の高い特徴が現れている。一方、Mgなど低い方はBL-10の方が分離度が高い箇所も観察された。→各装置に設置されているKTP結晶の照射表面の劣化の程度にもよると考えられる。



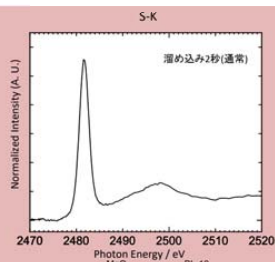
エネルギー範囲 / eV	3550 - 4000	3500 - 3900
ポイント数	436 (Ge(111)), 378 (Si(220))	219
測定時間 / min	29 (Ge(111)), 34 (Si(220))	15
光源電流値 / mA	67 - 65 (Ge(111)), 110 (Si(220))	107 - 105 (Ge(111)), 81 - 79 (Si(220))

○低濃度試料(BL-10, PFY法)



エネルギー範囲 / eV	1250 - 1550	1270 - 1548
ポイント数	299	331
測定時間 / min	66(溜め込み2秒), 125-121(溜め込み2秒)	21
光源電流値 / mA	105 - 97(溜め込み2秒), 60(1300 - 1320 eV)	92 - 88

濃度が極端に低くなければ通常の溜め込み時間で測定可能だが、分光結晶からの入射光強度にも依存するのでエネルギー領域に応じて注意が必要。



エネルギー範囲 / eV	2400 - 2850	2400 - 2850
ポイント数	324	21
測定時間 / min	21	21
光源電流値 / mA	92 - 88	92 - 88

2019年度の予定および2020年度以降の予定

- ◆標準試料、低濃度試料については未測定の試料の測定を行う。
- ◆測定結果はSRセンターのHP(右図)で順次掲載予定(上記の内、BL-2, 10, 11の標準試料はほぼ掲載完了し、今年度末をめどにBL-13の標準試料の測定結果を追加予定)。


<http://www.ritsume.ac.jp/acd/re/src/roundrobin.html>

あいちシンクロtron光センター 共用利用成果, 施設連携利用成果

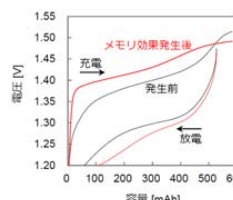
Ni-MH電池 充放電挙動変化のメカニズム解析

低SOC領域 (0 ~ 40 %) で発生するNi-MH電池のメモリー効果の原因を明らかにするため、XRDとXAFSにより、充放電前後での電池正極の結晶性並びに積層不整を評価 (*State of Charge: 充電率)

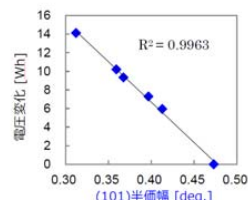
- XRD解析で、充放電後に正極活性物質 β -Ni(OH)₂ の結晶性が変化すると共に、初期に対して積層不整が少なくなることを解明
- XAFS解析で、充放電後試料ではDebye-Waller因子の減少を確認、結晶欠陥が少なくなることを示唆する結果が得られた

「正極活性物質における積層不整の減少により電気伝導性が低下し充放電電圧が変化する」といった、Ni-MH電池のメモリー効果発現メカニズムを明らかにすることができ、改善指針の検討進展が期待される。

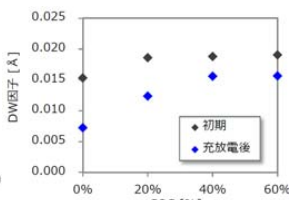
研究実施者: プライムアースEVエナジー(株)



メモリー効果発生時の
充放電曲線



電圧変化と β -Ni(OH)₂ (101)
半幅値との関係



充放電前後におけるNi-Ni結合の
Debye-Waller因子

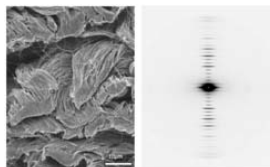
X線散乱を用いた皮膚真皮構造の評価

コラーゲンは、ヒト真皮乾燥重量の70%を占める重要なタンパク質である。コラーゲン線維の量や生体組織での局在は、生化学や分子生物学的手法を利用して評価されているが、構造評価はあまり進んでいない。ヒト皮膚組織に含まれるコラーゲン線維の構造を、X線散乱測定で調べた。

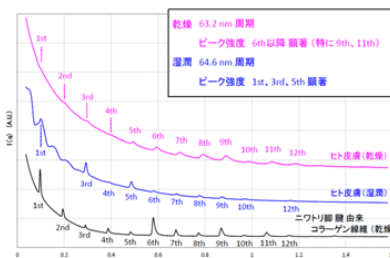
X線散乱プロファイルから、ヒト皮膚組織のコラーゲン線維は、湿潤状態から乾燥させると散乱周期長が短くなり、一部の散乱ピークが消失することがわかった。生体真皮は水和(湿潤)状態にあり、湿潤を維持して評価解析を行う重要性を明らかにした。

皮膚組織におけるコラーゲン線維の構造評価や三次元培養皮膚など評価法としての貢献が期待される。

研究実施者: 日本メナード化粧品(株)



コラーゲンのSEM写真とX線散乱結果



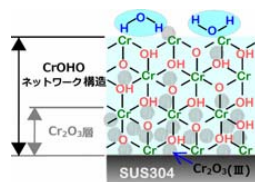
ヒト皮膚とニワトリ尾のX線散乱プロファイル

ステンレス鋼の表面状態およびその機能性に関する研究

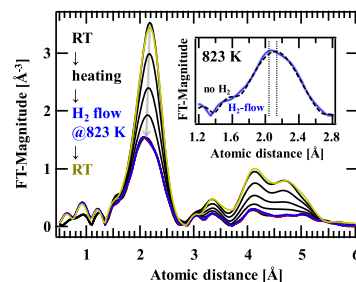
- ステンレス鋼の最大の特徴である高耐食性の起源を明らかにするため、クロム (Cr) が主成分である不動態被膜の詳細な構造を調べた。ラボ装置と放射光を組み合わせることで、被膜最表面から母材との界面に至るまでの全体に、Cr-O-H-Oのネットワーク構造が存在することを初めて明らかにすることができた。(AichiSRで実施)

- 水素貯蔵・燃料電池流路材料としてステンレス鋼が注目されている。ステンレス鋼の水素吸蔵特性について、水素フロー環境における構成元素の構造変化を、質量分析と組み合わせて観測した。鉄 (Fe) 原子周りでは、水素吸蔵に伴い一定した格子圧縮が生じるのに対し、ニッケル (Ni) 周りの格子伸縮は不定周期で且つFe周りの変化の1/10の速度で生じることが分かった。(Spring-8で実施)

研究実施者: (株) デンソー



分析結果から推定した
SUS304不動態被膜の構造モデル



水素フロー雰囲気下での
SUS304中Fe原子周りの動径構造関数

焼結材料における防錆油の挙動観察と腐食過程のin-situ観察

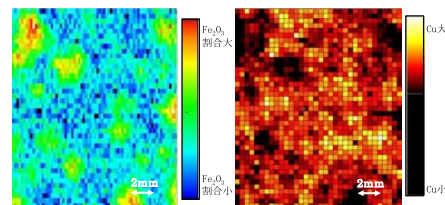
- 自動車の軽量化、低コスト化、電動化に対応して適用範囲、使用量が增大している焼結材料は、複雑な形状の部品を容易に作るができる一方、焼結材料には多くの気孔があり、化学組成も不均一であるため錆やすいことから、防錆油が塗布される。Baを含む防錆油を用いることでX線CT法によって材料気孔の内部に防錆油が浸透したコントラストを得ることに成功した。(Spring-8で実施)

- 焼結材料は、溶製材料に比べて腐食し易いが、その腐食メカニズムが明確になっておらず、錆を防止するために塗布する防錆油も適正な選定ができていないのが現状である。防錆油の塗布等の適正な防食対策に結び付けるため、水と酸素に曝された焼結材料の腐食過程のin-situ観察を行った。XAFS法を用いることで、焼結など複数の腐食反応が組み合わさって進行する材料に対して、in-situで把握できる結果が得られた。(AichiSRで実施)

研究実施者: 出光興産(株)



X線CT実験の試料配置



蛍光X線から求めたFe₂O₃
の割合

Cuでのマッピング結果

血清アミロイドAのアミロイド凝集の抑制とレーザー照射による解離

○佐伯 政俊¹, 植田 知美¹, 柴立 郁美¹, 川崎 平康²

¹山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部 応用化学学科, ²東京理科大学 総合研究院 赤外自由電子レーザー研究センター

Introduction

関節リウマチ(RA)

免疫異常

炎症

健康な細胞や組織

炎症性サイトカイン

血中SAA濃度上昇

RAの進行

構造変化

異常型SAAの形成

異常型SAAの凝集

アミロイド

持続性アミロイドーシスの発症

(消化器・腎機能障害)

臓器に沈着

Chad Cooper et al.

Journal of Nephrology.

2013, 2(3): 196-200

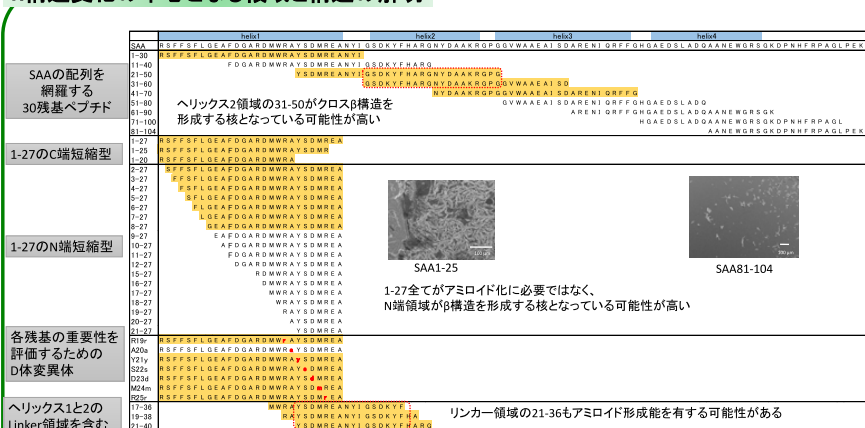
本研究:SAAのアミロイド形成の抑制

① 構造変化の中心となる領域と構造の解明

② アミロイド凝集の抑制

③ レーザー照射によるアミロイドの解離

1. 構造変化の中心となる領域と構造の解明



チオフラビン結合アッセイ

円二色性スペクトル測定

Fluorescence Intensity

CD

Wavelength/nm

31-60(ヘリックス2)

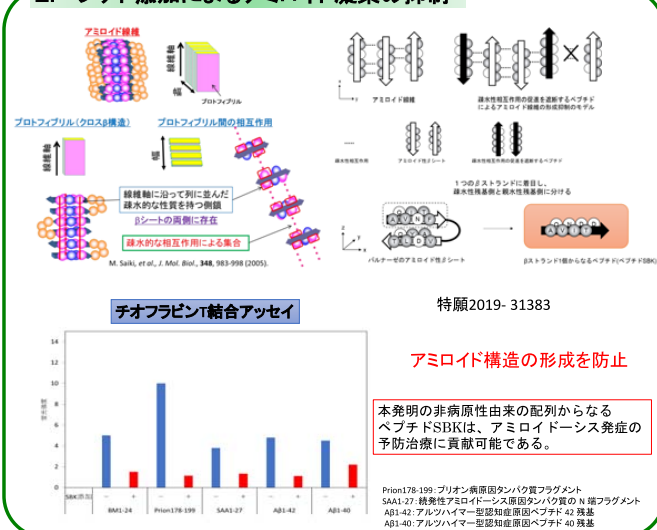
1-27(ヘリックス1)

71-100(ヘリックス4)

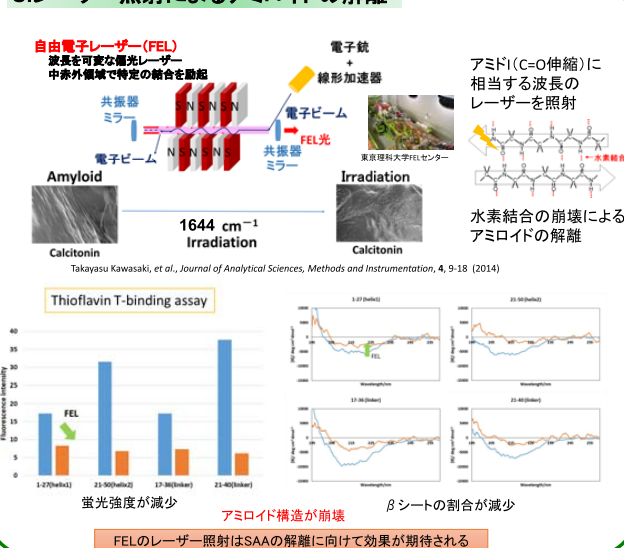
各ヘリックス領域の構造安定性

ヘリックス1や2は構造が不安定

2. ペプチド添加によるアミロイド凝集の抑制



3. レーザー照射によるアミロイドの解離

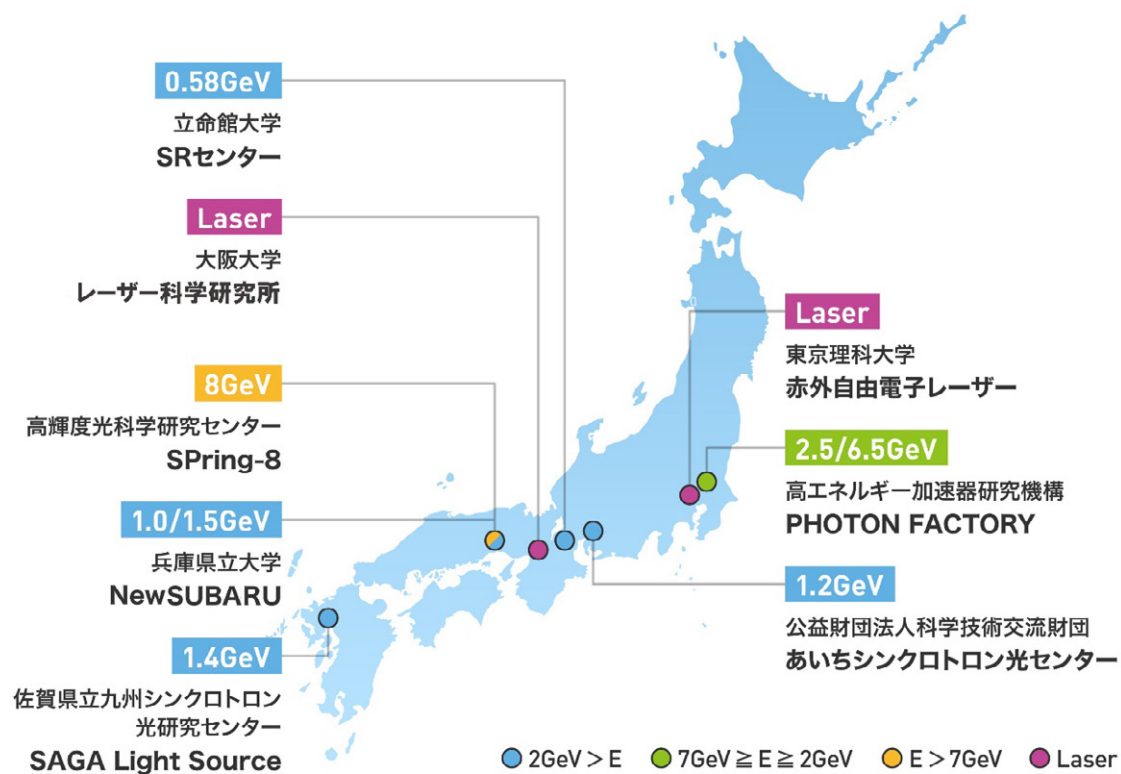


Summary

- ※helix1(1-27)のN端のストランド形成がアミロイド形成に重要である
- ※ペプチドSBK添加によりアミロイド線維形成を防止することが可能である。
- ※ FEL照射によるSAAのアミロイド化の抑制が効果的であることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、日本科学協会の「2019年度笹川科学研究助成」による助成を受けたものです。



	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 http://www.saga-ls.jp ご利用相談窓口: riyou@saga-ls.jp
	高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8 http://www.spring8.or.jp ご利用相談窓口: support@spring8.or.jp
	兵庫県立大学 NewSUBARU放射光施設 http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp ご利用相談窓口: kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp
	大阪大学 レーザー科学研究所 https://www.ile.osaka-u.ac.jp/research/lam/ ご利用相談窓口: lam-sec@ile.osaka-u.ac.jp
	立命館大学 SRセンター http://www.ritsumeai.ac.jp/acd/re/src/ ご利用相談窓口: sr1@sr.ritsumeai.ac.jp
	科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター http://www.astf-kha.jp/synchrotron/ ご利用相談窓口: aichisr@astf.or.jp
	東京理科大学 赤外自由電子レーザー研究センター https://www.rs.noda.tus.ac.jp/fel-tus/ ご利用相談窓口: liaison@rs.noda.ac.jp
	高エネルギー加速器研究機構 (KEK) フォトンファクトリー https://www2.kek.jp/imss/pf/ ご利用相談窓口: pfexconsult@pfqst.kek.jp