

解説

AichiSR テンダーX線 XAFS・光電子分光ビームライン BL6N1 の最新状況

陰地 宏^{1,2*}, 村井 崇章³, 柴田 佳孝², 田淵 雅夫¹, 渡辺 義夫², 竹田 美和²

¹ 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター

〒 464-8603 名古屋市千種区不老町

² (公財) 科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター (AichiSR)

〒 489-0965 愛知県瀬戸市南山口町250番3

³ あいち産業科学技術総合センター

〒 470-0356 愛知県豊田市八草町秋合1267-1

*h.oji@nusr.nagoya-u.ac.jp

(2019年6月15日受理; 2019年10月6日掲載決定)

あいちシンクロトロン光センターのBL6N1は1.75–6 keVのエネルギー範囲のX線による吸収分光及び光電子分光が可能なビームラインである。BL6N1では2018年に二結晶分光器を更新し、X線ビームのエネルギーと強度の安定性が向上した。本稿では、BL6N1のX線光学系やXAFS・光電子分光実験装置の概要と、二結晶分光器更新以降のビーム性能向上を含めたビームラインの最新状況について解説する。

Current Status of BL6N1 of AichiSR: a Tender X-ray Beamline for XAFS and Photoemission Spectroscopy

Hiroshi Oji^{1,2*}, Takaaki Murai³, Yoshitaka Shibata², Masao Tabuchi¹, Yoshio Watanabe², and Yoshikazu Takeda²

¹ Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University,

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

² Aichi Synchrotron Radiation Center (AichiSR), Aichi Science & Technology Foundation,

250-3 Minamiyamaguchi-cho, Seto 489-0965, Japan

³ Aichi Center for Industry and Science Technology

1267-1 Aikai, Yakusa-cho, Toyota 470-0356, Japan

*h.oji@nusr.nagoya-u.ac.jp

(Received: June 15, 2019; Accepted: October 6, 2019)

At the beamline BL6N1 of Aichi Synchrotron Radiation Center (AichiSR), X-ray absorption and X-ray photoemission spectroscopies with the photon energy range of 1.75 – 6 keV can be carried out. In 2018, the former double-crystal monochromator has been replaced to a new one equipped with a cooling system for monochromator crystals. As a consequence, the stability of X-ray beam in terms of photon energy and intensity has been improved significantly. Taking this opportunity, the latest details of the experimental instruments of BL6N1 and the examples of the X-ray absorption and photoemission spectroscopy experiments available at BL6N1 will be presented in this article.

1. はじめに

AichiSR BL6N1 は X 線吸収端微細構造分光 (X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy) と光電子分光が可能なビームラインである。正式名称が「軟 X 線 XAFS・光電子分光 I ビームライン」であることから分かるように、AichiSR では BL6N1 は軟 X 線ビームラインに分類されている。しかし、BL6N1 で利用できる X 線のエネルギー範囲は 1.75 – 6 keV であるため、軟 X 線と硬 X 線の境界 (4 keV 付近 [1]) 付近のエネルギー領域をカバーするビームラインとみなすこともできる。この領域 (1 – 5 keV 程度) の X 線は近年「テンダーX線」と呼ばれ注目を浴びるようになった[2]。本稿の表題においてもそれに倣い BL6N1 のことを「テンダーX線 XAFS・光電子分光ビームライン」と称した。

Fig. 1[3]に示した様に、軟 X 線領域では大気に対する X 線の透過能が低下し大気中での実験が困難になるため、通常は測定チャンバーを真空状態にして実験を行う。一方、軟 X 線領域であっても 1 keV 以上のテンダーX線ならヘリウムに対する透過能は十分に高い。したがって測定チャンバーをヘリウムで置換すれば (ヘリウムパス) 大気圧下で XAFS 実験が可能となる[4-6]。測定環境を真空にする必要がなくなり大気圧下で実験が可能になると、液体状態や湿潤状態にある試料の測定が容易になったり、in-situ 実験を行う際の試料セルの気密性等に対する要求も低減したりするなど、実験の自由度が高まる。テンダーX線領域におけるヘリウムパス技術は比較的古くから知られていたが、その有用性は 21 世紀に入ってから最近にかけて比較的広く認知されるようになった。

テンダーX線領域には、K 吸収端では Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, V, Ti, L 吸収端では Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, M 吸収端では Pt, Au など、電子デバイス・電池材料・触媒・潤滑油・ゴム材料・めっき材・タンパク質・土壌など、産業応用上あるいは生物学・環境学上といった観点で重要な元素の吸収端が含まれるため、この領域の XAFS 実験に対する需要は比較的高い。ちなみに国内のテンダーX線 XAFS ビームラインとしては、AichiSR BL6N1 の他、KEK-PF BL11B, SPring-8 BL27SU, 立命館大学 SR センター-BL4 及び BL13, SAGA-LS BL11, NewSUBARU BL05A, HiSOR BL3, UVSOR BL2A 等がある。

BL6N1 では超高真空 XAFS・光電子分光装置と大気圧 XAFS 装置の 2 つの測定システムがある。前者

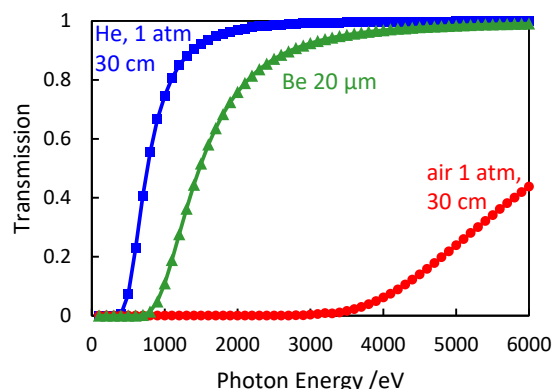


Fig. 1. Photon energy dependence of X-ray transmission of air (1 atm, 30 cm), helium (1 atm, 30 cm), and Be (20 μm) [3]. (color online)

では超高真空下での XAFS と光電子分光の測定が、後者では大気圧 He 雰囲気下での XAFS 測定がそれぞれ可能である。

BL6N1 は 2013 年 3 月の AichiSR 開設当初から稼働しているビームラインであるが[7, 8]、昨年 2018 年に二結晶分光器を更新し、X 線ビームのエネルギーと強度の安定性及び光子数が向上した。これを機に、本稿では BL6N1 の二結晶分光器更新以降の最新状況について詳しく解説する。

2. AichiSR の概要

BL6N1 の説明に入る前に、本章では AichiSR の概要について説明する。

AichiSR は中部地方のモノづくりの拠点として愛・地球博会場跡地に愛知県が整備を進めている「知の拠点あいち」内に建設されたシンクロトロン光施設である。施設の計画及び建設は、科学技術交流財団、愛知県、大学連合 (名古屋大学、名古屋工業大学、豊田工業大学、豊橋技術科学大学)、産業界の協力のもと行われ、2013年3月より供用を開始した。現在の運営主体は科学技術交流財団にあり、愛知県と大学連合が運営に協力している。

2.1. AichiSR の光源加速器

AichiSR の電子蓄積リングのエネルギーは 1.2 GeV で周長が 72 m である。電子蓄積リングの規模としては比較的小型であるが、超伝導偏向電磁石部を 4 か所に設けることにより、10 keV 以上の硬 X 線が利用可能なビームラインを 10 本以上建設可能な設計であるところが、AichiSR の光源加速器の主要な特徴である[9, 10]。現在超伝導偏向電磁石部には、硬 X 線 XAFS ビームラインの BL5S1 や BL11S2 をは

はじめとする, 8本の硬 X 線ビームラインが稼働中である ("S"は superconducting bending magnet の意). 常伝導偏向電磁石部は 8 か所あり, これらの内の 2 箇所に軟 X 線 XAFS・光電子分光ビームラインの BL1N2 と BL6N1 が設置されている ("N"は normal conducting bending magnet の意). 挿入光源が設置可能な直線部は 4 か所ある. 現在そのうちの 1 か所に挿入光源の一種であるアンジュレータが設置され, 真空紫外分光ビームライン BL7U に光を供給している ("U"は undulator の意). AichiSR では蓄積電流値が常時ほぼ 300 mA を保つトップアップ運転を行っている. トップアップ運転中は放射されるシンクロトロン光の強度がほぼ一定となり, ビームライン光学系の光学素子に与える熱負荷がほぼ一定になるため, トップアップ運転は光学系を通してビームライン末端装置に供給されるシンクロトロン光を安定化するのに効果的である.

2.2. AichiSR のビームライン[10, 11]

AichiSR では現在 11 本のビームラインが稼働している. その内, 企業専用ビームライン 1 本を除く 10 本のビームラインが一般ユーザーに供用されている. 10 本のビームラインを測定手法で大別すると, 5 本が分光実験用, 4 本が X 線回折・散乱実験用, 1 本がトポグラフィ・X 線 CT 実験用となる.

一般ユーザーに供用されている分光実験用のビームラインのエネルギー範囲を列挙すると, BL7U (0.030–0.85 eV), BL1N2 (0.16–2 keV), BL6N1 (1.75–6 keV), BL5S1 (5–22 keV), BL11S2 (5–26 keV) となる. AichiSR の分光ビームラインをすべて合わせれば 0.03–26 keV のエネルギーをカバーしており, K 吸収端と L 吸収端を含めれば Li から U までの元素の吸収端を一つの施設で網羅していることになる.

3. BL6N1 の詳細

本稿の主題である AichiSR BL6N1 は常伝導偏向電磁石部に設置された XAFS 及び光電子分光実験用ビームラインである. 本ビームラインでは 1.75–6 keV の X 線が利用可能である. 本章ではその詳細について説明する.

3.1. ビームライン光学系

BL6N1 の X 線光学系の模式図を Fig. 2 に示す. 蓄積リングの常伝導偏向電磁石部から放射される白色光は, 水冷マスク (光源点から 3 m の位置, Fig. 2 中では略) 及び水冷 4 象限スリット (Fig. 2 中 4WS1 と表記) による制限を受けたあと, 前置鏡 (M0) による全反射, Be フィルターによる低エネルギー成分の除去, 二結晶分光器 (DXM) による単色化, 手

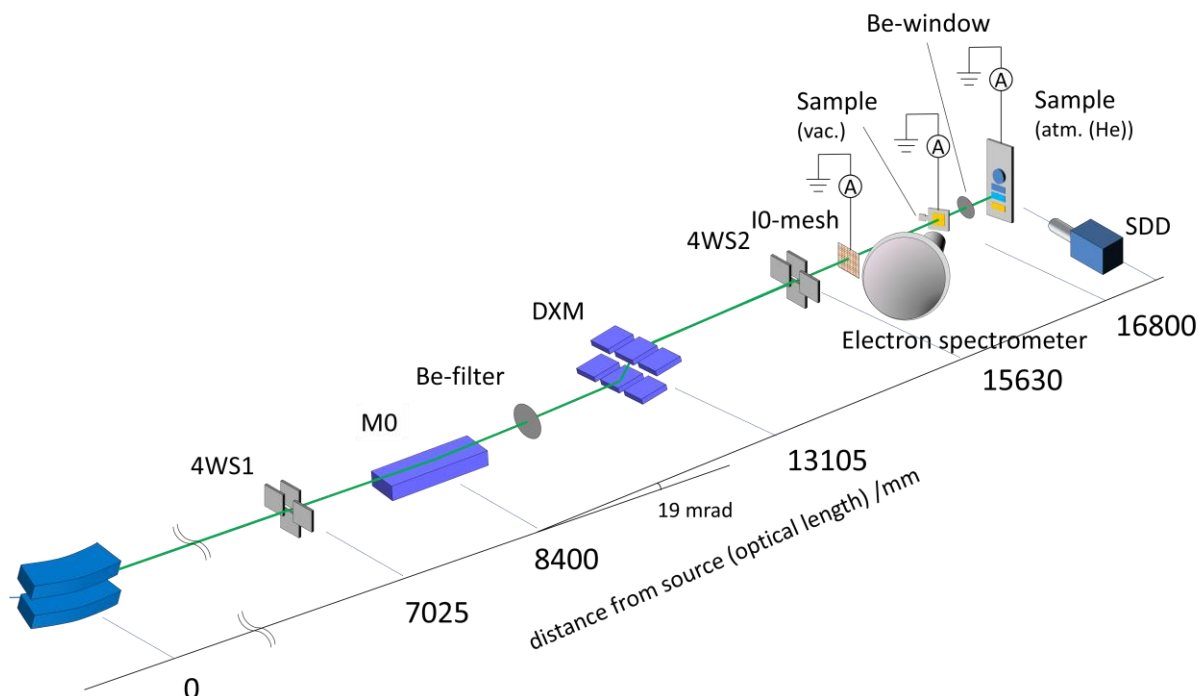


Fig. 2. Schematic illustration of the X-ray optics and the endstation at BL6N1. (color online)

動 4 象限スリット (4WS2) による迷光の除去を経て, ビームライン末端の実験装置に到達する. 以下では, BL6N1 で特に重要な光学素子である, 前置鏡と二結晶分光器について詳しく述べる.

光源点から 8.4 m の地点に位置する前置鏡は, Si を母材とし反射面に Ni を 100 nm コートした円筒ミラー (長さ 1000 mm×幅 100 mm (内, 光学有効領域 : 800 mm×60 mm) ×厚さ 42.5 mm) を, ミラー湾曲機能を持つトヤマ製ミラーチェンバーに搭載したもので (ベントシンドリカルミラー), サジタル方向の円筒面 ($R = 80$ mm) と, メリディオナル方向の曲面 (湾曲機構により曲率可変) とにより, 試料位置に向けての集光を行う. 光源点から集光位置までの光軸距離は 16.8 m である (1:1 集光). 入射光に対する視射角は 9.5 mrad に設定し, BL6N1 では利用しない約 6 keV 以上の光を除去している[12].

前置鏡による全反射後の白色光を単色化する分光器としては, 2013 年の供用開始から 2017 年度まで, 国内の他施設でも古くから導入実績のあるゴロブチェンコ型二結晶分光器[13, 14]を用いていたが, この分光器には分光結晶冷却機構がなかったため単色化 X 線のエネルギーや強度の安定性が十分でなく, また, 定位置出射調整 (単色化 X 線の出射方向がブラッグ角変化により変動しないように行う調整) 用の調整軸の数も不足していた. そのため 2018 年度に第 1 結晶及び第 2 結晶の水冷機構を備える二結晶分光器に分光器を更新した. 本分光器は AichiSR の硬 X 線ビームラインで導入実績のある神津精機製 2 カム式二結晶分光器を基本に真空排気系を強化したもので, さらに分光器の上下流側の真空配管を細径化し真空ポンプを追加することにより, 上流側の前置鏡槽と下流側の実験装置の真空度悪化を防止する対策を行っている. 本分光器の結晶ホルダーには InSb (111), Ge (111) 及び Si (111) の 3 種類の分光結晶 (それぞれ 30 mm×30 mm×5 mm のサイズ) が装着されている. 分光結晶の切り替えは分光器チェンバー全体をステッピングモータで水平移動することにより行う. 切り替えに要する時間は 2 - 3 分程度であるが, 切り替え後のエネルギー較正などの作業を含めると 20~30 分程度である. 分光結晶の姿勢制御用調整軸としては, ブラッグ角を決める主軸 θM のほかに, 第 1 及び第 2 結晶のピッチ角 ($\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$), 高さ (Z_1 , Z_2) 及びロール角 (Ty_1 , Ty_2) がある. Ty_1 以外の軸はステッピングモータにより調整可能である. $\Delta\theta_1$ 軸についてはさらにピエゾアクチュエータによる微調整も出来る. これらの調整

軸により, 一对の分光結晶の平行性や定位置出射性の調整ができる.

後述の超高真空 XAFS・光電子分光装置の測定槽における試料位置でのビームサイズは「集光モード」で約 1 mm (ver.) ×約 2.5 mm (hor.), 「高エネルギー分解モード」で約 2 mm (ver.) ×約 2.5 mm (hor.) である. BL6N1 の光学系では後置鏡がなく前置鏡で集光を行う. ミラーの数が少ないのはフォトンフラックス向上の点では有利だが, 二結晶分光器に入射する白色光が平行でなくなるため, エネルギー分解能がやや悪化する. 「高エネルギー分解モード」では湾曲機構の調整により前置鏡の垂直方向の集光を弱め, 二結晶分光器に垂直方向について平行光に近づけた白色光を入射させるようにしてエネルギー分解能を向上させる. 通常の運用では XAFS 測定では集光モード, 光電子分光測定では高エネルギー分解モードを既定の設定としているが, 実験に応じて切り替えるようにしている[15].

3.2. 分光分布

現在, 通常条件時において各分光結晶で利用可能なフォトンフラックス (単位時間あたりの光子数) のエネルギー依存性 (分光分布) を, 二結晶分光器更新以前の分光分布と共に Fig. 3 に示す. この図よりわかるように分光器更新によりフォトンフラックスが大幅に向上している. 例えば 3 keV では, InSb

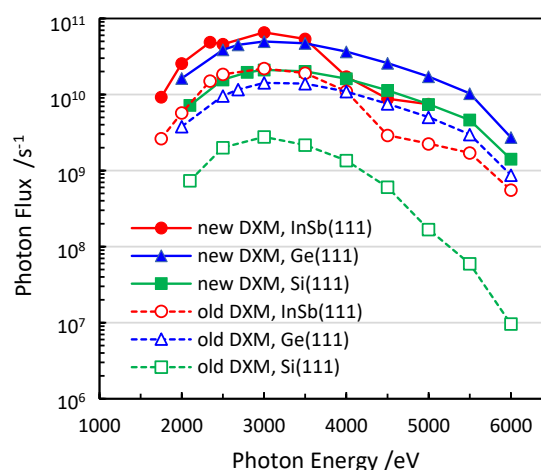


Fig. 3. Spectral distribution at BL6N1 after the renewal of the monochromator (filled figures with solid lines). The ones before the renewal are also shown (open figures with dashed lines). Red circle, blue triangle, and green square figures represent the spectral distribution for InSb (111), Ge (111), and Si (111) monochromator crystals, respectively. (color online)

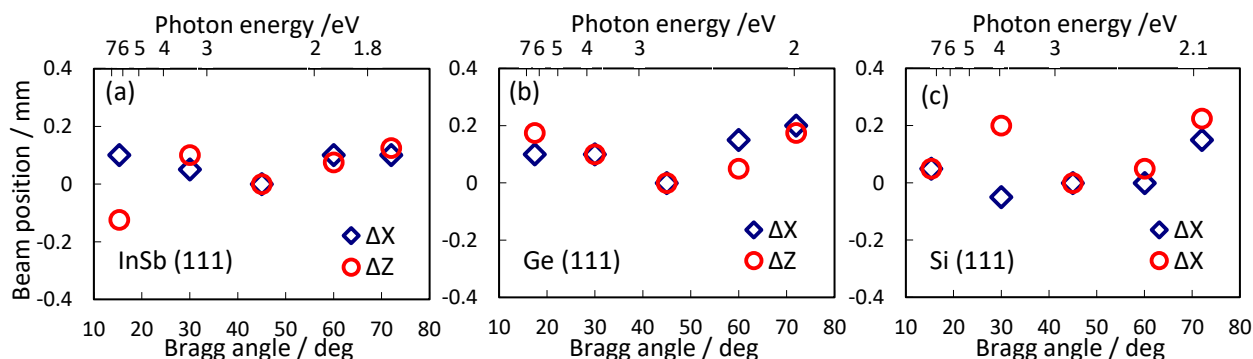


Fig. 4. Beam position at the sample position in the UHV measurement chamber as functions of Bragg angle of the double crystal monochromator and photon energy. The horizontal and vertical beam positions (ΔX and ΔZ , respectively) relative to those at Bragg angle = 45 deg for InSb (111), Ge (111), and Si (111) are plotted. (color online)

(111)で $2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \rightarrow 6.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (3.0 倍), Ge (111) で $1.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \rightarrow 5.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (3.5 倍), Si (111) で $2.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \rightarrow 2.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (7.6 倍), それぞれフォトンフラックスが向上した. これは結晶冷却機構の導入により, より高い熱負荷を二結晶分光器にかけられるようになり, より多くの白色光を二結晶分光器に導入できるようになったためである. 具体的には, 二結晶分光器更新以前は分光器上流の水冷 4 象限スリットの開口を 3 mm (ver.) \times 3.5 mm (hor.)で運用していたのに対し, 更新以降は 3 mm (ver.) \times 10 mm (hor.)と約 3 倍の開口で運用している. Si (111)の場合のフォトンフラックスの向上は 4 象限スリット開口の拡大だけでは説明できないが, 以前の二結晶分光器では Si (111)についての調整がそもそも十分ではなかったと思われる.

3.3. 定位置出射性

前述の通り, ビームライン末端に設置される実験装置における, エネルギー掃引に伴うビーム位置の変動が最小限になるよう, 二結晶分光器の調整を行っている. Ty2 軸により水平方向, Z1 及び Z2 軸により垂直方向の出射位置の調整ができる. 末端装置におけるビーム位置の分光器角度による依存性を Fig. 4 に示す. この図では各分光結晶について水平方向と垂直方向のビーム位置をブラッグ角が 45°の時を基準としてプロットしている. ビームサイズが水平方向で約 2.5 mm, 垂直方向で約 1 mm であるのに対し, ビーム位置の変動は水平方向で最大 0.2 mm, 垂直方向で最大で 0.3 mm 以内の変動がある. 旧分光器では縦方向の変動がミリメートルのオーダーであったのに比べればかなり改善されたが, さらに出射位置の変動を抑えられないか, 現在検討中である.

3.4. XAFS・光電子分光実験装置 (エンドステーション)

BL6N1 のビームライン末端には, 超高真空 XAFS・光電子分光装置と大気圧 XAFS 装置がビームライン光軸方向に並んで, 前者が上流側, 後者が下流側に設置されている (Fig. 2 と 5). 両者の間には直径 15 mm, 厚さ 20 μm の Be 窓が設けてあり, この Be 窓を介してシンクロトロン光を大気圧 XAFS 測定槽に導入している. 以下, それぞれの装置について詳しく述べる.

3.4.1. 超高真空 XAFS・光電子分光装置

超高真空 XAFS・光電子分光装置は, Fig. 5 で示した通り, 測定槽, 試料準備槽, 試料導入槽の 3 つの真空チェンバーで構成されている.

測定槽の外観と内部の写真を Fig. 6 に示す. 測定槽では, XAFS 測定と光電子分光測定が可能である. テンダーX線領域で電子分光器が利用可能なビー

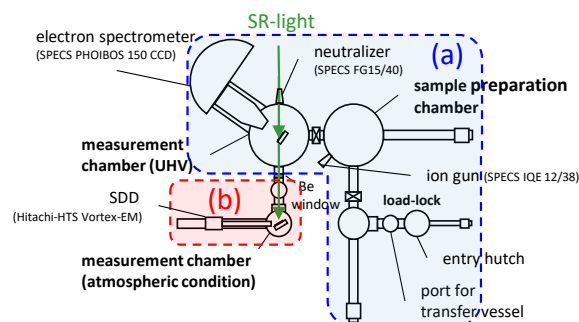


Fig. 5. Schematic illustration of the endstation at BL6N1. The endstation consists of 2 measurement systems, i.e., (a) UHV XAFS/PES and (b) atmospheric condition XAFS systems. (color online)

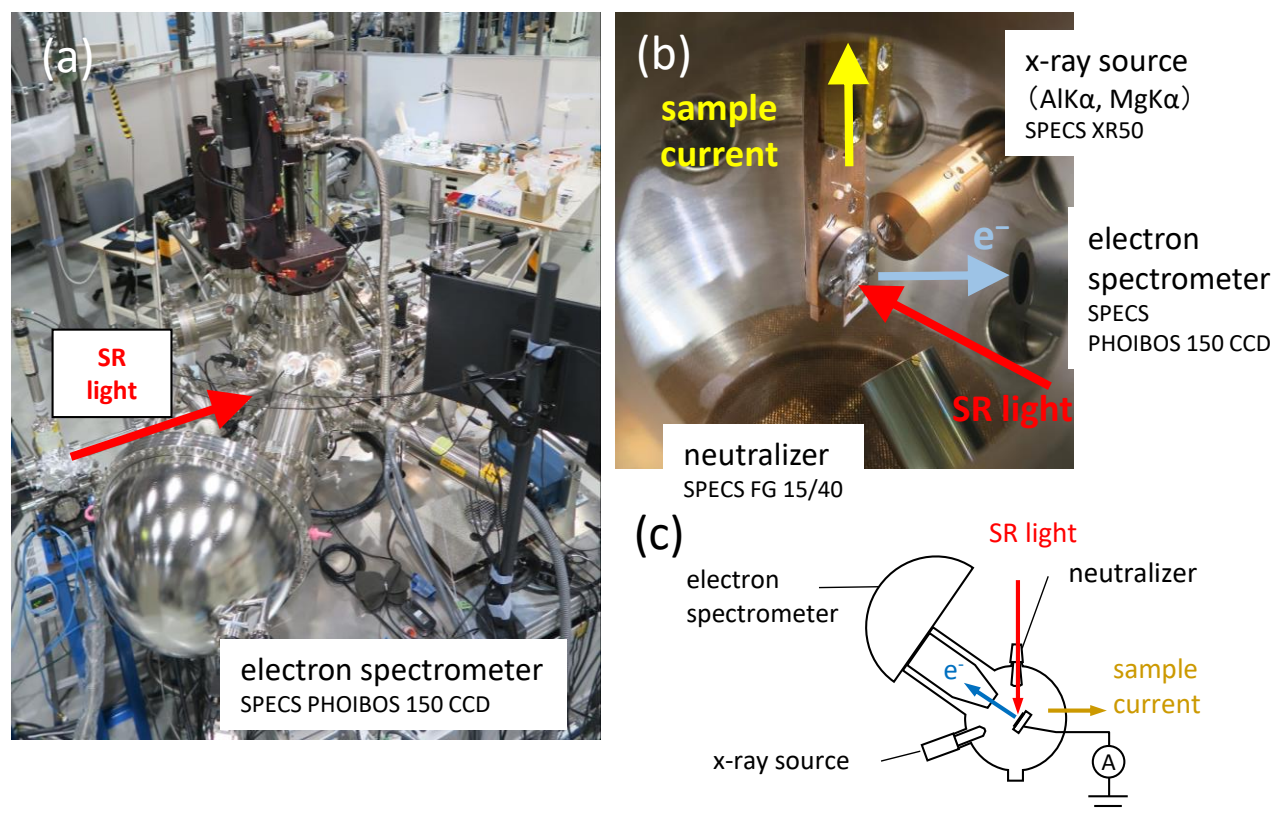


Fig. 6. Photographs of the measurement chamber of UHV XAFS/PES measurement system. (a) Outside. (b) Inside. (c) Schematic illustration of the measurement chamber. (color online)

ムラインは国内で他に例が少なく（他に SPring-8 BL15XU などがある）、このことが BL6N1 の特色の一つとなっている。

XAFS については、全電子収量 (total electron yield: TEY) と Auger 電子収量 (Auger electron yield: AEY) による XAFS 測定が可能である [16]。TEY では X 線吸収により試料から放出される電子の数をエネルギー選別せずに測定する。他の多くの軟 X 線ビームラインと同様に、BL6N1 では TEY は試料電流法で行う。試料から放出した電子を補う形でアースから試料に流れる電子が試料電流の起源であるので、試料電流測定により TEY と同等な信号が得られる。TEY では注目する吸収端における吸収由来の Auger 電子による信号以外に、注目する吸収端よりも低エネルギー側に位置する他の吸収端由来の Auger 電子や二次電子による信号がバックグラウンドとして重畳する。このことは高濃度な元素の XAFS 測定ではさほど問題にならないが、希薄な元素の XAFS 測定では TEY に占めるバックグラウンドの割合が大きくなり S/B (signal/background) 比が悪化するため測定が困難になる。一方、試料から放出される電子の数をエネルギー選別して測定する部分電子収量法

(partial electron yield: PEY) の一種である AEY では、注目する吸収端での吸収量に比例する Auger 電子を電子分光器により選別して測定する。AEY は、希薄な元素の XAFS 測定において S/B 比を高めることができることから、希薄な元素の測定に向けた測定手法である。

電子収量法は試料から放出される電子を観測する手法であるため、試料から放出される蛍光 X 線を観測する蛍光収量法に比べて表面敏感である [16]。入射 X 線の侵入深さ (BL6N1 で利用可能なエネルギー範囲では数 μm - 数十 μm) に比べて電子の脱出深さ (同、数 nm - 十数 nm) の方がはるかに短いので、電子収量の分析深さは電子の脱出深さで決まる。AEY では Auger 電子を選択的に観測するので、分析深さは試料固体内における Auger 電子の減衰長で概ね決まると考えて良い。電子の減衰長が非弾性平均自由行程 (inelastic mean-free path; IMFP) で近似できるとして、BL6N1 で測定可能な物質と吸収端を例にとり TPP-2M 式で IMFP を計算すると [17]、 SiO_2 中の Si KLL Auger 電子 (1610 eV) の IMFP は 4.2 nm、FeS 中の S KLL Auger 電子 (~2100 eV) の IMFP は 3.5 nm、 TiO_2 中の Ti KLL Auger 電子の IMFP は 6.3

nm となる. 一方, TEY では Auger 電子以外に低速の二次電子も含めた放出電子をすべて観測するので, AEY よりも分析深さは深くなる[18, 19]. TEY の場合は AEY のように IMFP を用いた単純な議論ができないが, Kasrai らは, Si 基板上に様々な厚さ (0 - 66.1 nm) の SiO₂ 層を形成した試料の TEY Si K-edge XAFS の測定結果から, Si K-edge における TEY に対する脱出深さとして, SiO₂ に対して 23.4 ± 0.5 nm, Si に対して $17.0 \text{ nm} \pm 0.5$ nm の値を報告している[19].

光電子分光では, 静電半球型電子分光器 (SPECS Phoibos150 CCD) を用いて測定を行う. 本電子分光器は上述の AEY にも用いられている. BL6N1 に導入された本電子分光器は最大 7 keV の光電子が測定できる仕様であるため, 通常の Mg K α 線 (1.25 keV) や Al K α 線 (1.49 keV) を励起光として使う X 線光電子分光 (ラボ XPS) に比べて高いエネルギーの励起光による光電子分光が可能である. 励起エネルギーが大きくなると, 光電子の運動エネルギーが大きくなり, 主に電子の試料固体内での減衰長により決まる分析深度が深くなる. つまり BL6N1 ではラボ XPS に比べて分析深度の深い光電子分光測定が可能である. 例えば, 励起光エネルギー 3 keV と 1.5 keV (~AlK α 線源のエネルギー) で SiO₂ の Si 2p を測定する場合の光電子の IMFP はそれぞれ 6.8 nm と 3.8 nm と見積もられ[17], 分析深さが約 1.8 倍になる. これにより, 表面汚染の影響が少ないデータの取得や, 数 nm~10 nm 程度の被膜下の分析が可能となる. また, 通常の実験室 X 線源では励起できない深い準位, 例えば Si 1s (~1.84 keV) や S 1s (~2.47 keV) といった準位の測定も可能である. これにより, 他の共存元素のピークとの重畳を回避したり, スピン軌道相互作用によるピーク分裂がない 1s 準位を選択することで解析を容易にしたりすることができる. さらに, 後に 3.4.3 節でみるように, シンクロトロン光の特徴の一つである X 線エネルギーの変異性を利用して励起エネルギーを変化させれば分析深さを調整することもできる. 分光結晶として Si (111) を選択し, 励起光エネルギーを 3 keV, 電子分光器のパスエネルギーを 20 eV, 電子分光器の入射スリットを 7 mm \times 25 mm に設定した際の全エネルギー分解能は 0.7 eV 程度 (スパッタした銀のフェルミ端スペクトルからの見積もり) である. なお, BL6N1 では 3 keV 以上のエネルギーでは励起光のフォトンフラックスが低下すること (Fig. 3), 一般的に励起光のエネルギーの上昇に伴い光イオン化断面積が急

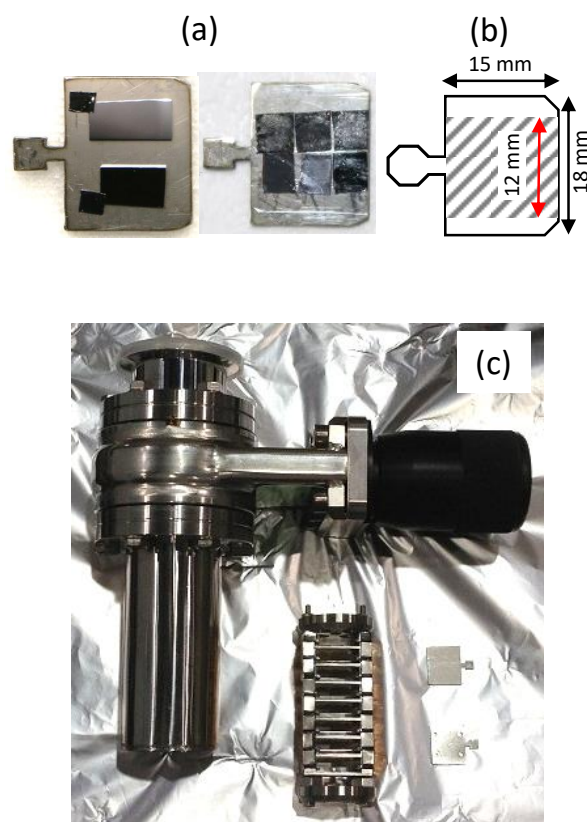


Fig. 7. (a) Examples of sample preparation on the sample plate. (b) Size of the sample plate and the area where the sample can be placed. (c) Transfer vessel for introducing anaerobic samples to the UHV-measurement system without air-exposure. Note that the sample plate and the transfer vessel are common to the three soft X-ray beamlines, i.e., BL7U, BL6N1, and BL1N2, in AichiSR. (color online)

速に減少することによる信号強度の減少, さらに, 励起光のエネルギーの上昇とともに単色光のバンド幅が増大することによるエネルギー分解能の低下のため, 実用的には 4 - 5 keV 程度が BL6N1 における光電子分光利用での上限で, 通常, まずは信号強度とエネルギー分解能のバランスの良い 3 keV での利用を勧めている.

測定槽での試料位置調整は 4 軸 (X, Y, Z, Θ) モーター駆動のマニピュレータを PC 上で操作することにより行う. 試料位置の確認は, X 線入射ポートの斜め上方のビューポートと電子分光器後方にある入射レンズ軸延長線上のビューポートそれぞれに設置された 2 台のカメラによって行う. 本マニピュレータでは電子衝撃による試料加熱が可能である. 測定槽には, 帯電補正用の中和銃 (SPECS FG15/40) やツインアノード X 線源 (Mg K α 及び Al K α , モノクロ無) (SPECS XR50) も装備されている[20].

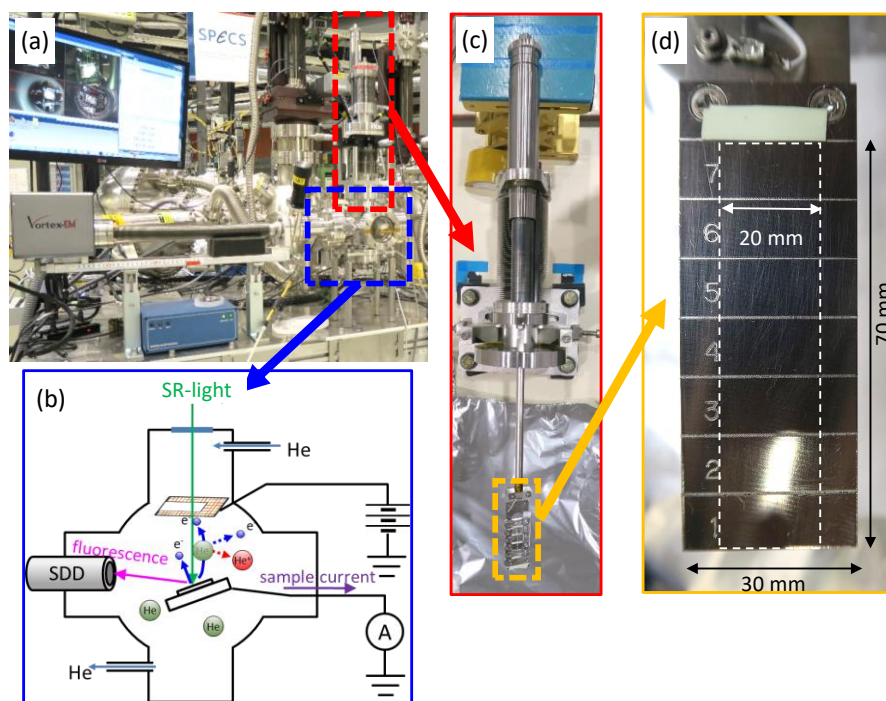


Fig. 8. Atmospheric condition XAFS measurement system at BL6N1. (a) A full view of the system. (b) A schematic illustration of the inside of the chamber (top view). (c) A full view of the sample holder with a linear motion feedthrough and a ConFlat flange. (d) Sample holder. A white dashed line rectangle shows the measurable area. (color online)

試料準備槽ではイオン銃 (SPECS PU-IQE 12/38) によるアルゴンイオンスパッタ処理が可能である。手動4軸 (X, Y, Z, Θ) 試料マニピュレータは電子衝撃による試料加熱に対応している。

試料導入槽には通常の試料導入時に用いるエントリーハッチとサンプルプレートバンクの他、大気非暴露試料導入用トランスファーベッセル取り付け用ポートがある。

真空中での試料搬送に使用するサンプルプレートとしては Fig. 7(a) に示したいわゆるオミクロンサンプルプレート互換のものを使用している。サンプルプレート上で試料が貼付できる領域は、横方向 15 mm、縦方向は約 12 mm である (Fig. 7(b))。3.1 節で述べた試料位置でのビームサイズと入射角の設定による入射光のフットプリントよりも大きい試料であれば、サンプルプレートの上に複数の試料を設置することも可能である。試料の厚みについてはサンプルプレートバンクの開口部サイズの都合上、4 mm 程度以上厚みのある試料の導入については制限がある。サンプルプレートは AichiSR の 3 本の軟 X 線ビームライン (BL7U, BL6N1, BL1N2) で共通化している。大気非暴露試料導入用のトランスファーベッセル (Fig. 7(c)) も軟 X 線ビームライン間で共通化しており、ビームライン間で試料を大気暴露する

ことなく移送することができる。

3.4.2. 大気圧 XAFS 装置

大気圧 XAFS 装置では、測定チャンバーをヘリウムで置換して大気圧下で実験を行う [20]。1 章で述べたようにテンダー X 線領域では 1 気圧の大気に対する透過率は低いのが 1 気圧のヘリウムに対する透過率は高いので、測定チャンバーをヘリウムで置換することにより大気圧下で XAFS 測定が可能であることを利用している。

BL6N1 の大気圧 XAFS 装置の全景及びチャンバー内部の模式図を Fig. 8(a) と (b) に示す。この装置では、部分蛍光収量 (partial fluorescence yield: PFY) と転換電子収量 (conversion electron yield: CEY) による XAFS 測定が可能である。PFY では対象元素の吸収端に対応する蛍光 X 線 (例えば Si K-edge の場合、Si K α 線) を選択的に検出するため、S/B 比の高い測定が可能であり、微量元素の測定に威力を発揮する。そのかわり濃度の高い元素の測定では、いわゆる「自己吸収」あるいは「厚さ効果」と呼ばれる現象により吸収量と蛍光収量間の比例関係が崩れ、吸収量の増加に対する蛍光収量の増加が頭打ち傾向になるため [16]、PFY ではその点に注意を払う必要がある。BL6N1 では半導体 X 線検出器の一種である

シリコンドリフト検出器 (silicon drift detector: SDD, Hitachi High-Technologies 製 Vortex-EM) により PFY を行う. SDD はある程度のエネルギー分解能を持ち (Vortex-EM の場合, ピーキングタイムが 1 μ s の設定で, 5.9 keV におけるエネルギー分解能は 150 eV) 対象とする元素の蛍光 X 線を弁別して計測することができる. CEY は試料前方に設置した電荷捕集用グリッドに電圧を印加して (通常 +150 V に設定) 試料電流を測定することにより行う. 周囲のヘリウムガスが試料から発生する電子により多数イオン化する効果があるものの, CEY は一種の TEY であり, CEY により基本的には TEY と同等なスペクトルが得られる. PFY では分析深さは入射 X 線の侵入長と蛍光 X 線の脱出深さにより決まり, BL6N1 で利用可能なエネルギー範囲では数 μ m - 数十 μ m 程度と考えられる. 一方, CEY の分析深さは TEY と概ね同様で, BL6N1 で利用可能なエネルギー領域では数十 nm 程度と考えられる[22]. よって両者を測定することにより, 試料の表層と内部の分析を行うことができる. 両者の同時測定も可能である.

Fig. 8(c)に示した通り, 試料ホルダーは試料高さ調整用の直線導入機と装置への取り付けフランジとの一体構造になっている. 試料ホルダー自体の形状は Fig. 8(d)のような板状となっており, 有効試料貼付領域 (図中白い破線で示した) に測定箇所が入るように導電性カーボンテープ等で試料を貼付する. 測定箇所以外は多少試料ホルダーからはみ出ても良い. 試料を試料ホルダーに貼付した後, 本装置上部の手動 XY ステージに取り付け, チェンバー内の空気をヘリウムガスで置換する. 試料位置の調整は測定槽に取り付けられた2つのカメラの画像と SDD で検出される蛍光 X 線のスペクトルを確認しながら手動で行う.

1章でも述べたように, 大気圧下 XAFS では試料を真空下に導入する必要がないので, 超高真空下 XAFS に比べて測定上の自由度が高い. 例えば液体試料や湿潤試料などについては, 入射 X 線及び蛍光 X 線が透過できる程度の厚み (10 μ m 前後) の有機フィルム製セルに封入するだけでフィルム越しの PFY 測定が可能である. セルが真空とセル内部の大気圧との圧力差に耐える必要もなく, 試料自体の揮発性が大気圧下で低ければセルを密封する必要もない. 例えば緩衝材のポリエチレン製エアキャップ (いわゆる「プチプチ」) に液体を注射器で注入したもので測定ができるという手軽さがある [7]. ただし, 希薄な元素の XAFS 測定を行う際には, 使用

する有機フィルムに含まれる不純物に測定対象元素が含まれないかどうか注意する必要がある. また, 超高真空下での TEY-XAFS に比べて, 大気圧下での CEY-XAFS では試料帯電が起きにくいというメリットもある[16].

3.5. BL6N1 の測定例

3.5.1. 様々な硫黄化合物の S K-edge XAFS

硫黄は, 様々な結合状態をとる興味深い元素で, 単体硫黄, 硫化物, 有機硫黄化合物, スルホン化合物, スルホン酸及びスルホン酸塩, 硫酸及び硫酸

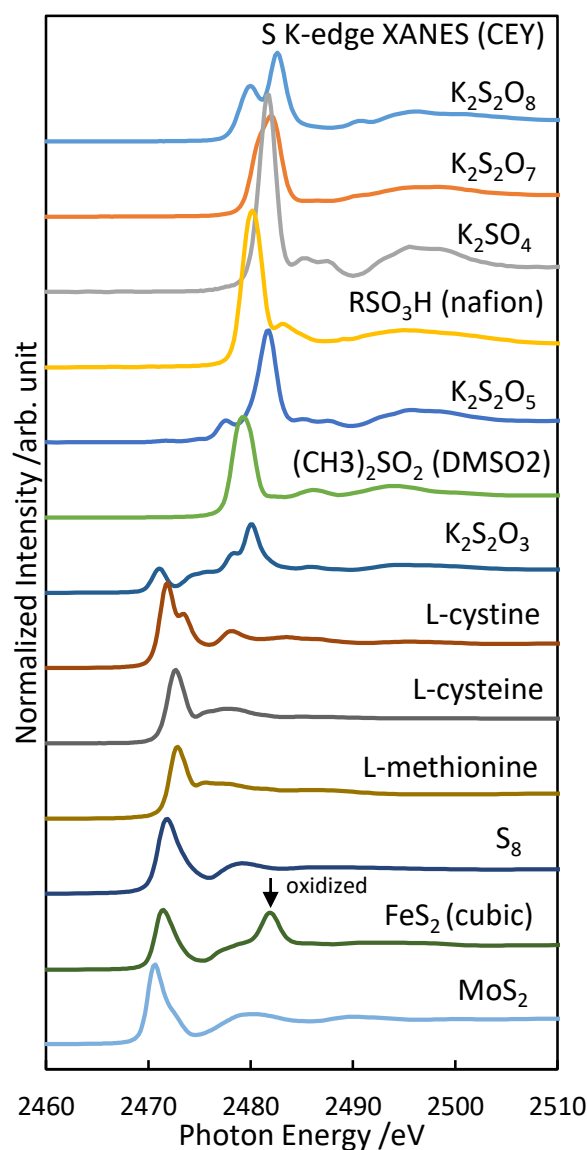


Fig. 9. Sulfur K-edge XANES spectra of various sulfur compounds measured by TEY mode at BL6N1. The spectral intensities are normalized by edge-jump. Note that the peak observed at \sim 2481 eV in the spectra of FeS₂ is probably due to the surface oxidation. (color online)

塩, チオ硫酸及びチオ硫酸塩等, 多種多様な硫黄化合物が存在する. それに応じて, XAFS スペクトルも様々な形状を取る[23-26]. 硫黄は, ゴム, 土壌, 生物物質, 潤滑剤, 二次電池材料など, 様々な物質に含まれる. S K-edge の XAFS 測定はこれらの物質を研究対象とする研究者に活用されている[27-29].

BL6N1 の超高真空 XAFS・光電子分光装置において TEY で測定した各種硫黄化合物の S K-edge XANES (X-ray absorption near edge structure, XAFS の内, 吸収端近傍の構造のこと) スペクトル (強度はエッジジャンプで規格化) を Fig. 9 に示す. 化合物の違いによりスペクトルは実に様々な形状を示す. 各化合物中の硫黄の形式酸化数は, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, K_2SO_4 : +6, RSO_3H : +4, $(\text{CH}_3\text{SO})_2$: +2, S_8 : 0, L-cystine: -1, L-cysteine, methionine, FeS_2 , MoS_2 : -2 と分類できる[30]. Fig. 9 を見ると, 概ね硫黄の形式酸化数が小さくなると吸収端位置が低エネルギー側にシフトする傾向がある. しかし, 例えば分子性の化合物間で比べると, -1 価である L-cystine の方が -2 価である L-cysteine, L-methionine よりも低エネルギー側に吸収端があり, また, 同じ

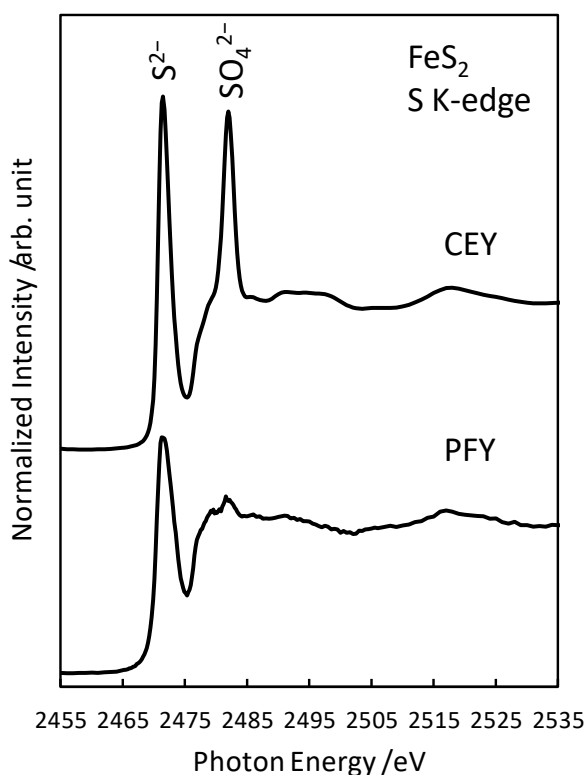


Fig. 10. Sulfur K-edge XANES spectra of iron disulfide (pyrite) measured by CEY (upper) and PFY (lower) modes at BL6N1. The spectral intensities are normalized by edge-jump.

+6 価の化合物 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, K_2SO_4) 間でもスペクトル形状はかなり異なるので, 硫黄の形式酸化数だけではスペクトルの解釈はできない. 内殻電子のイオン化しきい値に対応する吸収端位置については, 形式酸化数よりも硫黄上の正味の電荷で考えるべきである. ピークの位置や強度は X 線吸収過程における始状態 (励起元) の内殻電子軌道と終状態 (励起先) の空電子軌道との間のエネルギー差と遷移モーメントにより決まる. 主にこの 2 つの要因により, S K-edge XANES スペクトルは硫黄原子周りの化学結合状態に特有な形状を示す. このことを利用して未知試料中の S の化学状態の推定することができる.

3.5.2. CEY と PFY による XAFS 同時測定

BL6N1 の大気圧 XAFS 装置では, XAFS 測定において CEY と PFY の 2 つの測定モードによる同時測定ができる. 本節ではその例を 2 つ紹介する.

まず, FeS_2 (黄鉄鉱) の S K-edge XANES の CEY・PFY 同時測定例を Fig. 10 に示す. CEY スペクトルでは 2471.5 eV と 2482.0 eV に S^{2-} と SO_4^{2-} に帰属されるピークが強く観測された. 一方で PFY スペクトルでは S^{2-} ピークは強く観測されたが SO_4^{2-} ピークは観測されたものの強度はかなり弱い. この違いは両者における分析深さの違いによる. 3.3.2 節で述べた通り CEY の分析深さは数十 nm 程度であるのに対し, PFY の分析深さは数 μm - 数十 μm 程度である. よって FeS_2 の表面は酸化されて FeSO_4 になっていて, 内部は FeS_2 の状態が保たれていると思われる. CEY と PFY を同時に測定すると, 表面と試料内部の状態を一度の測定で知ることができる. これにより, 例えば想定していなかった表面酸化が起こっていることが確認できることもある.

次に, Si (100) 基板上に形成した Si 酸化膜の厚みを 0 - 250 nm の間で段階的に変えた試料 (0 nm の試料は自然酸化膜を除去していない Si (100) 基板) の Si K-edge XAFS の CEY・PFY 同時測定の結果の XANES 部分の拡大図を Fig. 11 に示す. Si 基板の CEY スペクトル (Fig. 11(a)) では, 1842.0 eV 付近に Si 基板に特有のダブルピーク (Si ピーク) が見られるが, SiO_2 の膜厚が増えるに従い, Si ピークは弱くなっていく. 一方で, 1848.2 eV 付近に SiO_2 に特有なピーク (SiO_2 ピーク) が現れ, SiO_2 の膜厚増加に伴いピークは強くなっていく. Si ピークの高さの SiO_2 膜厚に対する依存性から分析深さ (ピーク高さが 1/e になる SiO_2 膜厚) を見積ると ~30 nm となっ

た。この値は 3.4.1 節で述べた Kasrai らによる報告 (23.4 nm \pm 0.5 nm) に比べてやや大きい。解析において Si 基板については表面の自然酸化膜を考慮していないことと、SiO₂ の膜厚は狙い値であり膜厚を実測していないので、我々の見積もりにはある程

度の誤差があると思われる。一方で PFY スペクトル (Fig. 11(b)) では、SiO₂ 膜厚が 0 - 120 nm までではほとんど SiO₂ ピークが見えず、250 nm になりようやく SiO₂ ピークが明瞭に観測されるようになる。このことから、この試料系における PFY の分析深さはミクロンオーダーであると推定される。

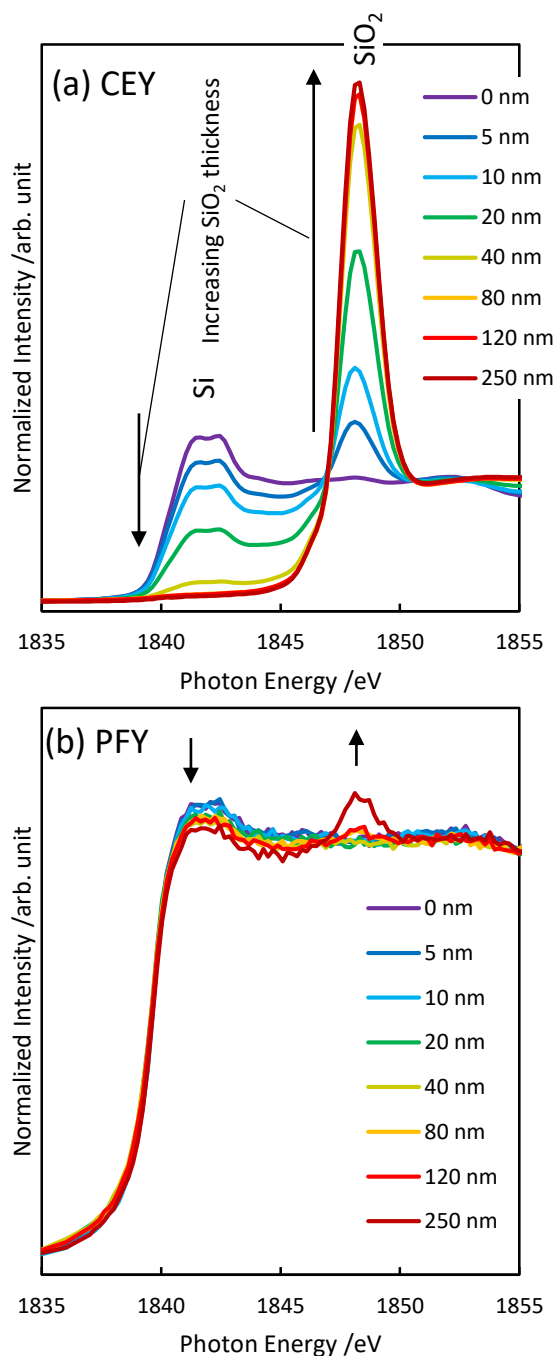


Fig. 11. Silicon K-edge XANES spectra of SiO₂/Si substrate with various SiO₂ thickness (0 (with natural oxide layer), 5, 10, 20, 40, 80, 120, and 250 nm) measured at BL6N1 by (a) CEY and (b) PFY modes. The spectral intensities are normalized by edge-jump. (color online)

3.5.3. 光電子スペクトルの励起エネルギー依存性

BL6N1 ではラボ XPS に比べて高い励起光を使った光電子分光測定が可能である。シンクロトロン光の強みであるエネルギー可変性を利用した分析深さの調整も可能である。ここではその例を紹介する。

BL6N1 で測定した Si (100)基板上に酸化膜を 10 nm 形成した試料の Si 1s 及び Si 2p 光電子分光スペクトルの励起エネルギー依存性を Fig. 12 に示す。本測定では、二結晶分光器の分光結晶には強度を重視して Ge (111)を用いた (エネルギー分解能を重視する場合は分光結晶として Si (111)を用いる)。試料法線から測った励起光の入射角は 55°, 光電子の脱出角は 90° (垂直出射) とし、電子分光器のパスエネルギーは 20 eV, スリットサイズは 7 mm \times 25 mm に設定した。Si 1s については SiO₂ 膜の下の Si 基板からのピーク (Si ピーク) が励起エネルギー 3000 eV からかろうじて見え始めて、4000 eV, 5000 eV と励起エネルギーが高くなると、Si ピーク強度が増加する。一方で Si 2p には励起エネルギーが 2000 eV で Si ピークが既に見えていて、5000 eV になるまで次

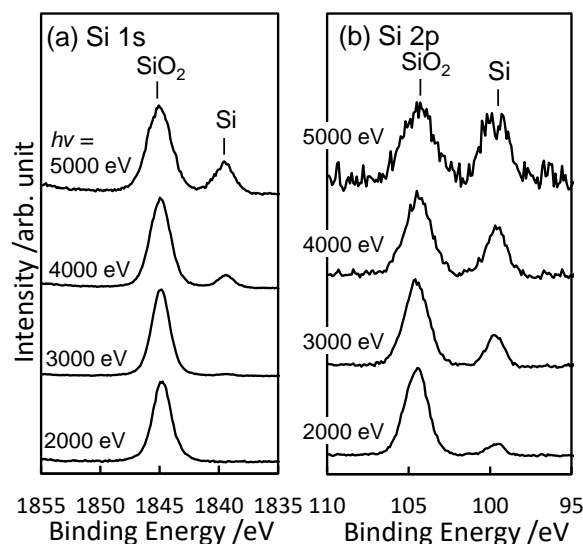


Fig. 12. Silicon 1s and 2p photoelectron spectra of SiO₂ (10 nm) / Si as a function of excitation energy. The spectral intensities are normalized by the peak height of SiO₂.

第にピーク強度が増していく。励起エネルギーを 2000 eV から 5000 eV に変化させると, Si 1s (束縛エネルギー: ~1840 eV) の場合, 光電子の運動エネルギーは 160 eV から 3160 eV まで変化する。それに対応して SiO₂ 中での IMFP (TPP-2M 式による理論値[17]) は各励起エネルギー (2000 eV, 3000 eV, 4000 eV, 5000 eV) に対して, 0.908 nm, 3.26 nm, 5.35 nm, 7.29 nm になる。一方で Si 2p (束縛エネルギー: ~100 eV) の場合, 光電子の運動エネルギーは 1900 eV から 4900 eV に変化し, IMFP は各励起エネルギーに対して, 4.82 nm, 6.80 nm, 8.68 nm, 10.5 nm になる。これらの IMFP の値から 10 nm 厚の SiO₂ 膜を通して試料表面に到達可能な Si の信号の比率を各励起エネルギーに対して計算すると, Si 1s の場合 0.0016%, 4.7%, 15%, 25%, Si 2p の場合 13%, 23%, 32%, 39% となる。これらの数値は, 観測された Si 1s 領域及び Si 2p 領域における Si ピーク強度

の励起エネルギー依存性と良く一致している。この様に, 励起エネルギーや分析する内殻準位を選ぶことにより, 分析深さを調整することができる。

3.5.4. 差分 XAFS 法による化学状態選別 AEY-XAFS 測定

最後に, 化学状態選別 AEY-XAFS 測定について紹介する。通常の XAFS 測定では同一元素で非等価な原子が存在する場合, 非等価な原子の平均情報しか得られないが, 磯村らは, SiC と SiO₂ の Auger 電子ピークが電子分光器で分離できることを利用して, SiC 上に SiO₂ を 3.7 nm 積層した試料について, SiC と SiO₂ の Auger 電子についての AEY-XAFS 測定を別々に行うことで, SiC と SiO₂ の状態を選別した Si K-edge XAFS スペクトルが得られることを報告している [31, 32]。彼らはこれを化学状態選別 AEY-XAFS と呼んでいる。

化学状態選別 AEY-XAFS 測定を SiO₂ (3 nm)/Si について Si K-edge で試みた結果を Fig. 13 に示す。Auger 電子スペクトル (Fig. 13(a)) の 1608.3 eV のピークが酸化被膜の SiO₂ 由来のピーク, 1616.3 eV のピークが Si 基板の Si 由来のピークである。それぞれの Auger ピークを電子分光器で選別し化学状態選別 AEY-XAFS 測定を行った結果を TEY-XAFS の結果と併せて Fig. 13(b) に示した。TEY-XAFS スペクトルでは 1842.0 eV の Si 由来のピークと 1848.2 eV の SiO₂ 由来のピークがどちらも明瞭に見え, Si と SiO₂ のスペクトルが混合した形状を示している。それに対し, 化学状態選別 AEY-XAFS では選択した化学状態由来のスペクトル構造が優勢なスペクトルが得られている。Si の Auger 電子ピークに対する化学状態選別 AEY-XAFS では 1848.2 eV の SiO₂ の成分はほとんど見えず, ほぼ Si の XAFS と同等なスペクトルが得られている。一方で, SiO₂ の Auger 電子ピークに対する化学状態選別 AEY-XAFS では, 1848.2 eV の SiO₂ 由来のピークが強くなり SiO₂ のスペクトルが優勢となっているが, 1842.0 eV の Si 基板由来のピークが少し残っている。この理由は, 1608.3 eV の SiO₂ 由来の Auger 電子ピークに, これより高いエネルギーに位置する 1616.3 eV の Si 由来の Auger 電子ピークのバックグラウンドが多少重畳してくるためであると考えられる。このように, Auger 電子ピークの化学シフトが電子分光器で分離できる程度に生じる試料系であれば, AEY で同じ元素で異なる化学状態にある元素を選別した XAFS 測定ができる。

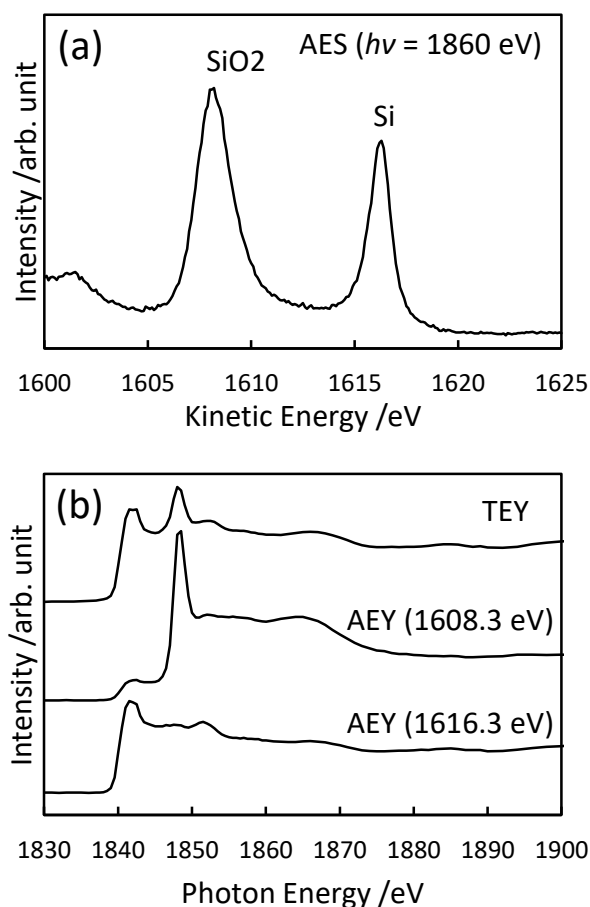


Fig. 13. Chemical-state-selective XAFS measurement on SiO₂ (3 nm)/Si at BL6N1. (a) Silicon KLL Auger electron spectrum. (b) Silicon K-edge XANES spectra measured by TEY and chemical-state-selective AEY modes. The intensity of XAFS spectra are normalized by edge-jump.

実は磯村らのデータも BL6N1 で測定しているが、当時は XAFS 用と光電子分光用のソフトウェアが連動していなかった。そのため、両者の測定タイミングがある程度一致する測定パラメータを設定して両者を同時スタートして、ある程度両者が同期したデータを取得し、同期が不完全なことによる誤差を後のデータ解析の際に補正していた。最近（2019年5月）両者を連動させるソフトウェアを開発し、BL6N1 において AEY-XAFS が正式に可能となった。磯村らの AEY-XAFS に関連する他の文献も紹介しておく [33, 34]。

3.6. 今後の展開

BL6N1 はまだ発展途上の装置である。筆者が現在考えている改造案を本節で説明する。

①超高真空 XAFS 光電子分光装置への SDD の導入

現在 PFY 用の SDD は大気圧 XAFS 装置にしか装備されていない。大半の試料は大気圧 He 雰囲気下の PFY 測定で問題ないが、リチウムイオン電池の電極材料など、特に酸素や水分に敏感な試料もある。そういった試料ではヘリウム置換するだけでは酸素濃度や露点の観点から不十分であるので、超高真空 XAFS 装置にも SDD を導入したいと考えている。

②大気圧 XAFS 装置の試料マニピュレータのモータ駆動化

超高真空 XAFS 光電子分光装置の測定槽のマニピュレータは 2017 年度自動化した。一方で大気圧 XAFS 装置の試料マニピュレータは手動のみである。これを自動化して測定効率を高めたいと考えている。

③Quick-XAFS

BL6N1 では二結晶分光器を動かしては停めてデータを計測するステップスキャン方式で測定を行っているが、昨年導入した二結晶分光器自体は分光器を掃引しながらデータを計測していく Quick-XAFS も可能な仕様になっている。これを近いうちに導入したい。

④in-situ 実験への対応

大気圧 XAFS 装置を使えば様々な in-situ 実験が真空中より容易に実施できることが期待される。これまでユーザー持ち込み装置による in-situ の例が数例あったが、これから in-situ 実験の利用拡大を目指したいと考えている。最近ガス導入実験用の試料セル (Fig. 14) を開発した。これを契機に in-situ 実験の利用数を増やしていきたい。

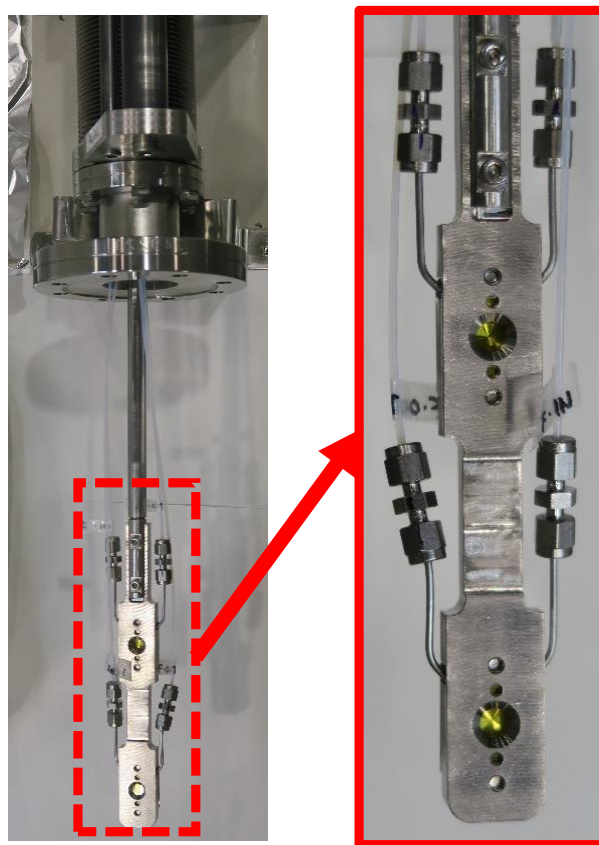


Fig. 14. Sample holder for gas introducing in-situ XAFS measurements recently developed at BL6N1. (color online)

⑤集光

BL6N1 のビームサイズは集光モードでも 1 mm (ver.)×2.5 mm (hor.)とやや大きい。このことは、数 mm 角程度のサイズの試料で平均情報を知りたい場合や試料帯電の影響がある場合には、むしろ有利に働くが、試料サイズが小さくなると、試料から光が逸脱してしまうため都合が悪い。後置鏡を導入することでもっと小さいビームサイズが実現できる。また前置鏡を二結晶分光器に対するコリメーティングに用いることができるようになりエネルギー分解能的にも有利である。ただし、従来通りのビームサイズも引き続き利用できるような改造が必要であると考えている。

以上、現在 BL6N1 担当者として筆者が考えている改造案について説明した。Quick-XAFS 以外はそれなりの予算措置が必要な案件であるので、すべてを実現するのは時間を要するが、計画的に上記改造を実施していきたいと考えている。

4. まとめ

AichiSR で筆者が担当する BL6N1 ビームラインを紹介した. 本解説記事が BL6N1 のご利用を検討される際の一助となれば幸いである.

5. 謝辞

新二結晶分光器導入にあたり神津精機(株)様, 特に福本祐史様には多大なるご協力を頂きました. また, 分光器導入に伴う諸問題について相談に乗って頂いた AichiSR と名古屋大学シンクロtron光センターのスタッフの方々, 及び初期の BL6N1 立ち上げに関わられた参考文献[8]の著者の方々, 特にその中心であった, 八木伸也教授, 小川智史博士(以上, 名古屋大学)及び野本豊和博士(科学技術交流財団)に感謝申し上げます.

6. 参考文献

- [1] 軟 X 線と硬 X 線の間に明確な境界はないが, 一般に大気中での実験が困難になる境目である 4 keV 前後と考えると差し支えないと思う.
- [2] 硬 X 線や軟 X 線に明確な定義がないのと同様に, テンダーX 線領域についても明確な定義はない. 文献により, 1-5 keV[35], 2-5 keV[36], 2-7 keV[37], 1.5-2.5 keV[38]等, 定義にかなり幅がある.
- [3] The Center for X-ray Optics (Lawrence Berkeley National Laboratory) のウェブサイト (http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html) で計算した透過率を元に作成.
- [4] M. D. Roper, G. van der Laan, J. V. Flaherty, and H. A. Padmore, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1482 (1992).
- [5] 赤井俊雄, *Photon Factory News* **20**, 32 (2003).
- [6] 八木伸也, *放射光* **18**, 316 (2005).
- [7] 野本豊和, 八木伸也, 竹田美和, *化学工学* **79**, 598 (2015).
- [8] 野本豊和, 八木伸也, 小川智史, 塚田千恵, 田淵雅夫, 朝倉博行, 渡邊信久, 桜井郁也, 真野篤志, 中村永研, 岡本渉, 野内三夫, 竹田美和, 馬場嘉信「中部 SR 施設, 軟 X 線 XAFS ビームライン BL6N1 の現状と測定例の紹介」第 26 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 12P018 (ポスター発表)
- [9] 高嶋圭史, 保坂将人, 山本尚人, 高見清, 高野琢, 真野篤志, 森本浩行, 加藤政博, 堀洋一郎, 佐々木茂樹, 江田茂, *Proceedings of the 10th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of*

Japan (August 3-5, 2013, Nagoya, Japan) p. 5.

- [10] 保坂将人, 高嶋圭史, 渡辺義夫, 竹田美和, *加速器* **13**, 1 (2016).
- [11] 竹田美和, *放射線化学*, **97**, 35 (2014).
- [12] 視射角 9.5 mrad の Ni コートシリコンミラーに対する全反射臨界エネルギー(光が全反射しなくなるエネルギー)は約 6.2 keV.
- [13] J. A. Golovchenko, R. A. Levesque, and P. L. Cowan, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 509 (1981).
- [14] T. Murata, T. Matsukawa, S. Naoé, T. Horigome, O. Matsudo, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1309 (1992).
- [15] エネルギー分解能的には, 前置鏡で平行光を作り, 二結晶分光器に入射し, 後置鏡で集光する光学系が望ましい. BL6N1 では前置鏡と二結晶分光器のみの光学系となっているが, この光学系では二結晶分光器に入射する白色光が, 平行光ではなく前置鏡から測定位置に向かう集光光となるため, エネルギー分解能的には不利な条件となっている. この光学系を採用した理由としては, ミラーの数が少なく反射の回数が少ない方がフォトンフラックス的には有利であることと, 光学系が単純なのでビームライン調整が容易であることに加えて, ビームライン建設時の予算上の制約があったと聞いている.
- [16] 阿部仁, 稲田康弘, 仁谷浩明, 丹羽尉博, 北島義典, *XAFS の基礎と応用*, 日本 XAFS 研究会編, 4.3 節, pp. 143-166, 講談社 (2017).
- [17] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1994). QUASES-IMFP-TPP2M Ver. 3.0.
- [18] B. H. Frazer, B. Gilbert, B. R. Sonderegger, G. de Stasio, *Surf. Sci.* **537**, 161 (2003).
- [19] M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell, and K. H. Tan, *Appl. Surf. Sci.* **99**, 303 (1996).
- [20] 本 X 線源はチラーの故障のため現在 (2019 年 6 月) 使用できない.
- [21] 現在,世界的にヘリウム供給不足の状態にあり, AichiSR でも最近ヘリウムの入手が難しくなっている. 本原稿執筆時点 (2019 年度前期) では, 半月程度の納期でヘリウムガスが納品されており大気圧 XAFS 実験に支障をきたす程の切迫した状況ではないが, 今後これ以上に供給が逼迫すれば, ヘリウム回収装置等の導入を検討する必要が生じるかもしれない.

- [22] 渡辺巖, ふんせき, 2005年2月号, p. 67.
- [23] M. Shirai and K. Sugawara, *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. for Resources* **7**, 320 (1999).
- [24] R. Alonso Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, L. G. M. Pettersson, and P. Glatzel, *Anal. Chem.* **81**, 6516 (2009).
- [25] G. S. Henderson, F. M. F. de Groot, B. J. A. Moulton, *Rev. Mineral. Geochem.* **78**, 75 (2014).
- [26] R. Chauvistré, J. Hormes, E. Hartmann, N. Etzenbach, R. Hosch, and J. Hahn, *Chem. Phys.* **223**, 293 (1997).
- [27] H. Modrow, J. Hormes, F. Visel, and R. Zimmer, *Rubber Chem. Tech.* **74**, 281 (2001).
- [28] Y. Hashimoto and N. Yamaguchi, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **77**, 1189 (2013).
- [29] K. Takemoto, D. Bamba, M. Ogawa, and T. Ohta, *J. Water Envir. Tech.* **14**, 82 (2016).
- [30] $K_2S_2O_5$ と $K_2S_2O_3$ 中に存在する 2 個の非等価な硫黄原子に対する形式酸化数の定義は難しい。 $K_2S_2O_3$ については, [39]に詳しく解説されている。
- [31] N. Isomura, T. Murai, H. Oji, T. Nomoto, Y. Watanabe, and Y. Kimoto, *Appl. Phys. Express* **9**, 101301 (2016).
- [32] N. Isomura, T. Murai, H. Oji, T. Nomoto, Y. Watanabe, and Y. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 081301 (2017).
- [33] N. Isomura, M. Kamada, T. Nonaka, E. Nakamura, T. Takano, H. Sugiyama, and Y. Kimoto, *J. Synchrotron Rad.* **23**, 281 (2016).
- [34] N. Isomura, Y. -T. Cui, T. Murai, H. Oji, and Y. Kimoto, *J. Appl. Phys.* **122**, 025307 (2017).
- [35] P. Northrop, A. Leri, and R. Tappero, *Protein Pept. Lett.* **23**, 300 (2016).
- [36] M. Petric and Matjaž Kavčič, *J. Anal. At. Spectrom.* **31**, 450 (2016).
- [37] S. Axnanda, E. J. Crumlin, B. Mao, S. Rani, R. Chang, P. G. Karlsson, M. O. M. Edwards, M. Lundqvist, R. Moberg, P. Ross, Z. Hussain, and Z. Liu, *Sci. Rep.* **5**, 9788 (2015).
- [38] F. Senf, F. Bijkerk, F. Eggenstein, G. Gwalt, Q. Huang, R. Kruijs, O. Kutz, S. Lemke, E. Louis, M. Mertin, I. Packe, I. Rudolph, F. Schäfers, F. Siewert, A. Sokolov, J. M. Sturm, Ch. Waberski, Z. Wang, J. Wolf, T. Zeschke, and A. Erko., *Opt. Express* **24**, 13220 (2016).
- [39] P. Karen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4716 (2015).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 木下豊彦 (JASRI)

本稿は, あいちシンクロトロン光センターのテンダーX線ビームラインの現状を紹介した記事で, 利用者にとって有益な情報を含んでおり, ビームライン独自の開発要素なども含んでいるため, 是非出版していただきたいと考えます. しかし, 以下の点をご検討いただくと, より情報が豊かになると思われます.

[著者]

本記事が出版に値するとのコメントに感謝いたします. また多数の有益なコメントを頂きありがとうございました. 各コメントに対する返答及び修正内容について以下に記載しました.

[査読者 1-1]

1章で紹介している共同利用施設として UVSOR BL2A も併せて掲載しておいたほうが良いように思います.

[著者]

追加いたしました.

[査読者 1-2]

昨今の He 供給事情が逼迫している状況の中でも, 今後も安定的に大気圧 XAFS は可能でしょうか.

[著者]

おっしゃる通り, 最近ヘリウムガスの入手が難しくなっています. 現状では納期に多少時間はかかるものの入手はできている状態であるので, 今のところヘリウム回収装置導入の計画はありませんが, 今後さらに供給が逼迫するようなことがあれば回収装置導入等の対策を行う必要が生じるかもしれません. 修正原稿には, BL6N1 におけるヘリウム供給についての現状を説明した脚注を加えました. (修正原稿脚注[21])

[査読者 1-3]

光電子分光の高エネルギー分解モードに関して, 光電子分光のレンズモード (電子の集光条件) によっては, スポットサイズが分解能に影響することもあり得るのではないのでしょうか. 本来であれば, 将来の計画にも書かれているようですが, 前置鏡で平

行光を作って分光器に入射し, 分光光を再度集光する方式が望ましいのではないのでしょうか.

[著者]

前半のコメント (電子分光器のレンズモードとスポットサイズがエネルギー分解能に及ぼす影響) については, 著者の知識不足で返答ができませんが, レンズモードとスポットサイズが信号強度に及ぼす影響はあると思います. 当電子分光器で利用可能なレンズモードは Large area, Medium area, Small area の3種類があり, 現在 Large area を既定の設定としています. 装置のマニュアルによりますと, Large area, Medium area, Small area の順にスポットサイズが 5 mm, 2 mm, 0.1 mm, 取り込み角が $\pm 6^\circ$, $\pm 8^\circ$, $\pm 15^\circ$ になります. よって X線ビームをより集光できれば, 取り込み角が大きいレンズモードが利用可能になるので, 信号強度的に有利になると思われます. 後半のコメント (前置鏡で平行光を作って分光器に入射し, 分光光を再度集光する方式が望ましい) についてはおっしゃる通りです. BL6N1 の光学系についての補足説明を脚注に追加しました. (修正原稿, 脚注[15])

[査読者 1-4]

3.3章における「変動」の意味について時間的な変動なのか, あるいは, 波長スキャンに伴う変動なのかを明確にしてください. なお, 図4はブラッグ角だけでなく光エネルギーの値も書いておくと分かりやすいと思います.

[著者]

下記のように修正いたしました.

【修正前】「…ビームライン末端に設置される実験装置でのビーム位置の変動…」

【修正後】「…ビームライン末端に設置される実験装置における, エネルギー掃引に伴うビーム位置の変動…」

また, Fig. 4 のグラフに光エネルギーの軸を追加し, それに応じて Figure caption も変更しました.

[査読者 1-5]

3.4.1 において, テンダー領域の光電子分光が可能な BL としては SPring-8 BL15XU があると思います.

[著者]

修正原稿に SPring-8 BL15XU を追加しました。

[査読者 1-6]

3 keV 利用をすすめています、分解能は如何ほどでしょうか。3 keV 利用のメリットは、ややバルク敏感なことだけでしょうか。

[著者]

BL6N1 の光電子分光の特徴についての記述をいくつか追加し、メリットを強調いたしました。3 keV におけるエネルギー分解能と分析深さについての情報を修正原稿に追加しました。

[査読者 1-7]

SDD がある程度のエネルギー分解能を持っていることを記述してください。

[著者]

SDD のエネルギー分解能についての説明を追加しました。

[査読者 1-8]

UHV の XAFS と比較した大気圧 XAFS のメリットとして、蛍光でも CEY でも、絶縁体の測定ができるという点があるのではないのでしょうか。

[著者]

ご指摘通り、PFY では試料帯電の影響がありませんし、CEY でも試料帯電が起きにくい傾向があります。ただし、PFY は真空中でも原理的には測定可能であり、近い将来 UHV チェンバーに SDD を取り付ける予定があるので、大気圧下 XAFS でのメリットを説明している当該段落に付け加える必要はないと考えております。CEY では試料帯電しにくい点については修正原稿の本文に説明を追加しました。

査読者 2. 下村勝 (静岡大学)

[著者]

原稿をつぶさに見て頂き、表現の不一致、明らかな誤り、文章の稚拙な点などをご指摘頂き感謝いたします。各コメントに対する返答と修正内容について、下記に記載しましたのでご確認下さい。

[査読者 2-1]

「非弾性散乱自由行程」(inelastic mean free path; IMFP)と記載されていますが、「非弾性平均自由行程」の方が正確な日本語訳ではないでしょうか。

[著者]

修正原稿において「非弾性平均自由行程」に改めました。

[査読者 2-2]

「いわゆる「自己吸収」あるいは「厚さ効果」と呼ばれる現象」については、参考文献が必要だと思います。

[著者]

下記文献を参考文献として引用させて頂きました。

[16] 阿部仁, 稲田康弘, 仁谷浩明, 丹羽尉博, 北島義典, *XAFS の基礎と応用*, 日本 XAFS 研究会編, 4.3 節, pp.143-166, 講談社 (2017).

[査読者 2-3]

Fig. 11 において、凡例があったほうが良いのではないのでしょうか。キャプションに記載されている厚みの数値の総数と読み取ることができるスペクトルの数が一致しません。もっと少ないスペクトル数でも良いように思われます。

[著者]

ご提案の通り、グラフに凡例を加え、スペクトルの本数を減らし、それに応じて Figure caption も修正しました。