

## あいち SR の広角・小角 X 線散乱実験ビームライン BL8S3 の紹介

公益財団法人科学技術交流財団あいちシンクロtron光センター

杉山信之

(現在の所属 あいち産業科学技術総合センター)

### 要旨

あいちシンクロtron光センター(あいち SR)の BL8S3 は、広角・小角X線散乱実験を行うことができるビームラインである。試料からの散乱X線を画像で取得・解析することで、試料に含まれる構造の大きさ、形状等の平均情報が得られる。BL8S3 では、およそ 100 nm までの大きさの構造を調べることができる。検出器として大面積の R-AXIS IV++と時分割測定も可能な PILATUS 100K を備え、用途に応じて切り替えて使用できる。得られる画像は逐次一次元化され、その場で測定の良いが判定できる。試料まで対応可能なサンプルチェンジャーを基本とし、加熱測定、溶液測定、斜入射反射測定等、特殊な試料・測定法にも対応可能である。

### 1. 広角・小角 X 線散乱

広角・小角X線散乱とは、試料に X 線を入射し、試料後方に散乱される X 線を何らかの検出器で測定し、試料中の構造情報を得る手法である(図1)。粒子の大きさ、粒子形状、粒子表面形状、結晶構造等の情報を得ることができる。電子顕微鏡と違い、ピンポイントデータではなく、ビームが当たる部分全体の平均情報が得られる。X線として硬 X 線を選べば試料を大気中に置くことができ、フィルムや固体状のみならず、液体試料も測定可能で、さらに加熱することで変化していく様子を測定することも可能である。

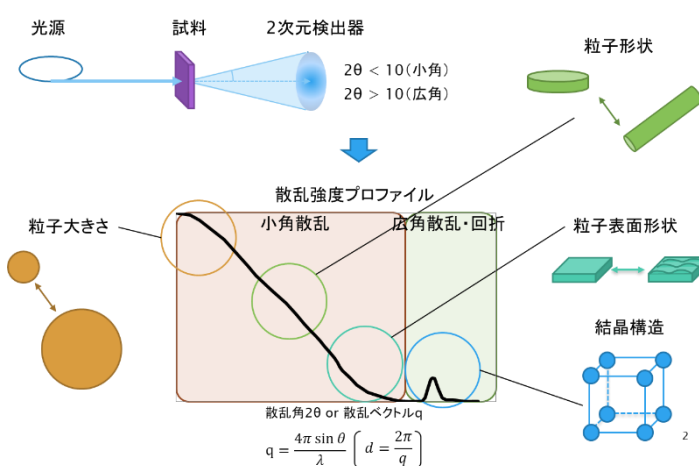


図1 広角・小角 X 線散乱の概要

### 2. BL8S3 について

BL8S3 はあいち SR 建設当初から存在する共用ビームラインのうちの1本である。蓄積リングに配置された超伝導電磁石から出射される硬X線を使用する。光源から約 10m の位置にある一結晶分光器により波長を選択するとともに、ビームを曲げて実験ハッチを設置する場所を確保している(図2)。また、一結晶分光器は非対称 Ge 結晶(非対称角  $10.5^\circ$ )

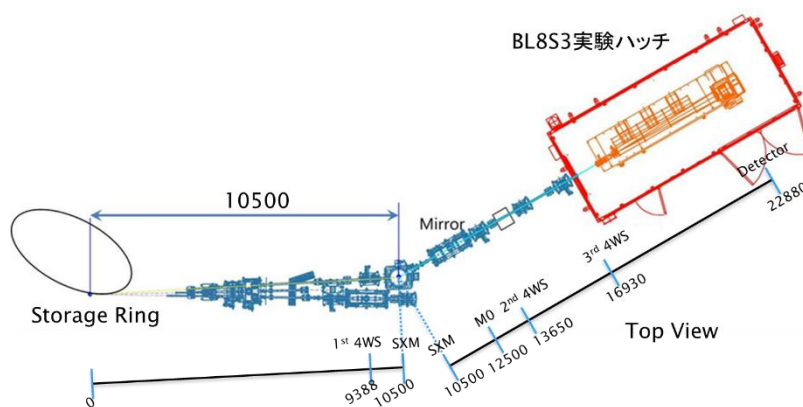


図2 あいち SR BL8S3 の上面図

を採用しており、さらにそれを適切にベントすることで、ビームの横方向の幅圧縮・集光を行っている。分光器内部には Ge 結晶が 2 枚入っており、それらを切り替えることで取り出すエネルギーを切り替えている。現在取り出す

ことができるのは 8.2 keV (波長 1.5 Å) 及び 13.5 keV (波長 0.92 Å) となっている。

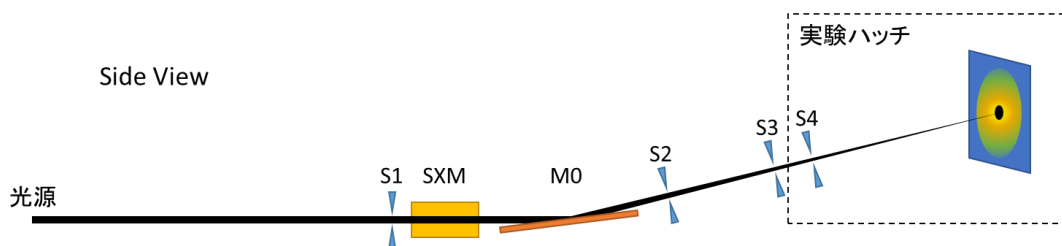


図3 あいち SR BL8S3 の側面図

分光器から取り出されたX線は、ベントされた平面ミラーにより上方にはね上げられ、およそ検出器位置で集光するようになっている(図3)。なお、ミラーは Rh コートされた Si 結晶で入射角 4.5 mrad であるため、計算上のカットオフエネルギーは 15 keV となっている。

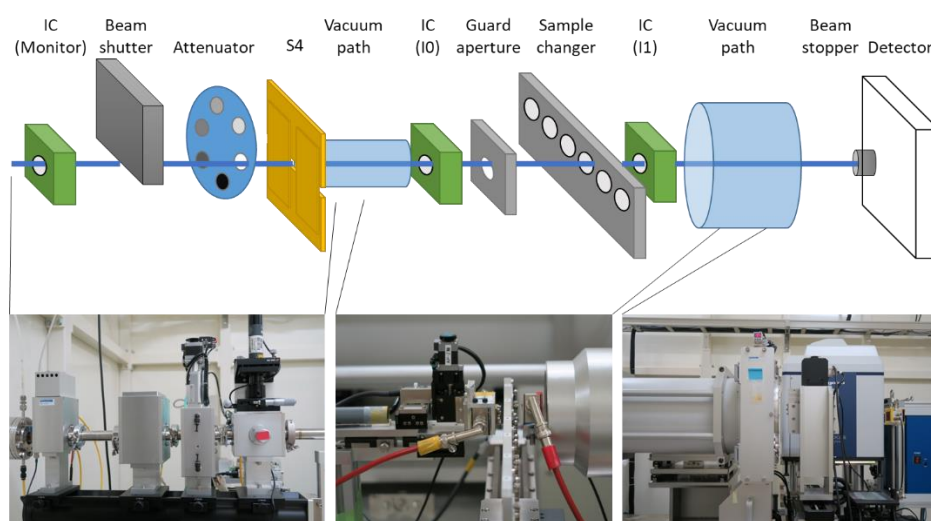


図4 BL8S3 の実験ハッチ内の主な機器

実験ハッチ内は標準的な小角散乱ビームラインと同じく、ビームシャッター、アテネータ、スリット、イオンチャンバー、ビームストッパーなどが並び、試料回り以外は原則として真空パスとなっている(図4)。試料は 6 連のサンプルチェンジャーを基本としているが、試料回りの空間に比較的余裕があるため、持ち込みの試験機であってもあ

る程度の大きさであれば対応できるようになっている。真空パスは測定に用いるカメラ長により長さを変えられるようになっており、検出器位置固定、試料位置を変化させることでカメラ長を変更している。

ビームサイズは、カメラ長によって異なるものの試料位置でおおよそ横 1 mm、縦 0.5 mm となっている。また、ビームストッパーは  $\phi 6$  mm の円形のものを使用している。

検出器は R-AXIS IV++, PILATUS 100K、Flatpanel を用意している(図5)。R-AXIS IV++はイメージングプレートを利用しており、大面積で広い q レンジの測定が可能であるが、露光ごとに読み取り及び消去の時間が必要で、静的な測定向きである。PILATUS 100Kは受光面積が狭いものの露光後すぐにデータが得られるため、時分割測定に適している。Flatpanelは広角・小角同時測定をする際の広角側検出器となっている。



図5 BL8S3 で利用できる 2 次元検出器 (左から R-AXIS IV++, PILATUS 100K、Flatpanel)

各測定波長及びカメラ長におけるqレンジの一覧を図6に示す。上が 8.2 keV (波長 1.5 Å)、下が 13.5 keV (波長 0.92 Å) を示す。各カメラ長において、長い線が R-AXIS IV++ の測定範囲、短い線が PILATUS 100K を 1 台用いた場合の測定範囲となっている。また、写真は各カメラ長における装置の様子を撮影したものである。

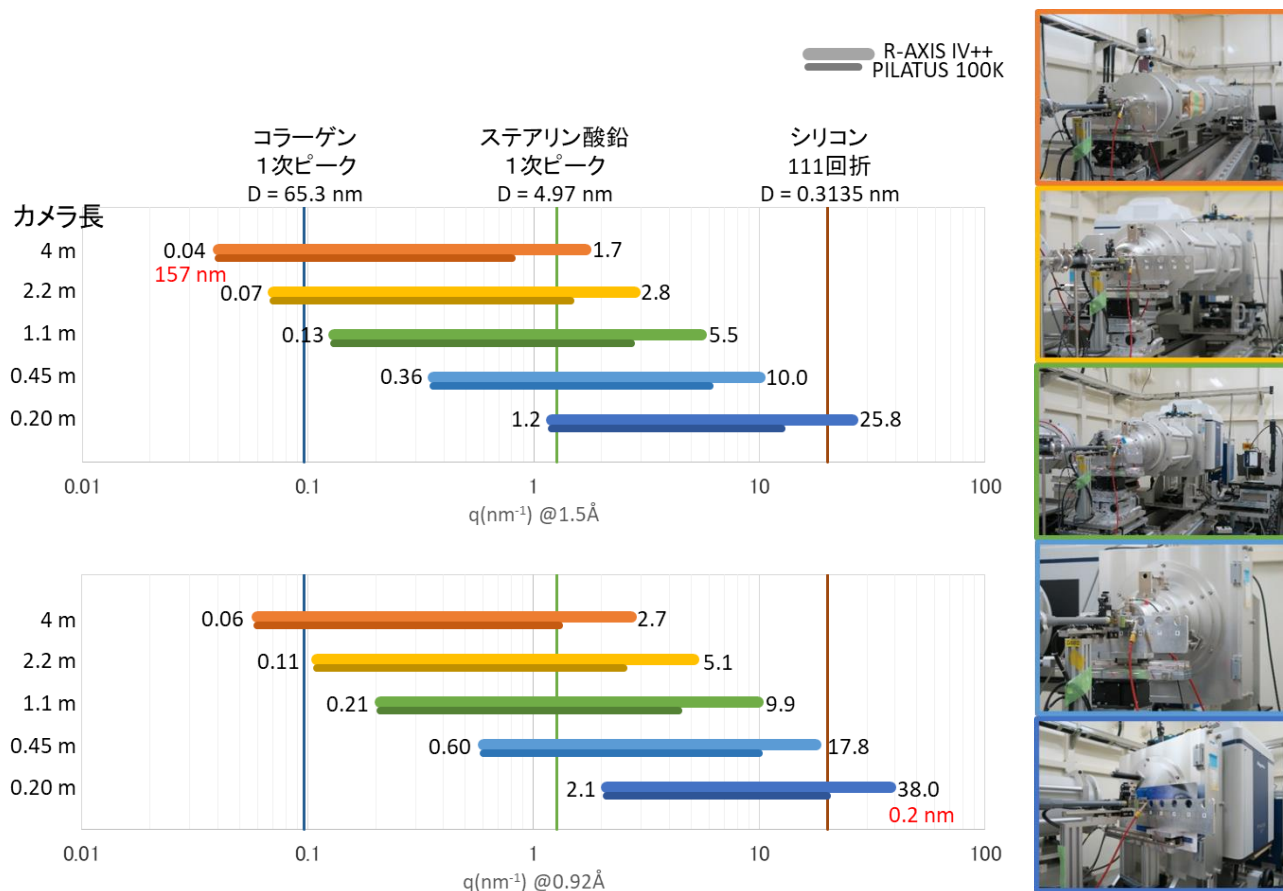


図6 測定波長及びカメラ長におけるqレンジの一覧

なお、PILATUS 100K は 2 台装備されており、それらを同時に用いることで R-AXIS と同等の q レンジの測定も可能となっている(図7)。

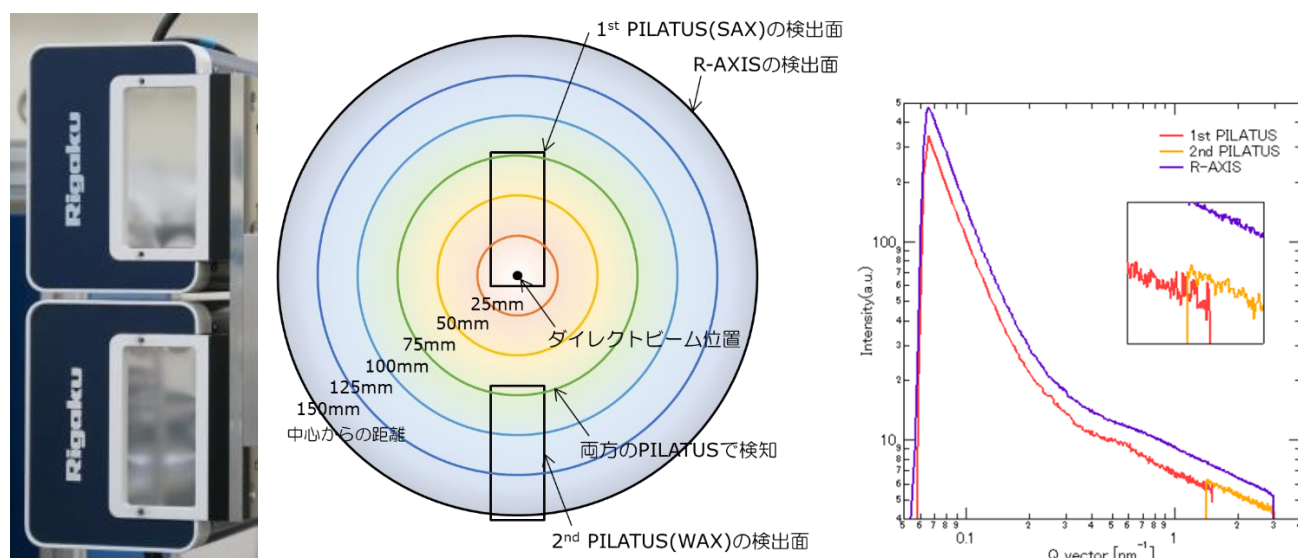


図7 Dual PILATUS の配置 (左) R-AXIS の検出面と PILATUS2 台の検出面の関係図 (中) カメラ長 2 m 波長 1.5 Å での測定例



測定プログラムは、R-AXIS 用と PILATUS 用でそれぞれ整備されており、おののお、サンプルチェンジャーへの対応、試料位置調整後の露光、シャッターの自動制御、X線強度や透過率の同時測定、マッピング機能などを有している。また、測定後にすぐに結果についての議論ができるよう、測定画像のコピー、一次元プロファイルの作成、画像及びグラフの表示までを逐次行うソフトウェアも用意されている(図8)。

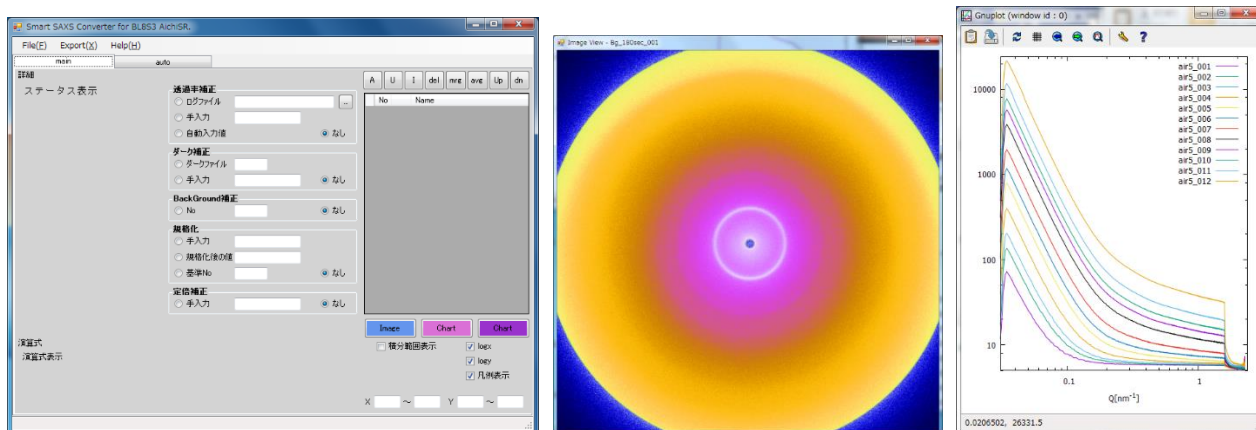


図8 自動一次元化・表示ソフトウェア(左:コントローラ、中:測定画像、右:一次元プロファイル)

単純な透過法以外の特殊な測定モードも用意している。薄膜試料にX線をすれすれに入射し、薄膜表面からの小角散乱を測定する GISAXS と呼ばれる測定法、Flatpanel と PILATUS を同時に用いることで広角散乱と小角散乱を同時に測定できる広角・小角同時測定、加熱冷却ステージを用いた測定なども対応可能である(図9)。

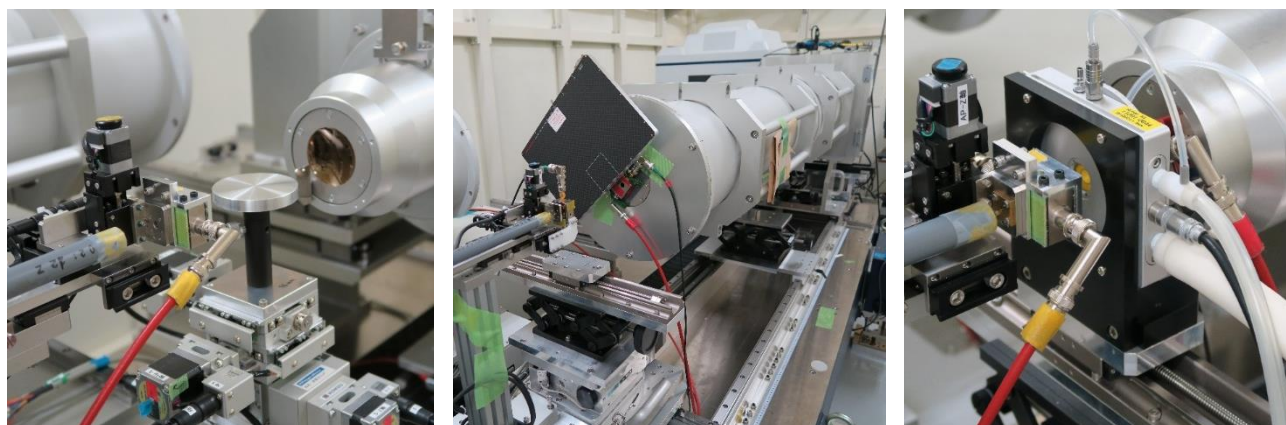


図9 特殊な測定モード(左:GISAXS 中:広角・小角同時測定 右:加熱測定)

### 3. 測定条件の決定法

BL8S3 では、測定試料、測定の目的に応じて、様々な散乱実験を行うことができる。実験の条件を決定するうえで考慮すべき点をあげる。

#### ①推定される構造の大きさはどの程度か

知りたい構造情報のおおまかなサイズでよい。カメラ長を決定する際に使用する。BL8S3 では結晶構造のオンゲストローム程度の大きさから 100 nm 程度まで対応している。これより大きい構造についての情報は、他施設等での超小角散乱実験が必要となる。

#### ②試料の X 線透過率はどの程度か

試料の組成と厚みがわかれば、X 線の透過率はおおよそ算出することができる。測定波長を決定する際に使用する。透過率の目標は約 0.3 であり、波長、厚み等を調整し、透過率が 0.1~0.5 程度になるようにする。

### ③試料の状態は固体か液体か

固体ならば BL8S3 で用意されている固体用の板に貼り付けるか、スライドマウントに挟む。液体ならば、溶液セルあるいはガラスキャピラリーを検討する。溶液セルは材質及び光路長が一定であるため、試料溶液が希薄である場合でもデータが得られる利点がある一方、液の入れ替えのための時間が必要となる。ガラスキャピラリーはあらかじめ充填しておけばすぐに測定できるものの、光路長の制御ができないため、試料からの散乱が弱い場合には不向きとなる。BL8S3 では、ガラスキャピラリーは石英ガラス製  $\phi 2 \text{ mm}$  を推奨している。

### ④動的な変化を観察するのか、あるいは静的な状態を観察するのか

検出器を選択する際に使用する。室温で長時間安定な試料を測定する場合は R-AXIS でよいが、状態変化を検出する場合は PILATUS での測定が必要となる。なお、R-AXIS はダーク等の処理が必要で、弱い信号の場合、うまくバックグラウンドを引くことができない場合があるため、特に希薄溶液を測定する場合は PILATUS での測定を推奨している。

### ⑤加熱や冷却が必要か

加熱・冷却が必要な場合、加熱冷却ステージを用いることを検討する。試料が固体で、温度  $-100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  の範囲であれば、BL8S3 で用意された加熱冷却ステージを使用できる。もちろん、自分で加熱ステージ等を用意してもよいが、持ち込み機器は測定に向かない場合もありうるので事前に相談が必要である。

### ⑥ターゲットとなる構造体の量や大きさ等を変えた試料が用意できるか

必須ではないものの、ターゲットとなる構造体の量や大きさ等を変えた試料は用意しておくといよい。これらの変化がプロファイルのどこに影響を与えるかを検討することで、構造モデルの推定が容易となる。

### ⑦電子顕微鏡写真など、構造モデルの指針となる情報は得られているか

これも必須ではないものの、モデルを立ててフィッティングを行う場合に非常に参考となる情報であるため、一連の試料のうち1つでもかまわないので用意しておくといよい。

### ⑧透過で測定するのか、それとも薄膜の表面の測定か

薄膜表面の散乱がほしいのであれば、GISAXS を検討する必要がある。ただし、解析が数段難解になるため、透過で測定可能ならば透過測定を推奨する。

## 4. 測定例及び解析

BL8S3 で得られたデータのうち、いくつかの例を挙げる。

### 4-1. 金ナノ粒子

Sigma-Aldrich 製の金ナノ粒子 (直径  $30 \text{ nm}$ :CV10%) を測定した。試料は光路長  $3 \text{ mm}$  の溶液セル (窓材に  $0.02 \text{ mm}$  人工マイカ使用) に入れて、カメラ長  $4 \text{ m}$ 、エネルギー  $13.5 \text{ keV}$  (波長  $0.92 \text{ \AA}$ ) の条件で 5 分間測定した。一般的な方法でバックグラウンドを引き<sup>2)</sup>、絶対強度換算したデータ<sup>3)</sup>及び球状物質の希薄溶液としてフィッティングを行った結果を図10に示す。オレンジが絶対強度換算後のデータ、赤がモデルフィッティングの結果になる。結果は、その半径が  $15.38 \text{ nm}$ 、半値全幅が  $5 \text{ nm}$ 、濃度  $1.32 \times 10^{-6}$  と得られた。これはメーカーが公開している試料の情報をよく再現している。

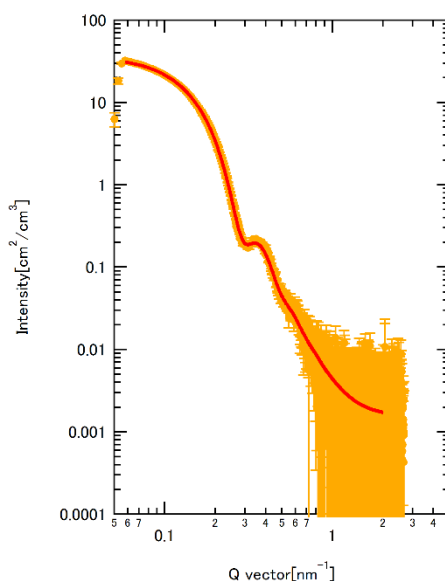


図10 金ナノ粒子の測定結果

#### 4-2. 輪ゴムの配向

高分子は延伸により結晶化及び配向する現象が知られている。そこで輪ゴムの延伸前後の状態を广角散乱で比較した。結果を図11に示す。なお、延伸の方向は画像の縦方向であり、測定条件はカメラ長45 cm、エネルギー13.5 keV(波長0.92 Å)である。延伸前は無配向状態を示す均等なデバイリングが観察されているが、延伸後には配向状態を示す濃淡がみられる。加熱や状態変化など、同一物質の時間変化を計測することで、物理的な変化と内部構造の変化を関連させて理解することができる。

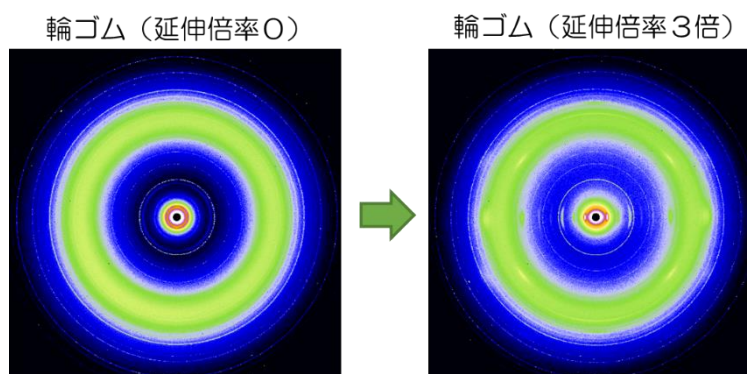


図11 輪ゴムの延伸前後の散乱画像

#### 5. 参考文献

- 1) X-Ray Interactions With Matter ([http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/))
- 2) Brian Richard Pauw “Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction” *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 383201 (24pp)
- 3) Andrew J. Allen et al. · NIST SRM 3600: intensity calibration standard for SAXS *J. Appl. Cryst.* (2017). **50**, 462–474