



平成30年10月1日 第1回シンクロトロン光産業利用セミナー

立命館大学SRセンター 軟X線分光ビームラインの現状

立命館大学SRセンター

太田 俊明

お話すること

- 軟X線XAFSで何が分かるか？
- 軟X線ビームラインの S & B.
- 軟X線ビームラインの高度化
- 立命館大学SRセンター—運営方針

SR Center ビームライン配置図 (2006年頃)

BL-1
Diffraction

BL-2 (小島)
Soft X-ray

BL-3 XFS(小堤)

BL-4 XAFS(小堤)

BL-5 LIGA(杉山)

BL-6 LIGA(杉山)

BL-7 PES(難波)

BL-15 LIGA
(杉山)

BL-14 LIGA
(杉山)

BL-8 SORIS
(城戸、難波)

BL-12 SX-microscopy
(難波)

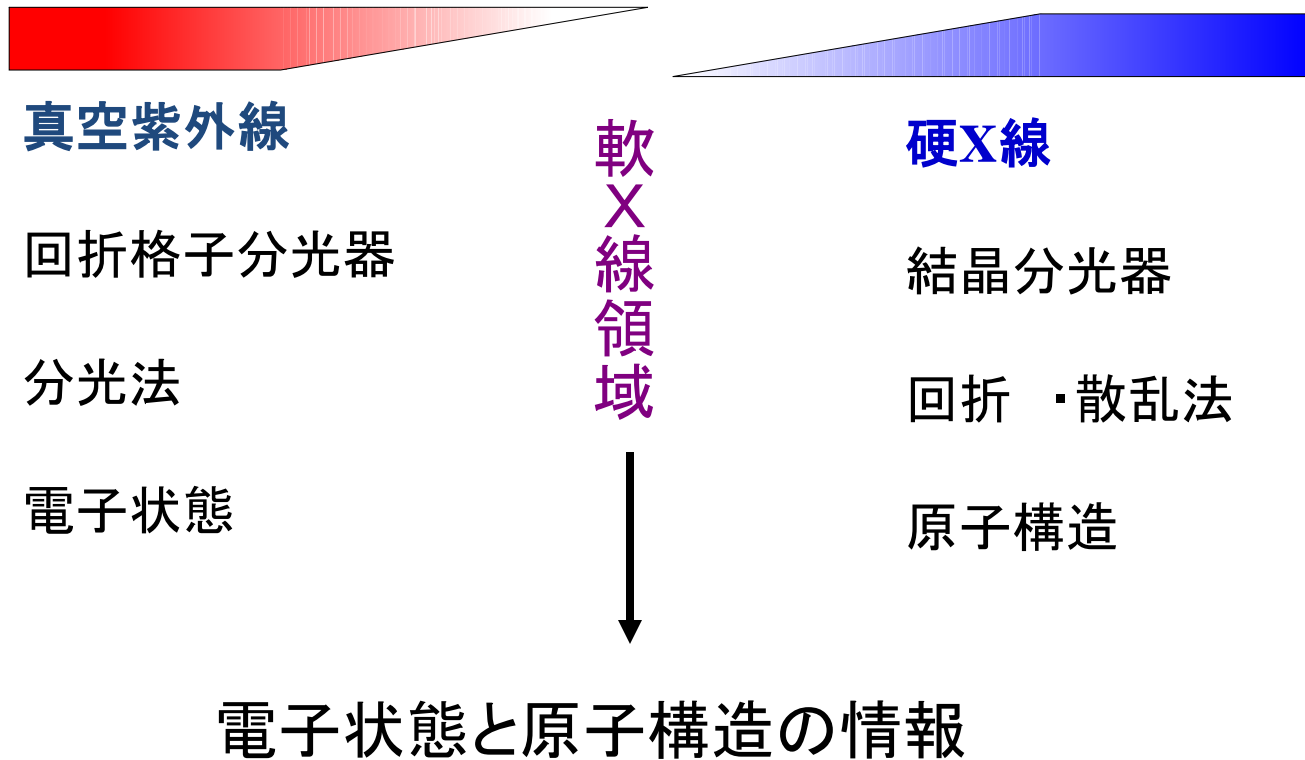
反射率
(島津・原研)

BL-10 SX-XAFS

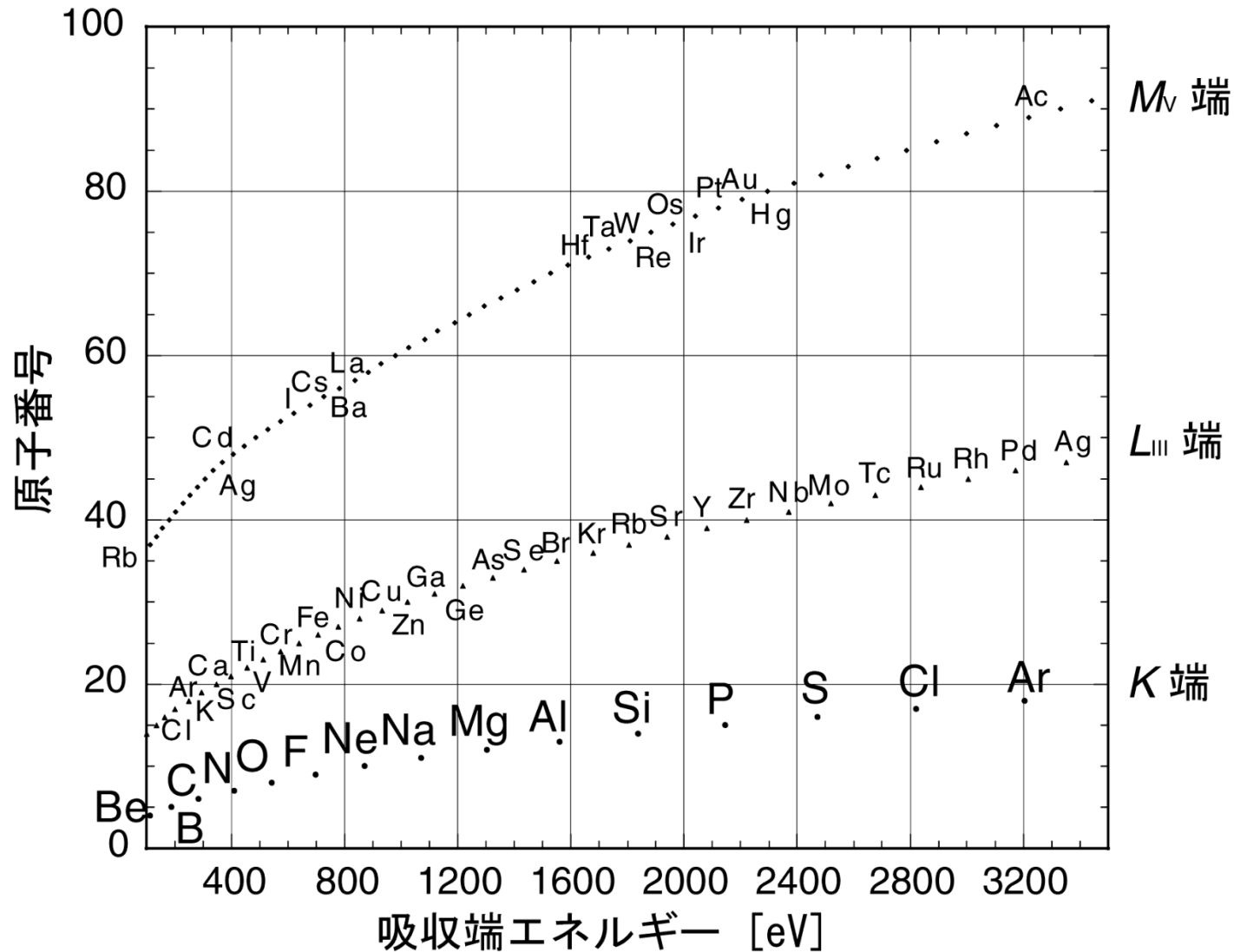
- ・いかにして大型予算を獲得するか？
- ・いかにして、産業利用を活性化するか？
- ・いかにして、Scientific Outputを出すか？

軟X線XAFSから何が分かるか？

放射光がカバーするエネルギー領域



軟X線領域に吸収端を持つ元素

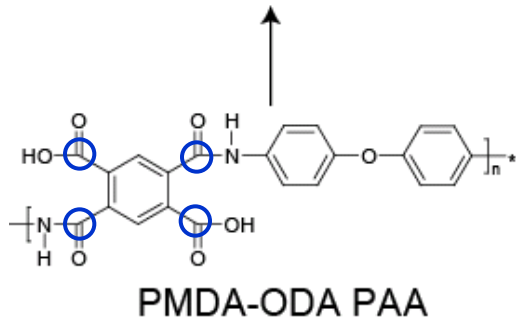
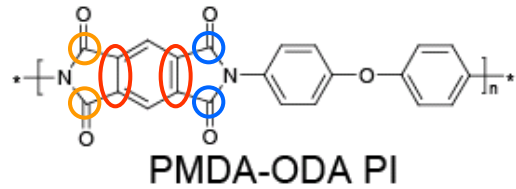




加熱によるポリイミド生成過程のC K-XAFS

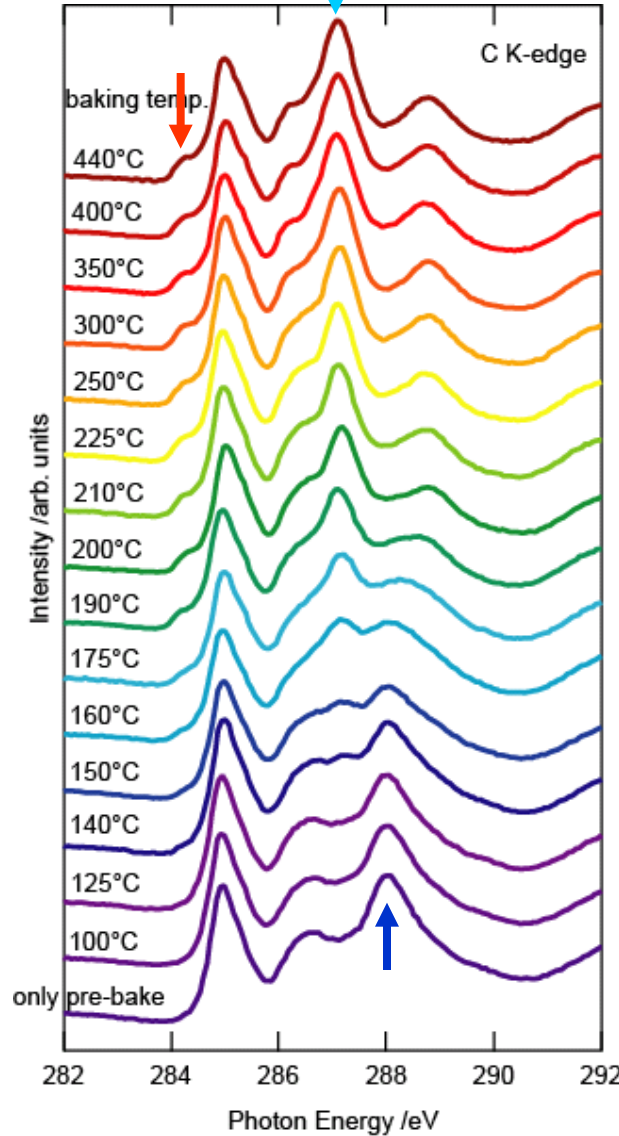
π^* (C=C, PMDA)

π^* (C=O, imide)



π^* (CONH, COOH)

Increasing curing temperature



XANESはX線吸収する原子の周りの構造を敏感に反映する。



各官能基はそれぞれ特有のエネルギーにピークを示す。



スペクトルはこれらの重ね合わせで解釈できる。(building block principle)



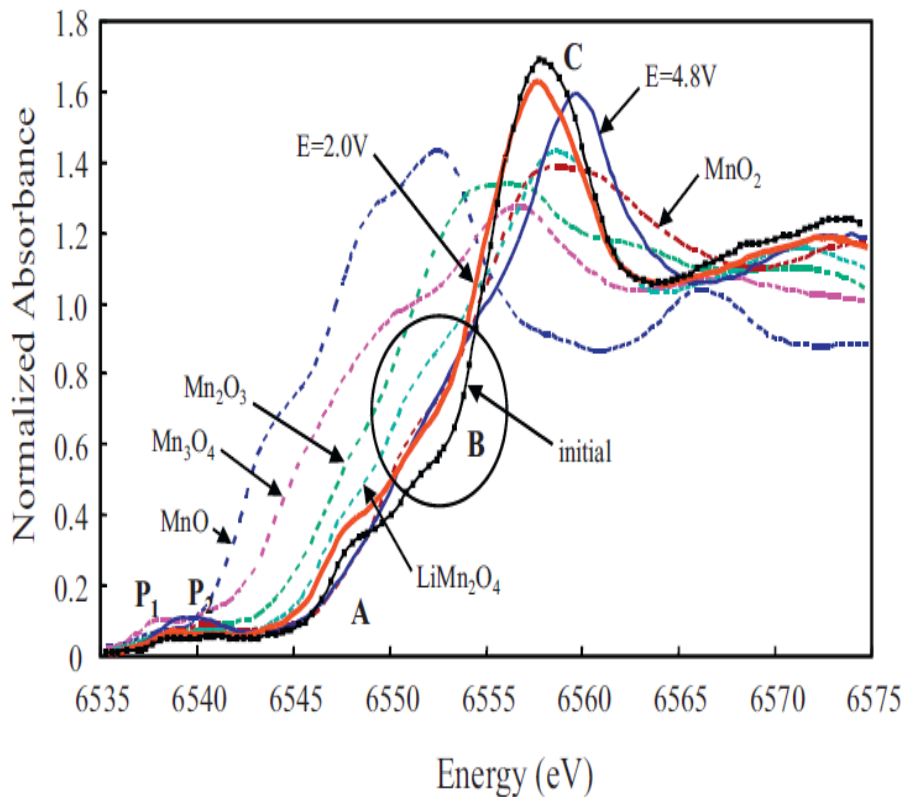
化学状態分析に有効



3d 遷移金属元素 K, L端XAFSの特徴

Mn K-edge

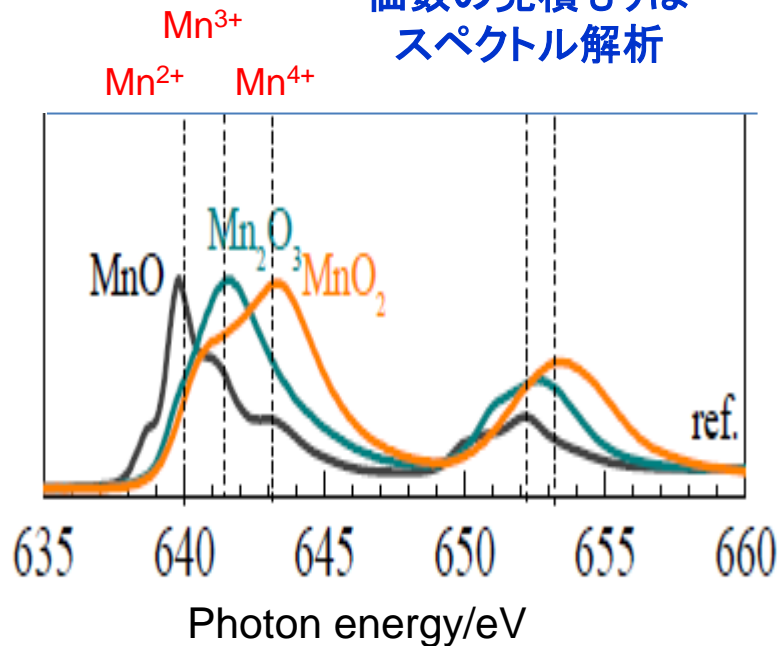
Mn 1s → 4p orbitals



Mn L-edge

Mn 2p → d-like orbitals

多くの終状態
スピン多重度
結晶場分裂
価数の見積もりは
スペクトル解析

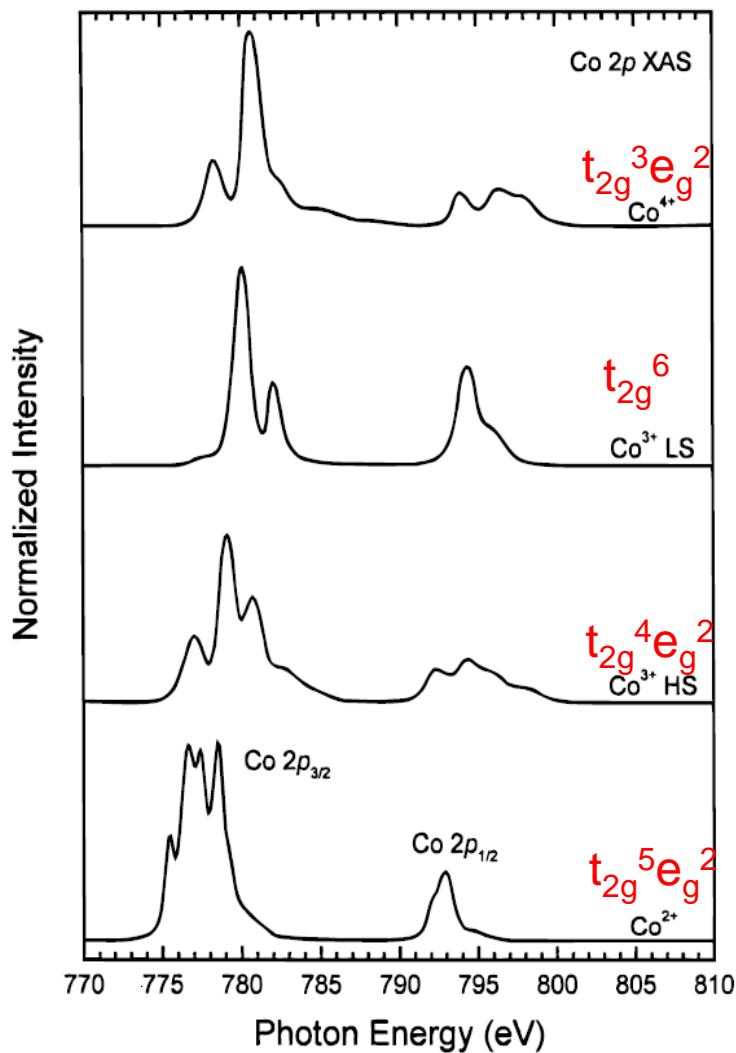


A. Ito et al J. Power Sources 196 (2011) 6828

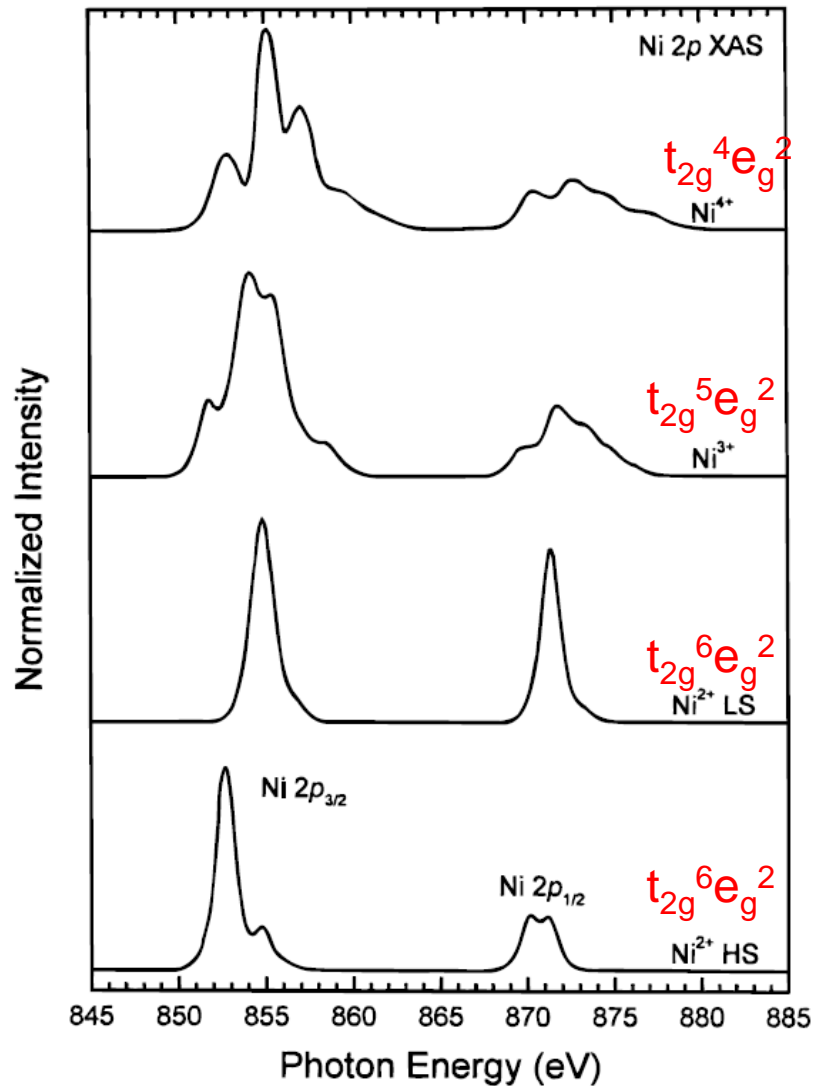


3d 遷移金属のL-XAFS

Co 2p XAFS



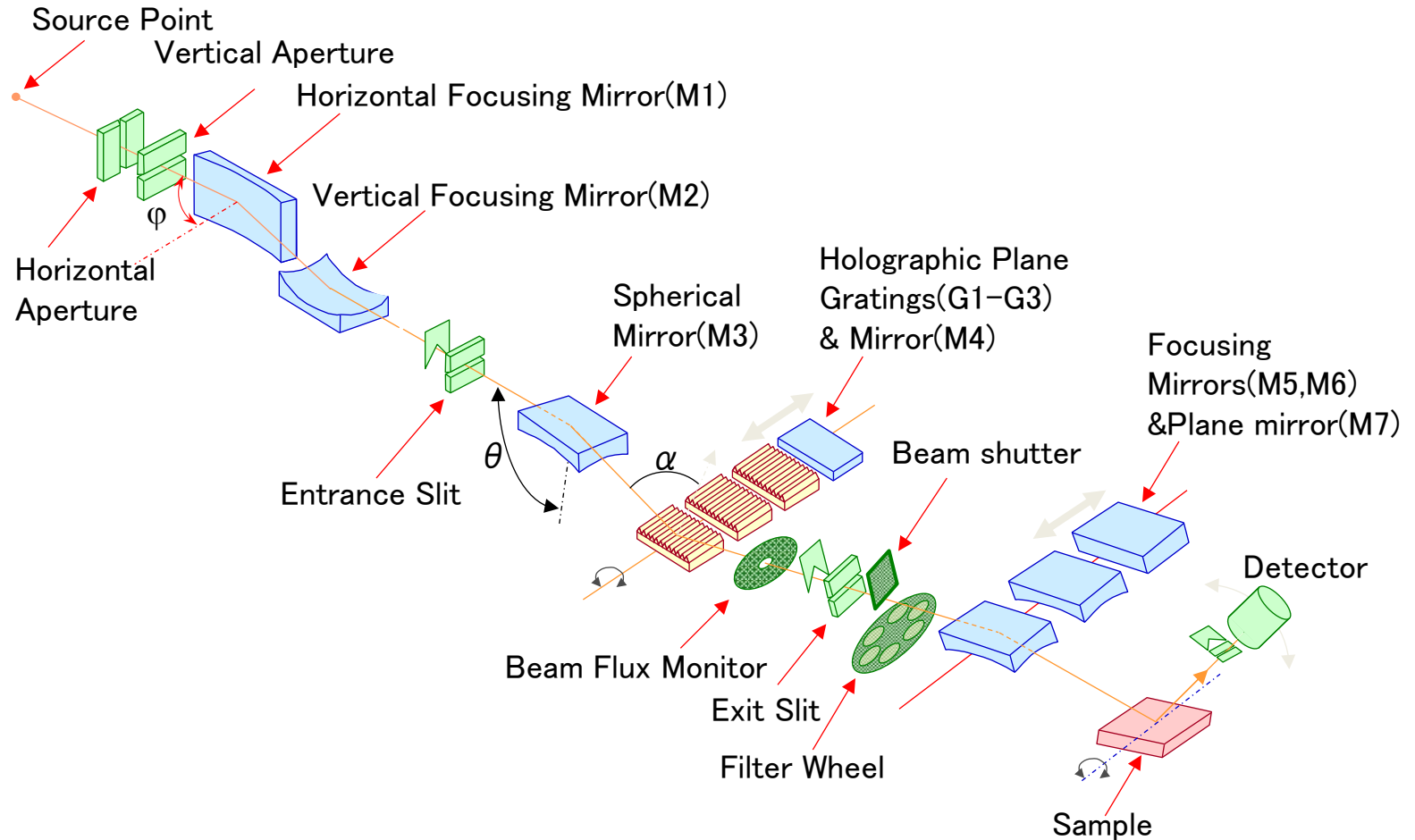
Ni 2p XAFS



軟X線ビームラインのScrap & Build



BL-2 超軟X線分光ビームライン

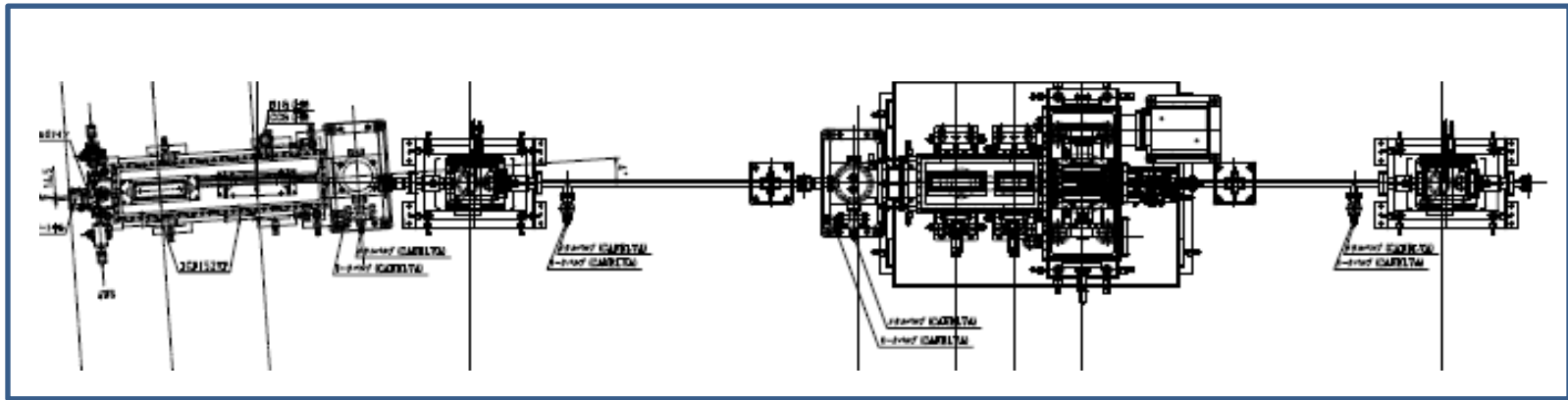


NTT厚木通研 SELETE反射率測定用ビームライン
を無償で譲り受ける

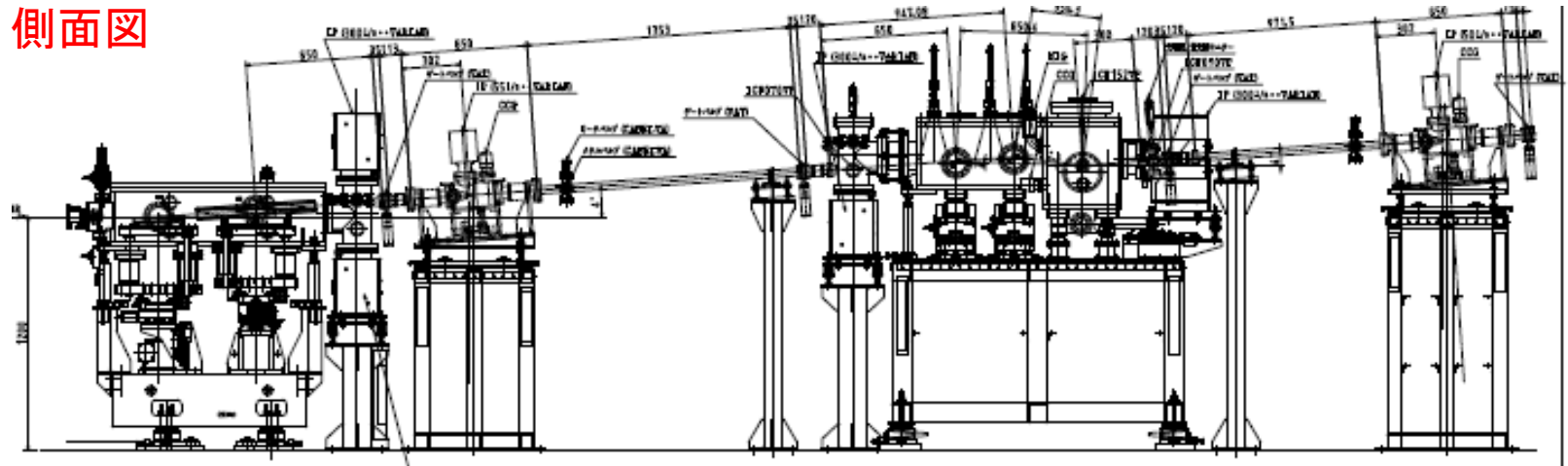
BL-11 新軟X線分光ビームライン

共用プラットフォーム設備高度化予算

平面図



側面図



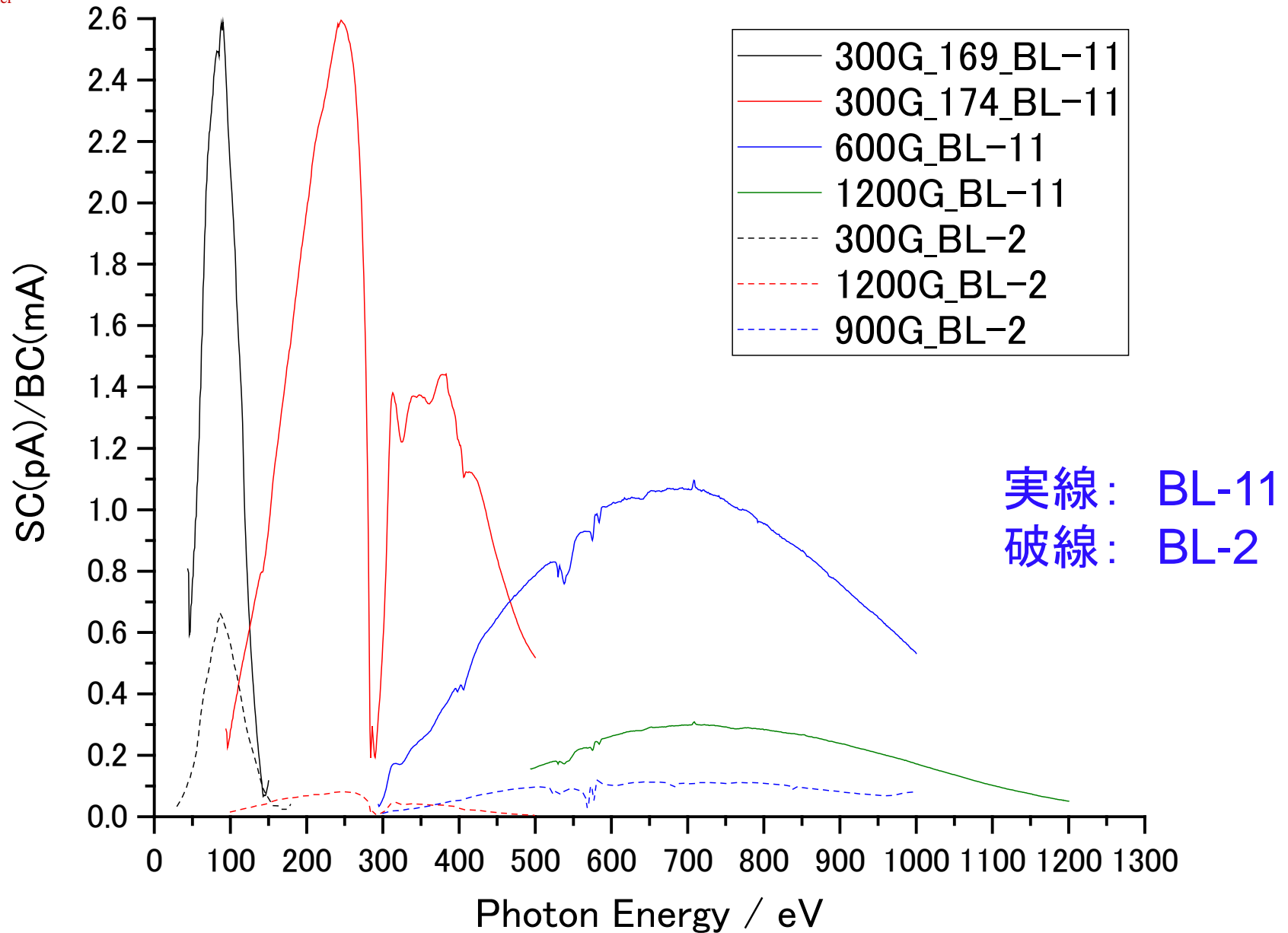
2m

4m

6m

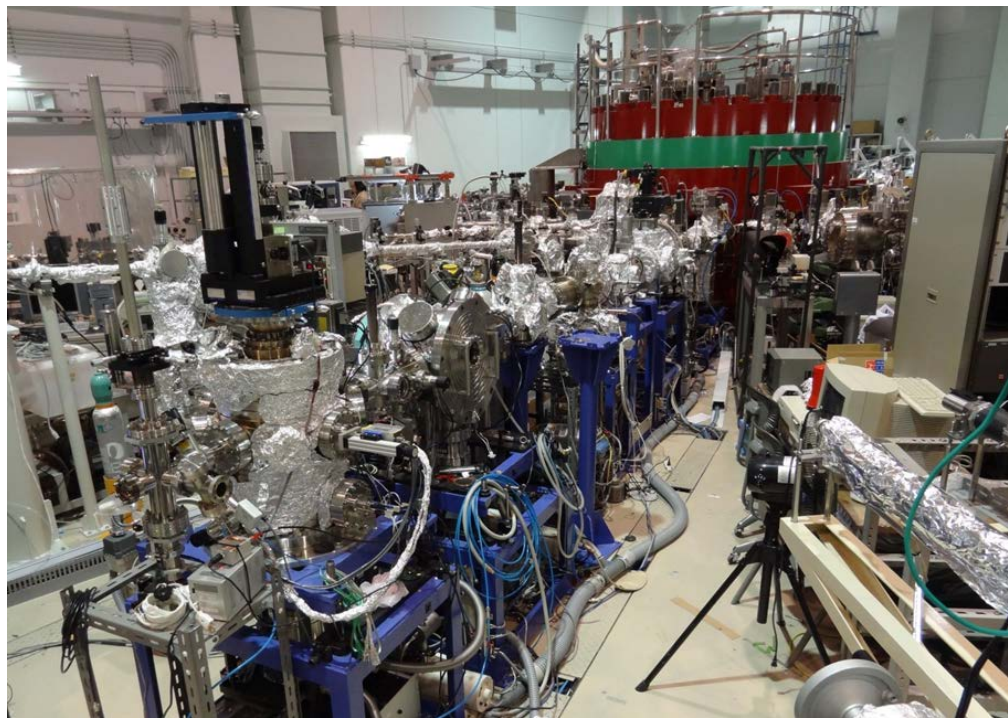
8m

超軟X線分光ビームラインBL-2とBL-11の比較



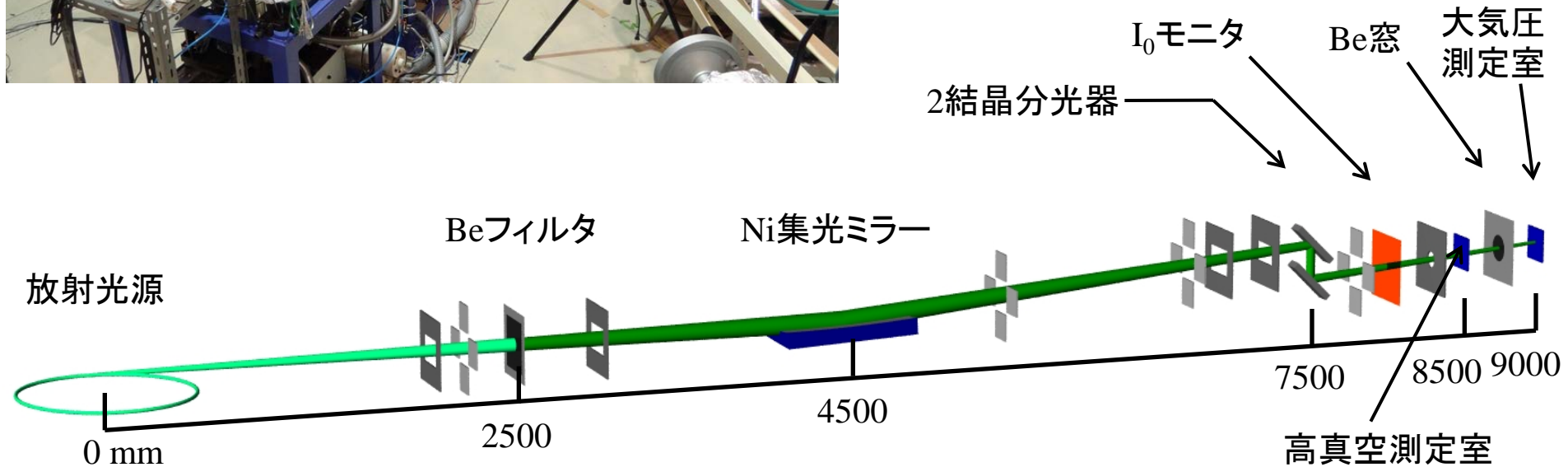


BL-10 2結晶分光軟X線XAFSビームライン

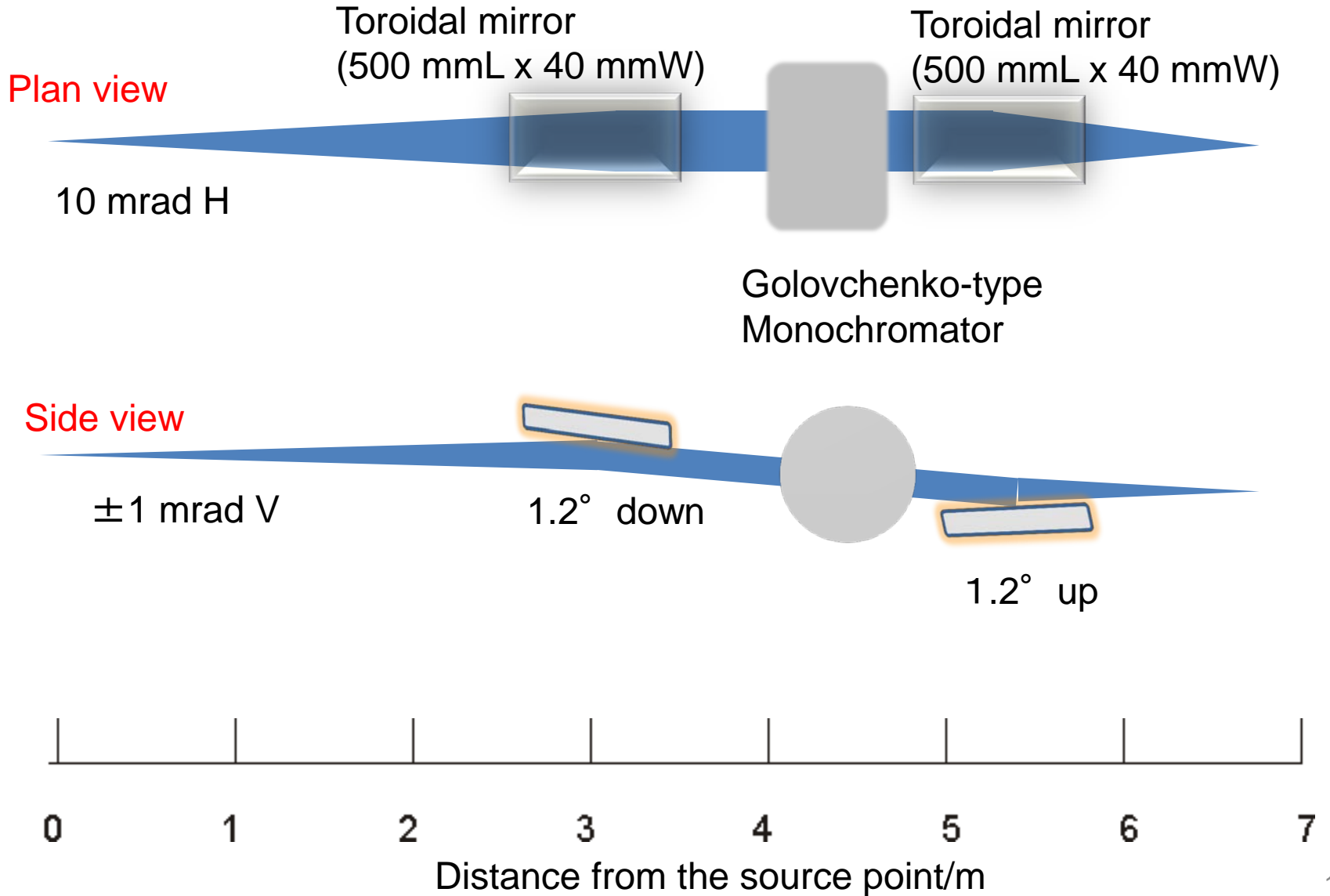


[BL-10の特徴]

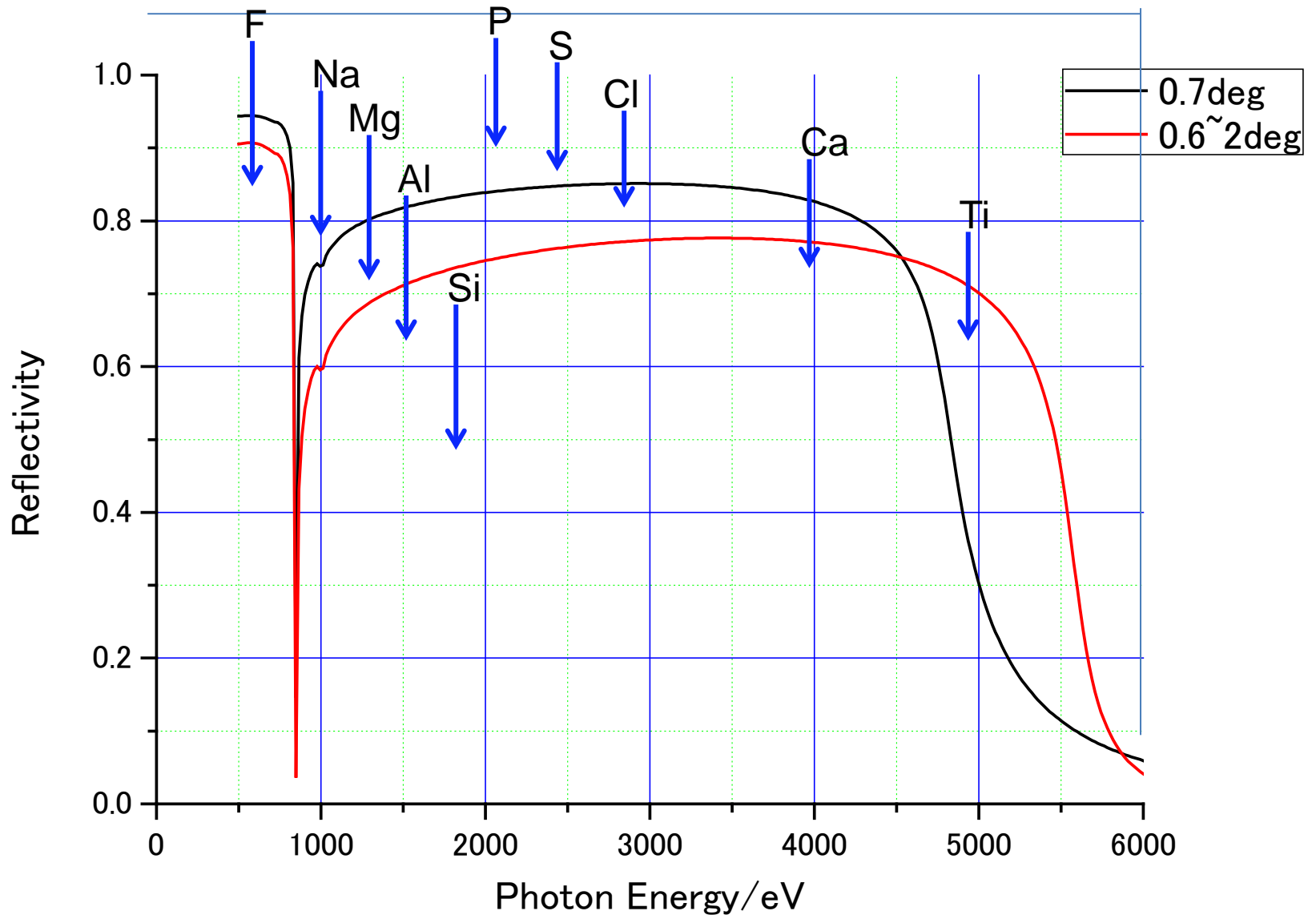
- ・700~4000 eVの軟X線が利用可。
→K吸収端: Na~K、L吸収端: Zn~Sn
- ・Heガス置換大気圧測定室で蛍光収量(透過法)が可能



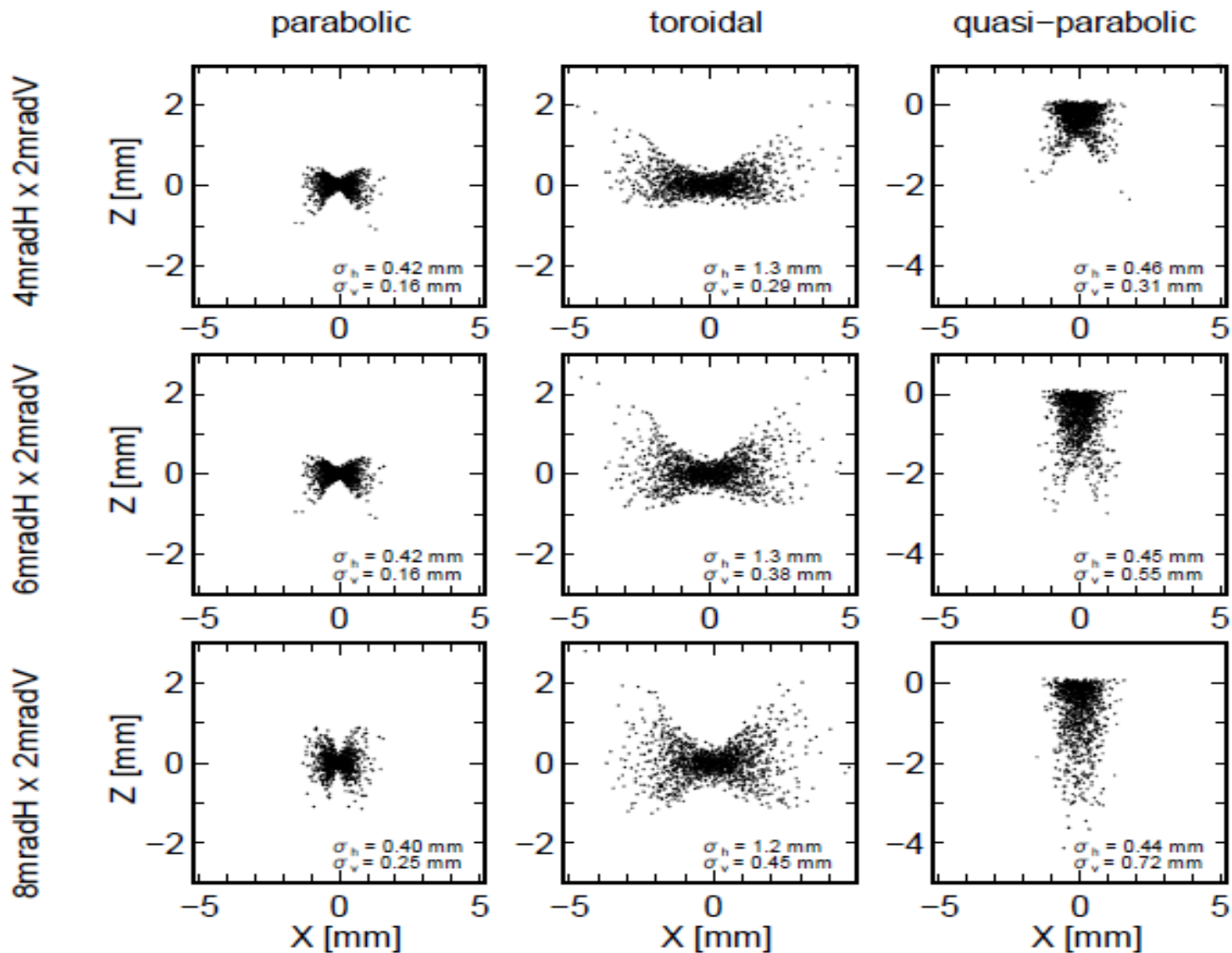
BL-13 Optical design



BL-10, BL-13 反射率の比較

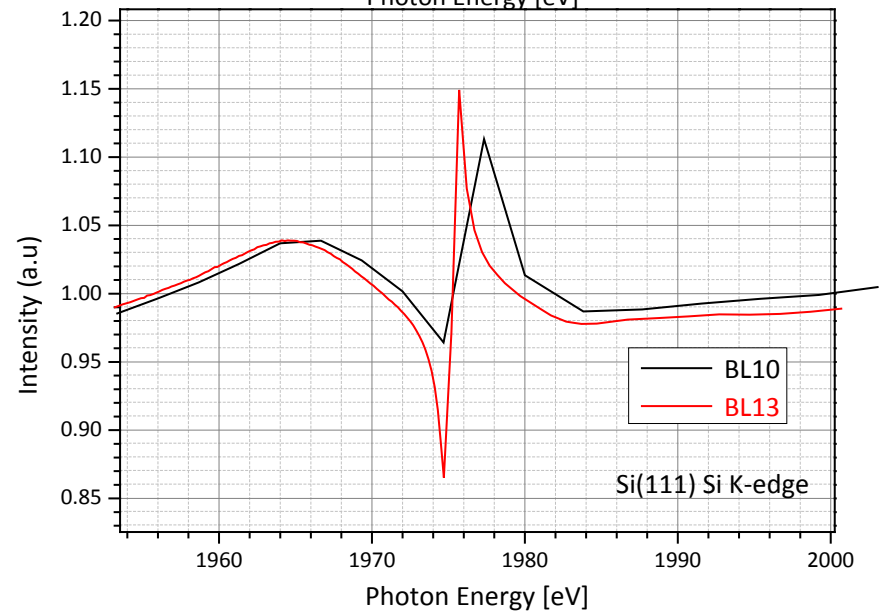
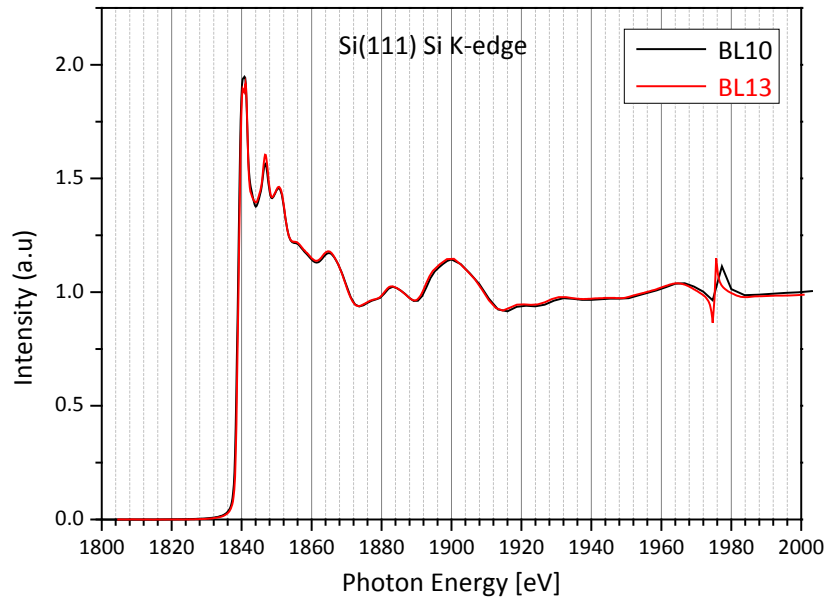
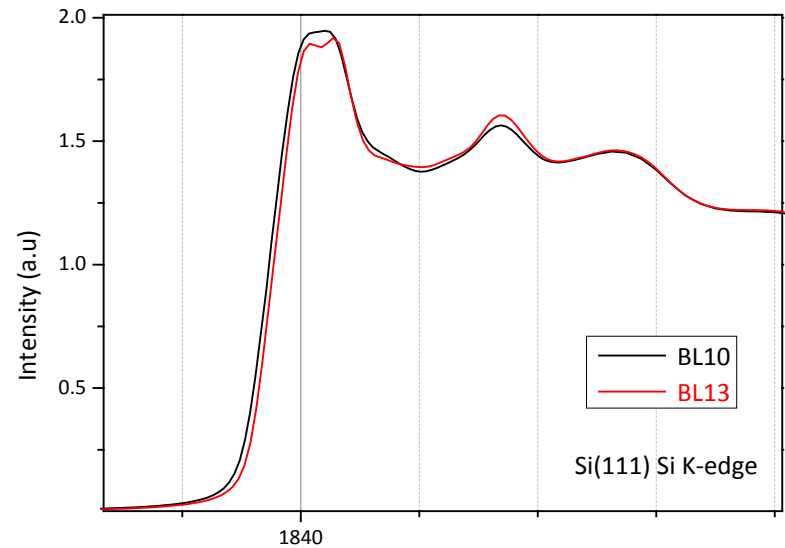


Beam Profile at the focal point

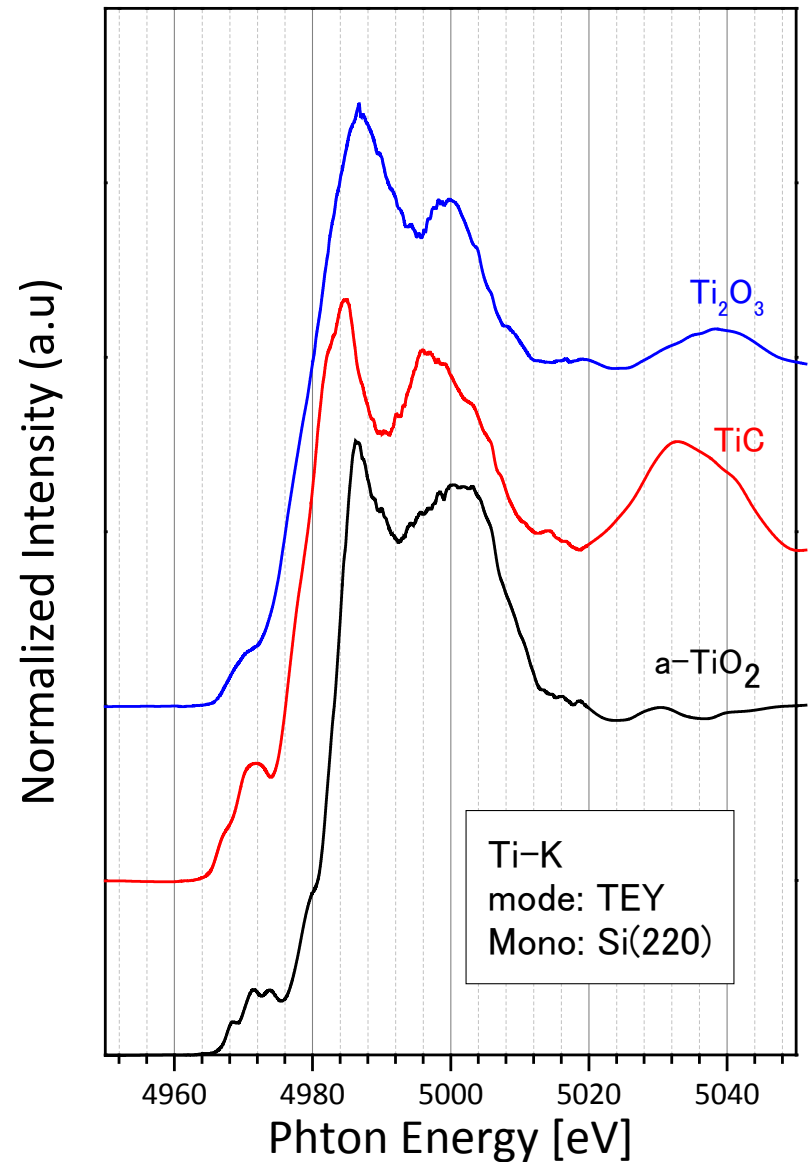
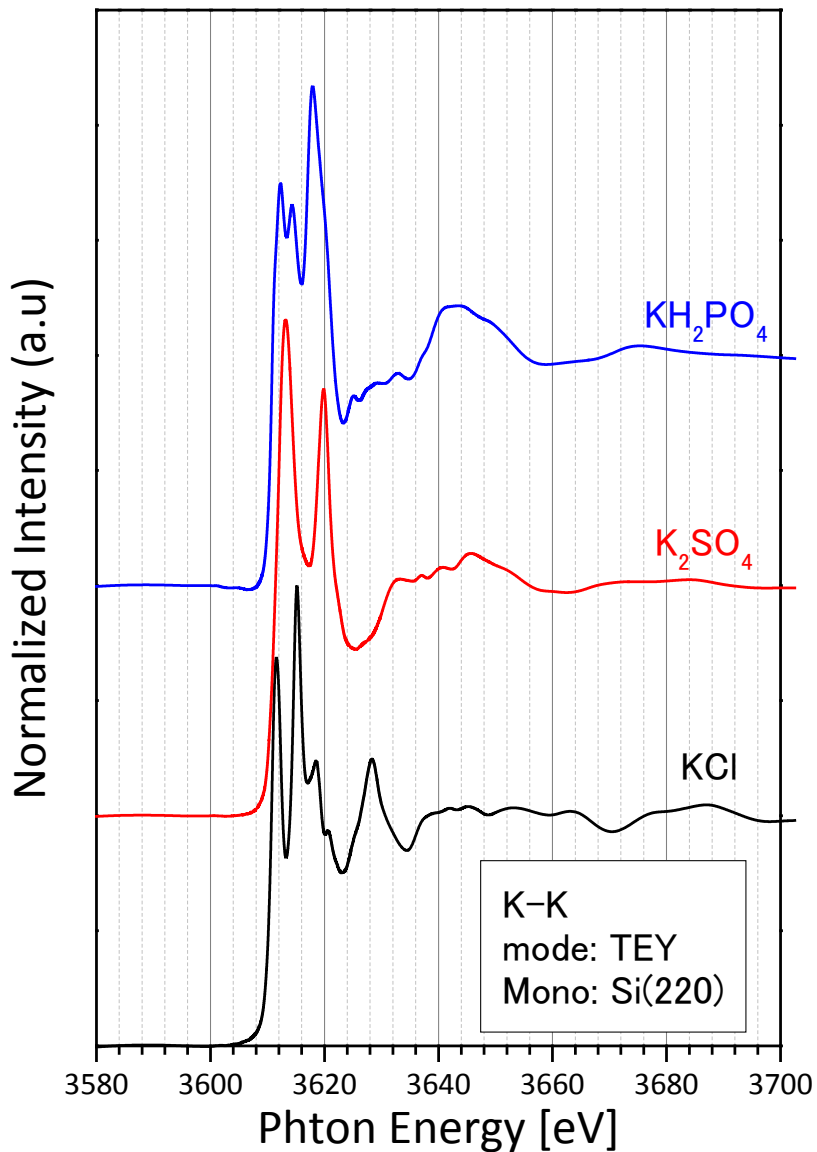


BL10とBL13のスペクトル比較

Sample: Si(111)
 edge: Si K-edge
 Dispersive crystal : InSb(111)
 *edge jumpで規格化
 *dwell time : BL10: 2sec

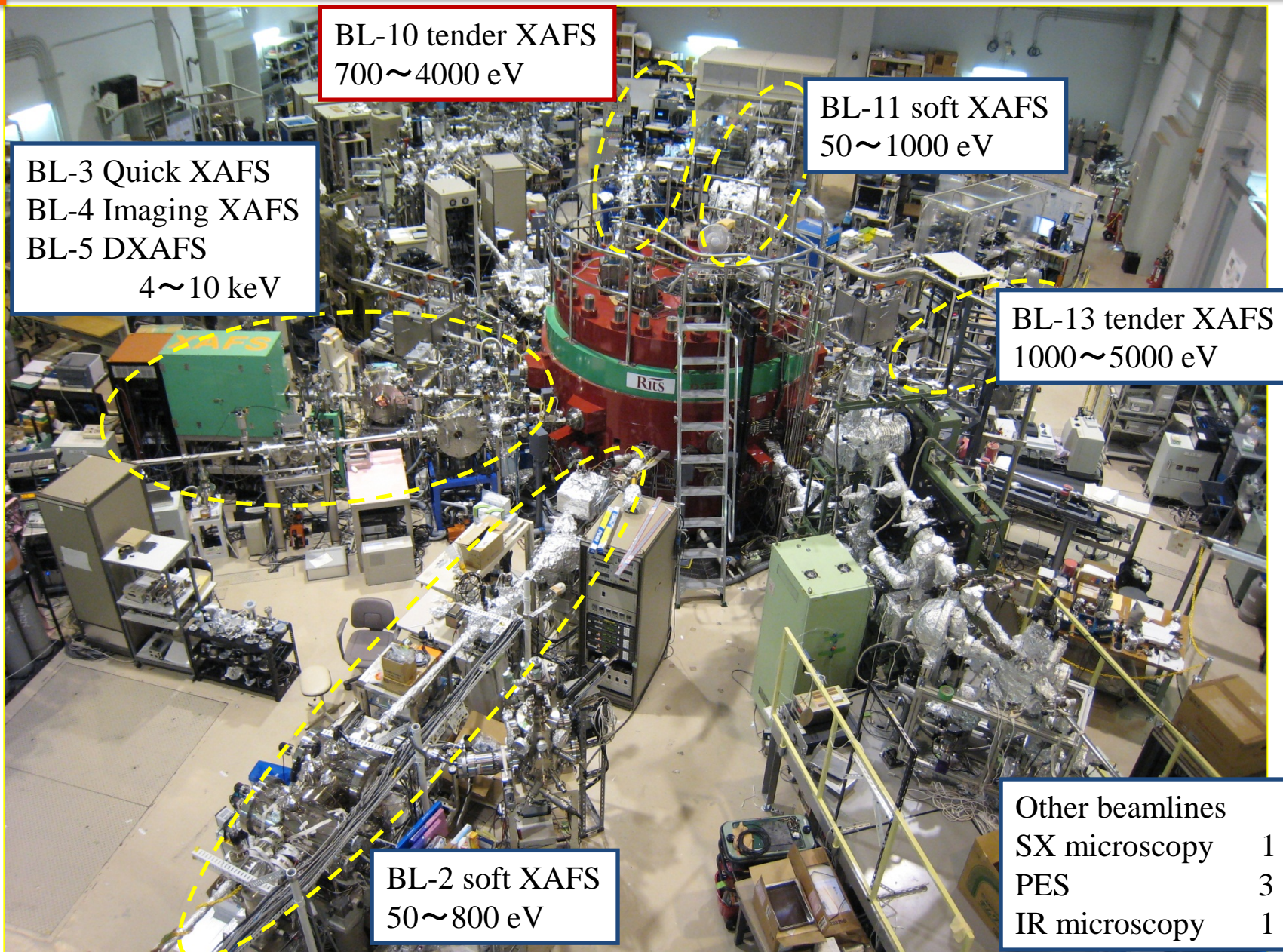


BL13での K, Ti-K XASスペクトル測定





Ritsumeikan SR Center XAFS beamlines



BL-10 tender XAFS
700~4000 eV

BL-11 soft XAFS
50~1000 eV

BL-3 Quick XAFS
BL-4 Imaging XAFS
BL-5 DXAFS
4~10 keV

BL-13 tender XAFS
1000~5000 eV

BL-2 soft XAFS
50~800 eV

Other beamlines	
SX microscopy	1
PES	3
IR microscopy	1

軟X線ビームラインの高度化

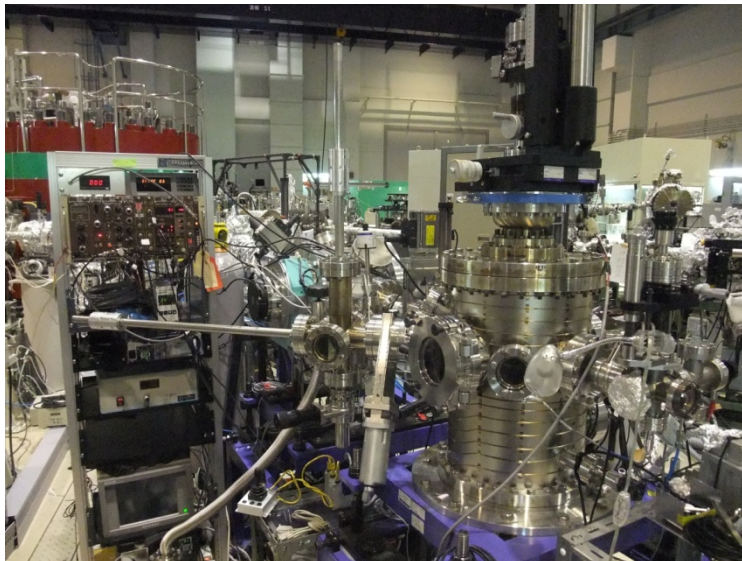


大気非暴露試料輸送・測定システム

トランスファーベッセル



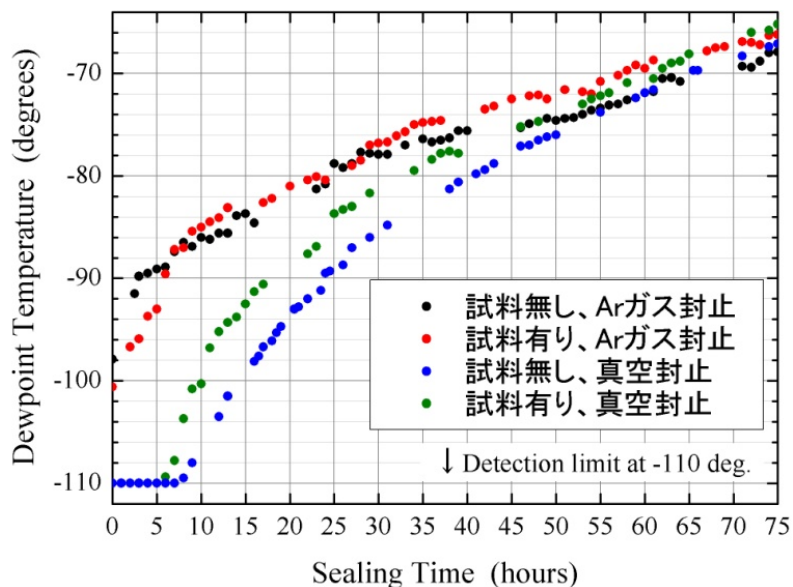
大気非暴露試料導入系



試料導入室内部



トランスファーベッセル内部の露点値 (※1)

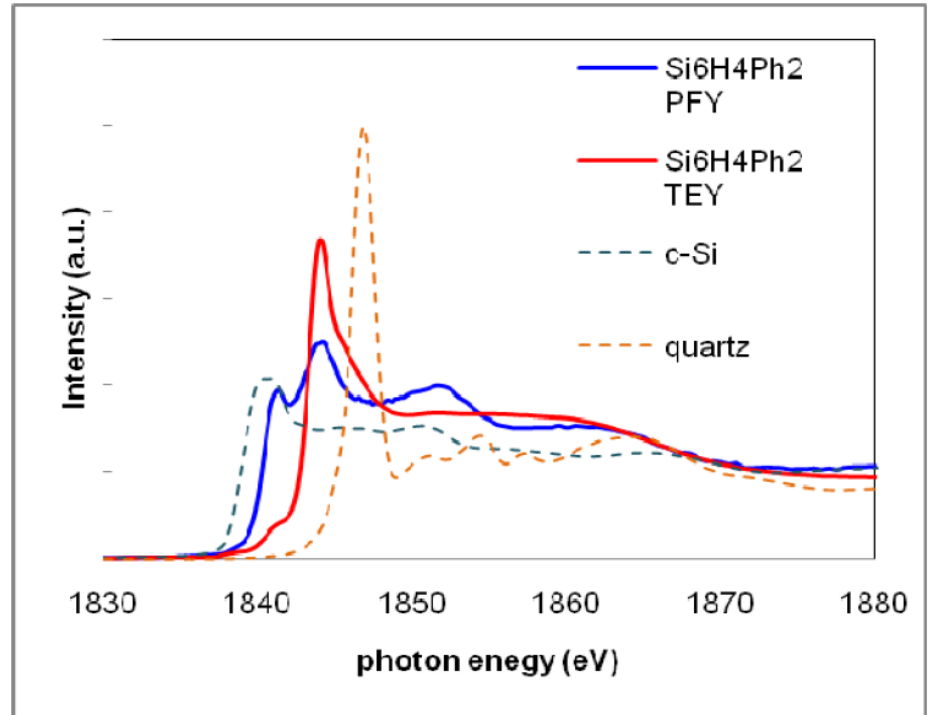
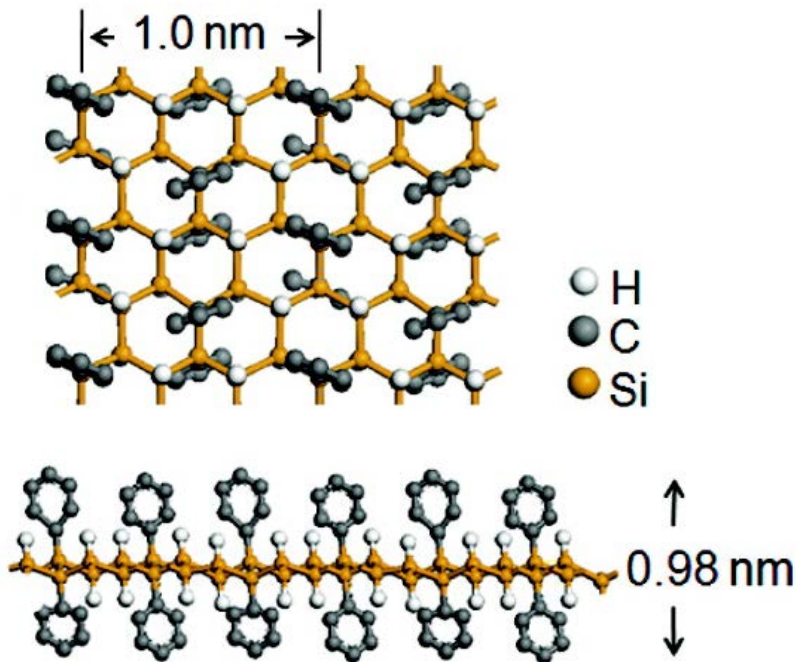


- ・封止後24時間程度であれば、露点値 -80°C 以下で試料搬送可能。
- ・真空封止は短時間であれば露点値は低いが、時間経過によりArガス封止より悪化。

(※1) Koji Nakanishi Toshiaki Ohta, "XAFS Measurement System in the Soft X-ray Region for Various Sample Conditions and Multipurpose Measurements" in *Advanced Topics in Measurements*, InTech, Croatia, ISBN:979-953-307-479-4 (2012).

単層有機シリコンナノシートの合成、構造評価と光学特性

(岡本、杉山、中野 他(豊田中研))



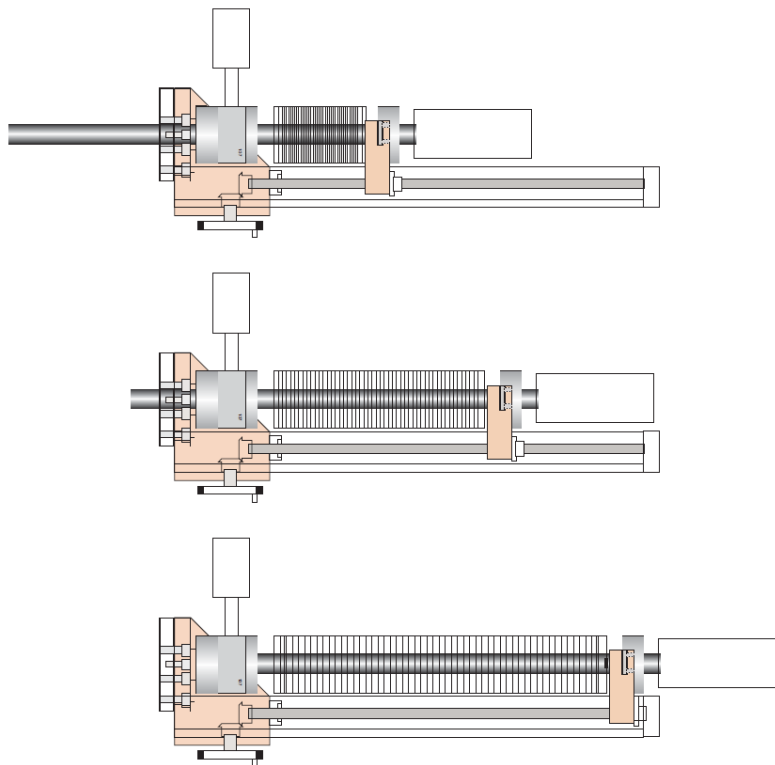
- H. Okamoto et al. "Silicon Nanosheets and Their Self-Assembled Regular Stacking Structure" **J. Am. Chem. Soc.** 132 (2010) 2710-2718
- Y. Sugiyama et al.: "Synthesis and optical properties of monolayer organosilicon nanosheets" **J. Am. Chem. Soc.** 132 (2010) 5946-5947
- H. Nakano et al., "Preparation of Alkyl-modified Silicon Nanosheets By Hydrosilylation of Layered Polysilane (Si₆H₆)" **J. Am. Chem. Soc.** *In press* (2012)

大口径シリコンドリフト検出器(SDD)

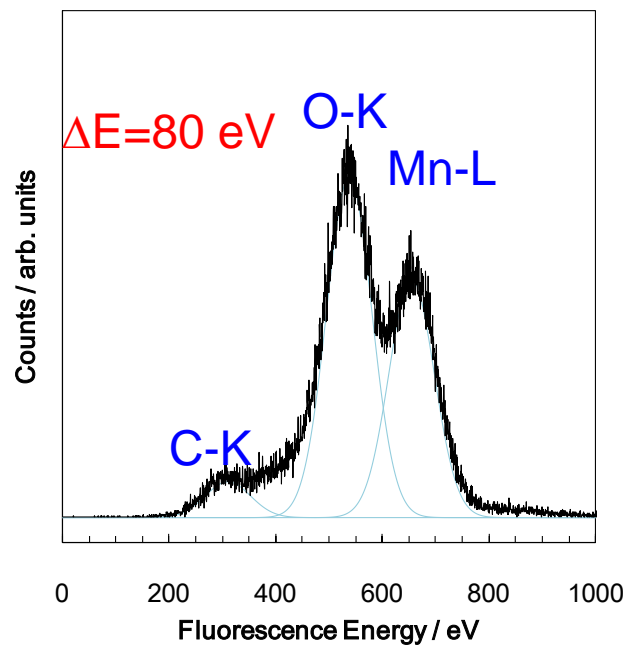
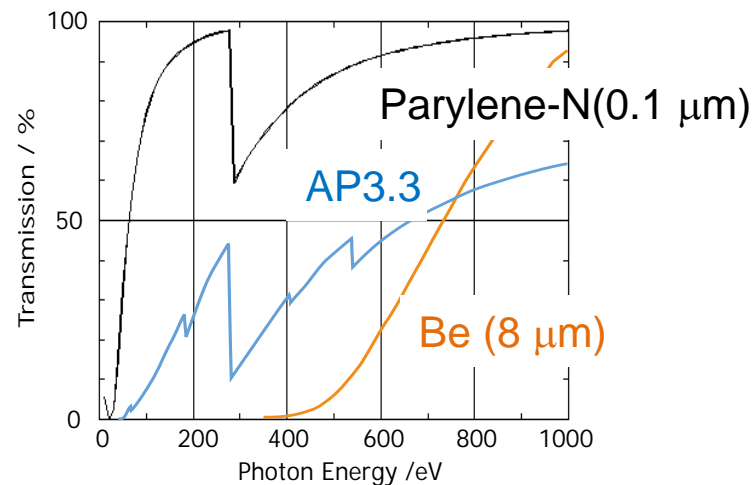
堀場製作所製

素子面積: 80 mm^2

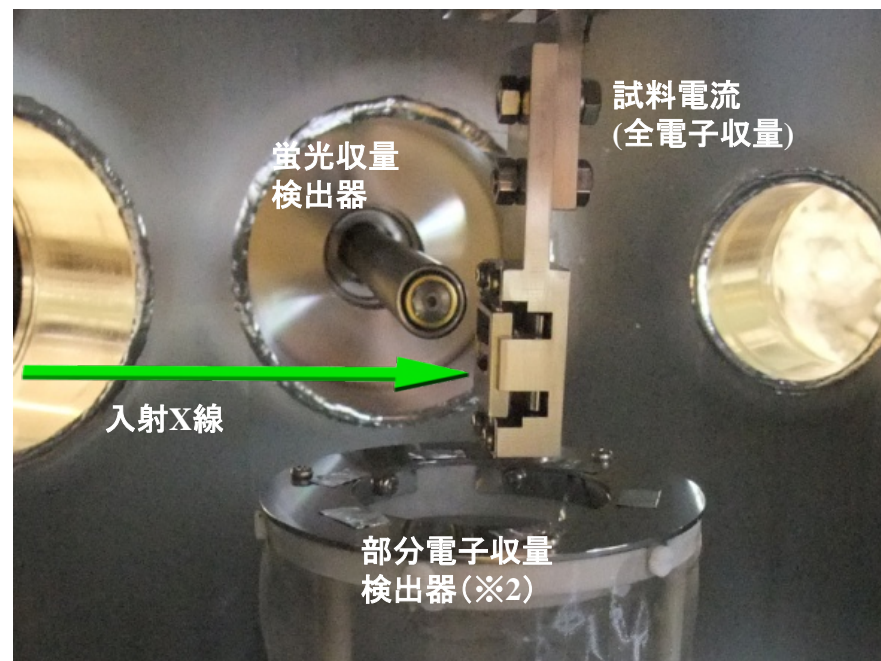
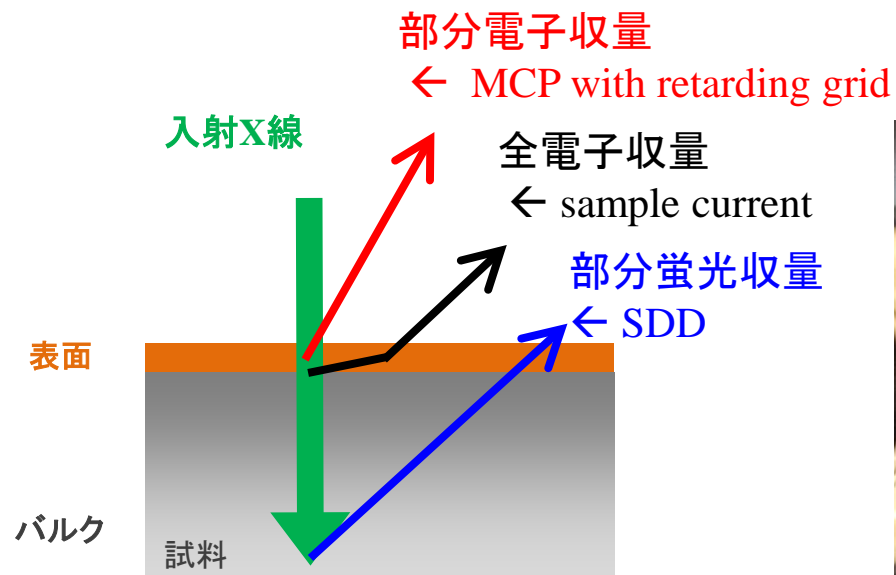
Parylene($0.1 \mu\text{m}$)窓

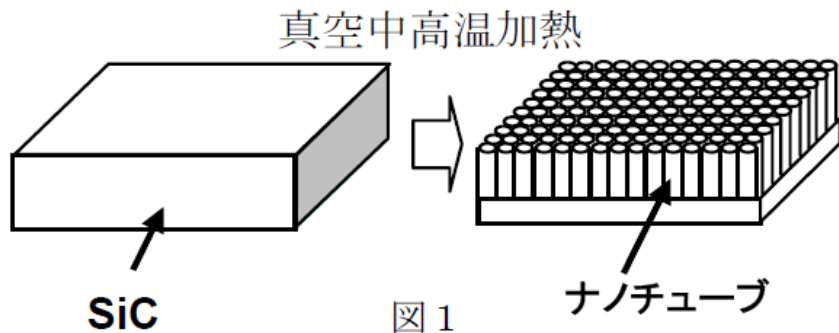


SDD用薄膜の透過率



多モード同時検出法



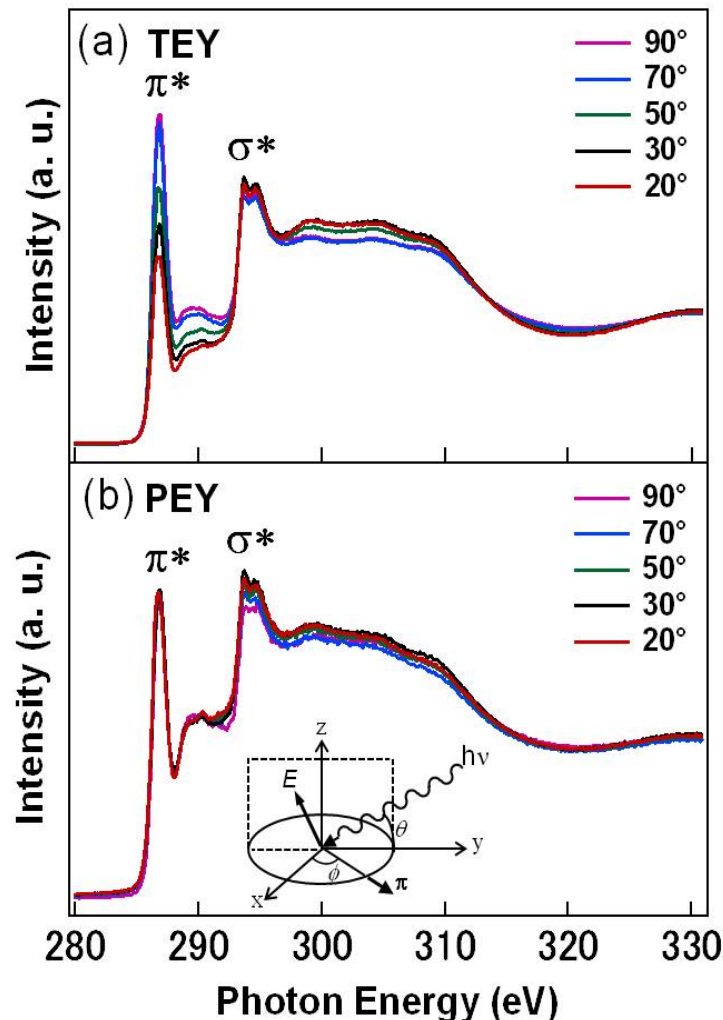


TEY法

π^* (C-C)の偏光依存性からCNTが垂直配向
 配向(OP)パラメータ: $(I_{\perp} - I_{\parallel}) / (I_{\perp} + I_{\parallel}) = 0.38$

PEY法 (表面敏感)

偏光依存性がほとんど消えている。
 表面敏感で、CNT先端のカーボンナノキャップからのものを観ている。



CVD法での垂直配向CNTの場合、OP=0.08-0.145

SiC表面分解法により生成したCNTの垂直配向性が優れていることが示された。



Liイオン電池正極の劣化解析(NCM電極)

表面敏感

Mn L-edge XANES

バルク敏感

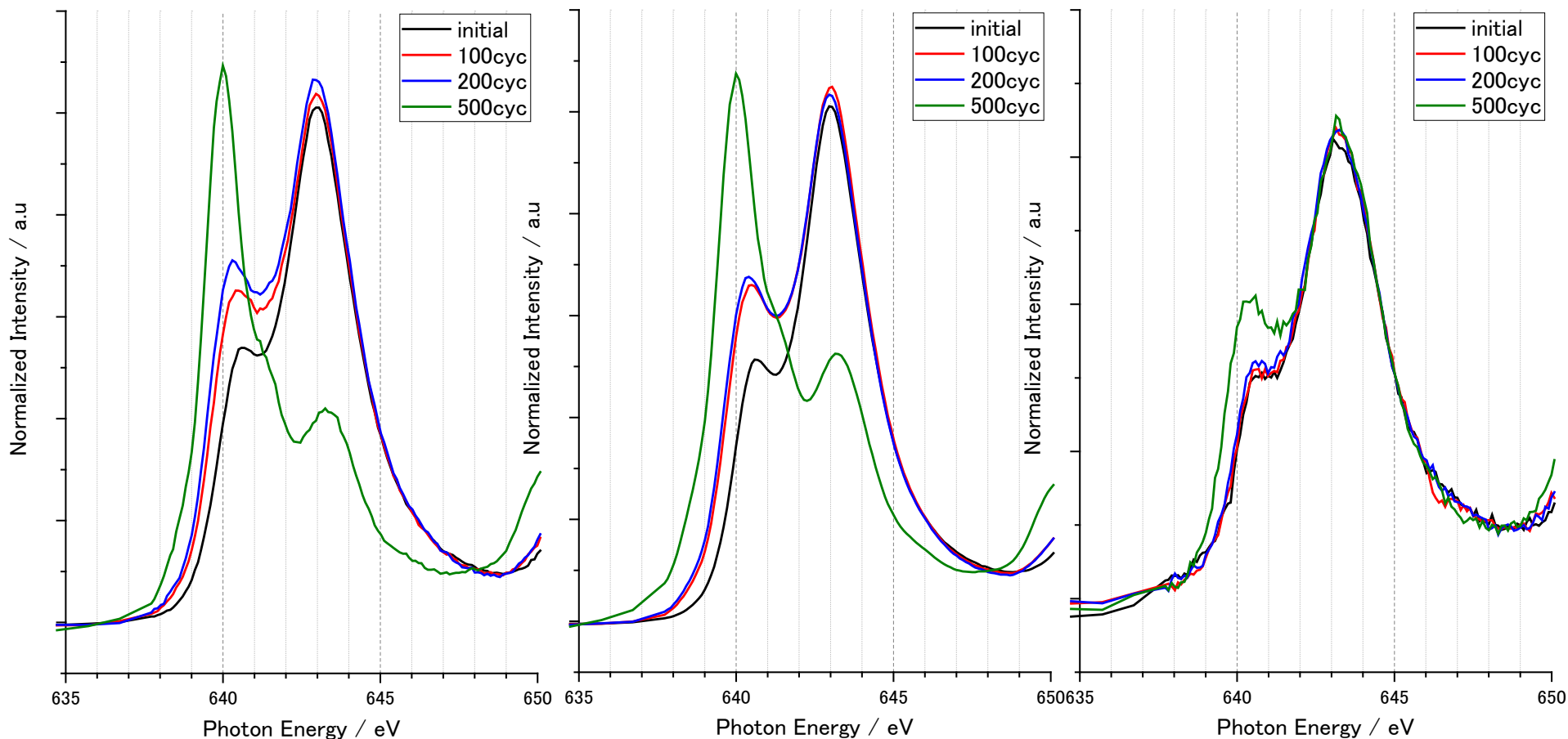
劣化時に低価数のMnが増加

変化なし

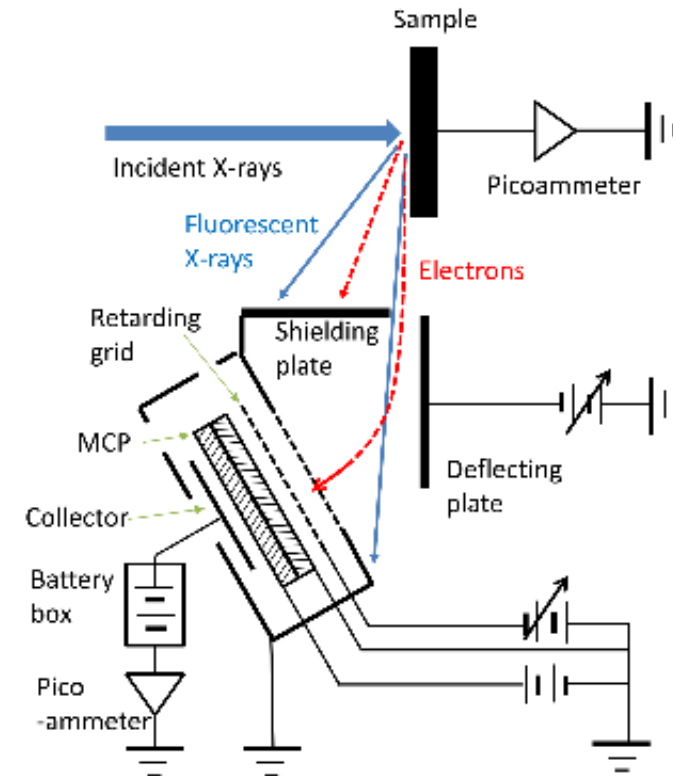
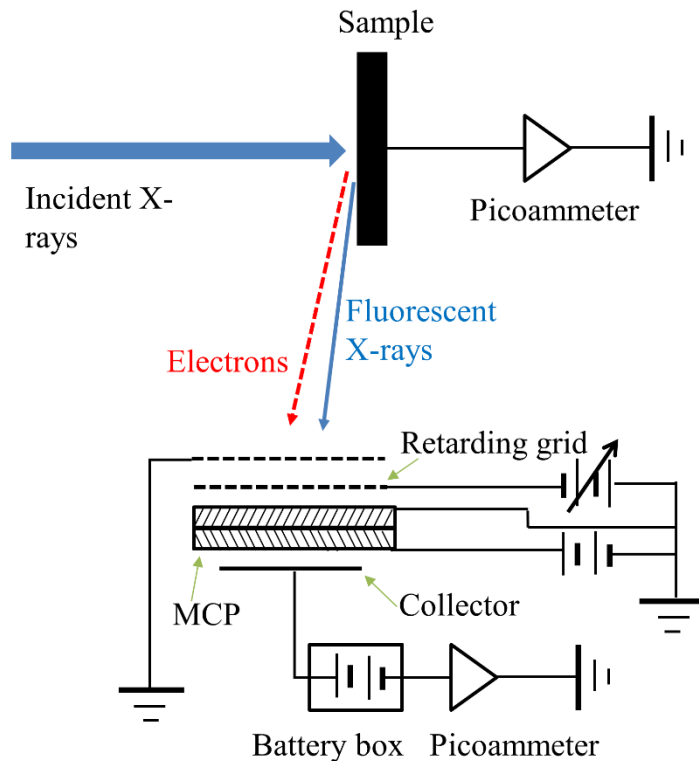
PEY

TEY

PFY



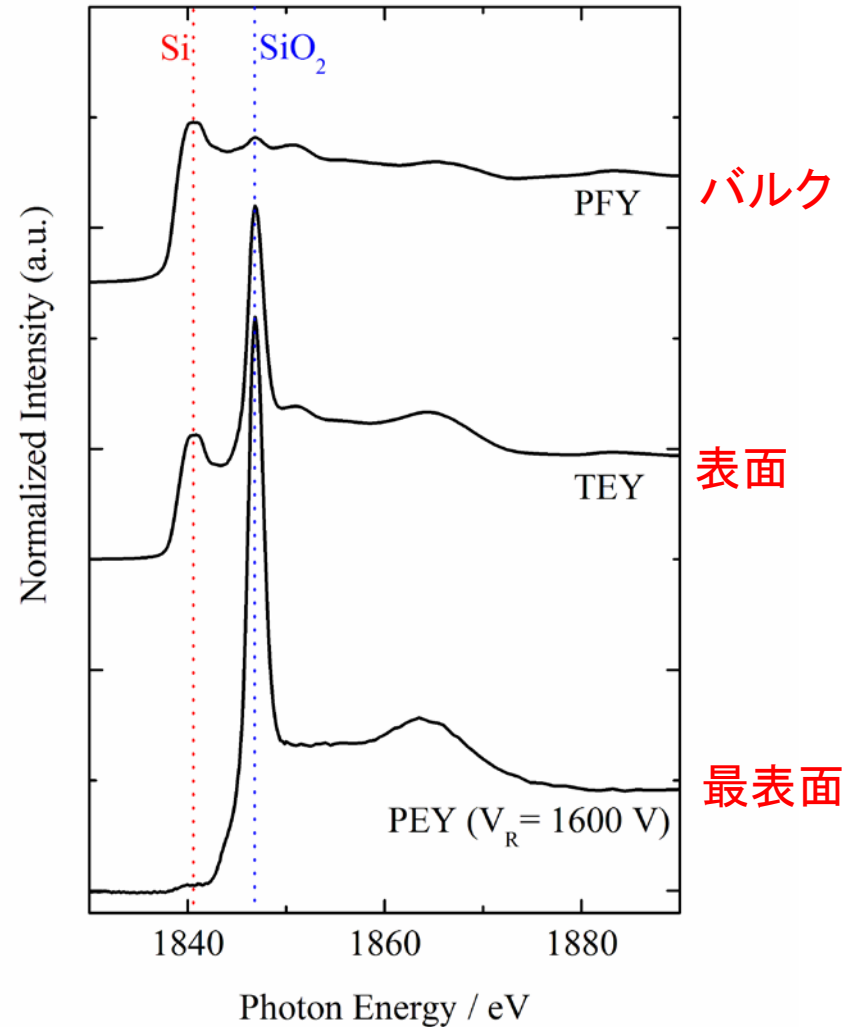
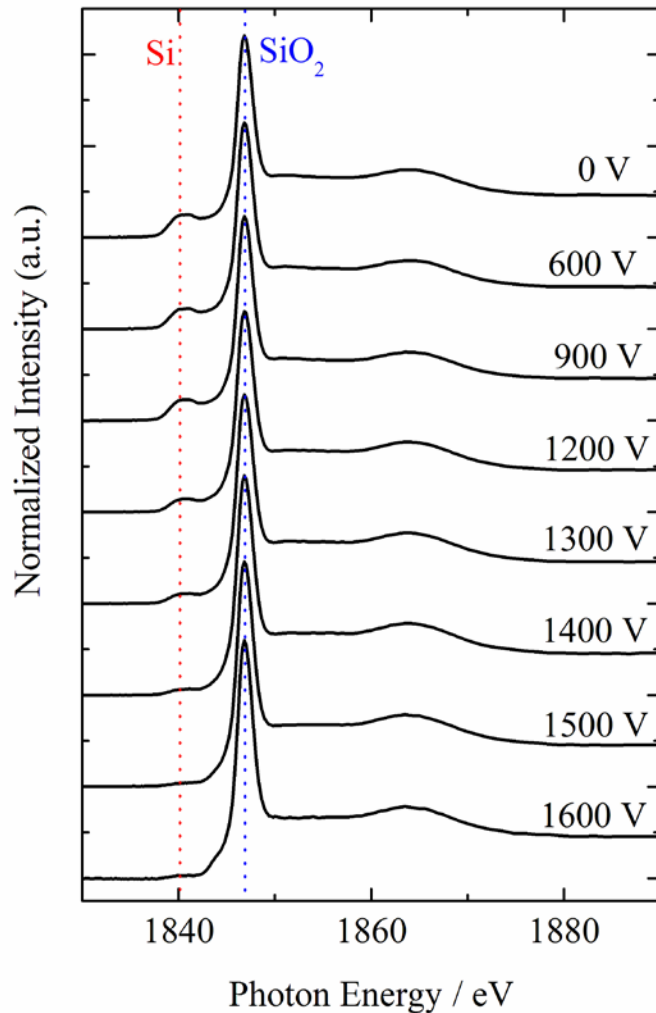
高エネルギー軟X線用部分電子収量法の開発



C, N, O K-XASでは問題ない。
 しかし、高エネルギー軟X線になると
 蛍光X線が無視できない！

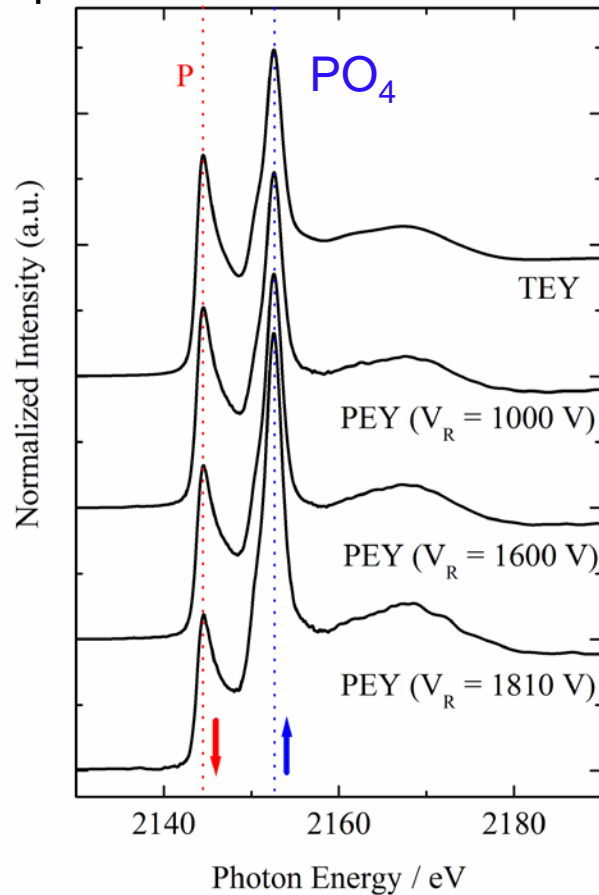
今回、新規に開発した部分電子収
 量法の装置
 小川ら X線分析の進歩 (2016)

シリコン酸化膜のSi K-XAFS

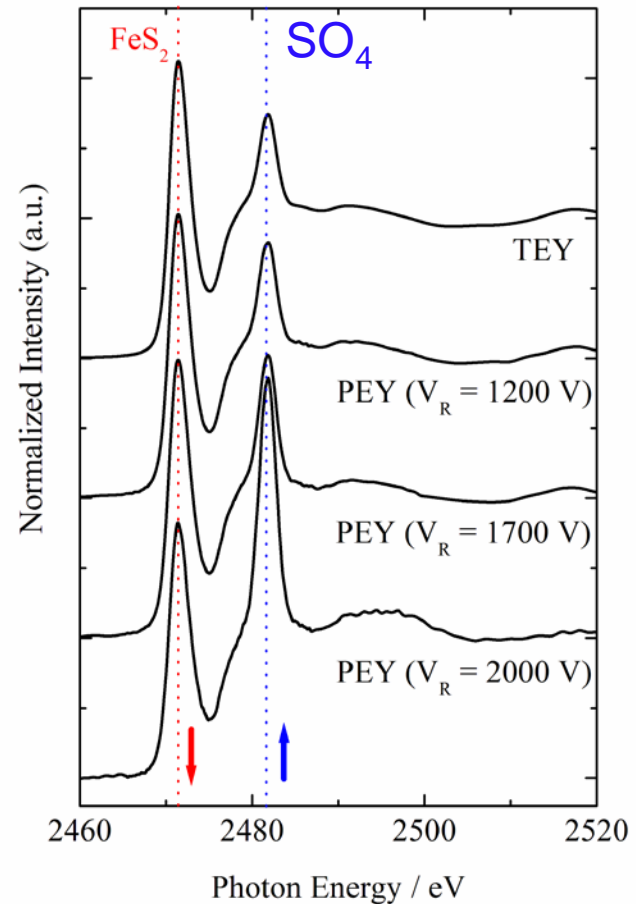


阻止電場を上げることで表面敏感に。

P K-XAFS of phosphor powder



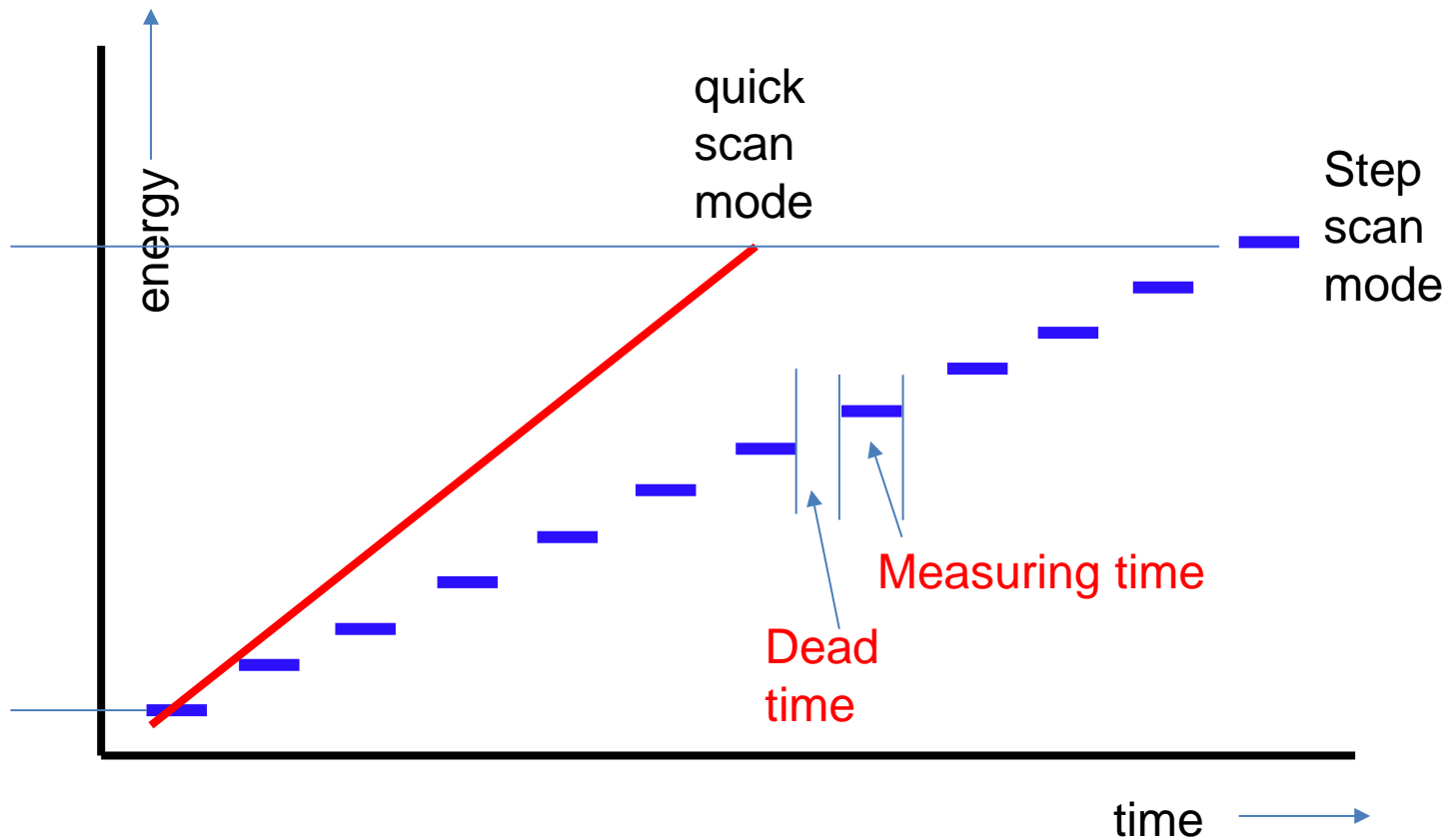
S K-XAFS of FeS_2 powder



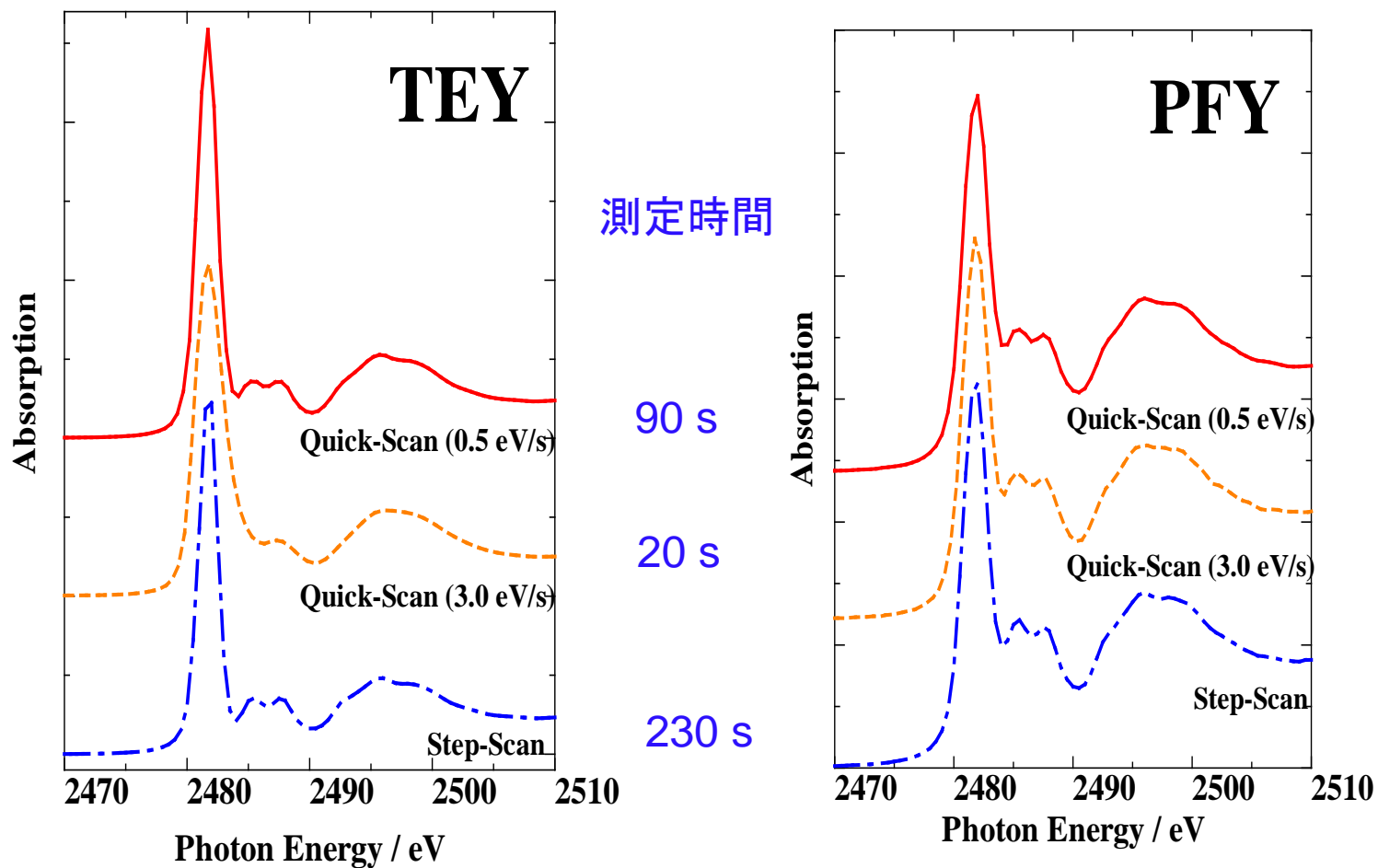
粉末試料でもPEY(部分電子収量)モードで表面敏感になっている。

軟X線クイックスキャン手法の開発

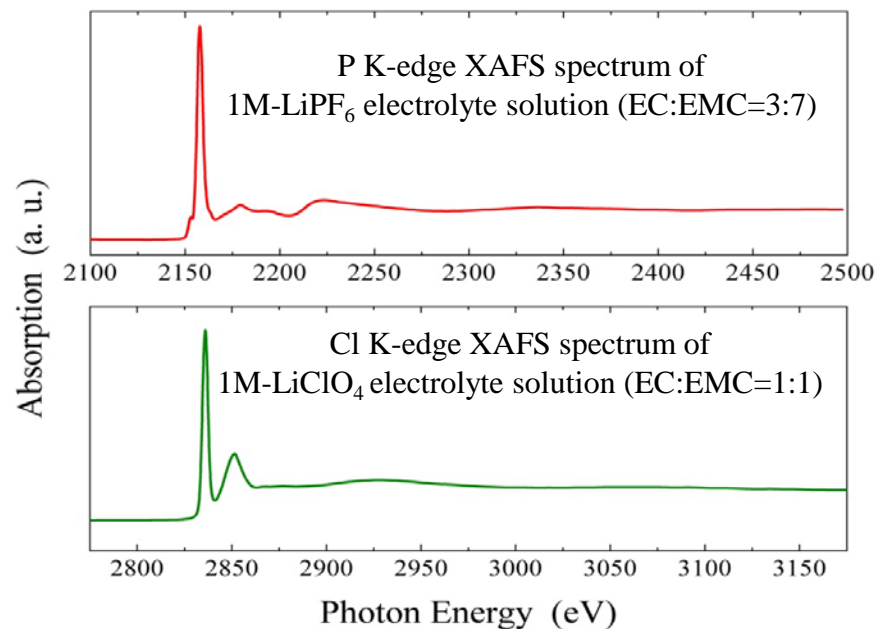
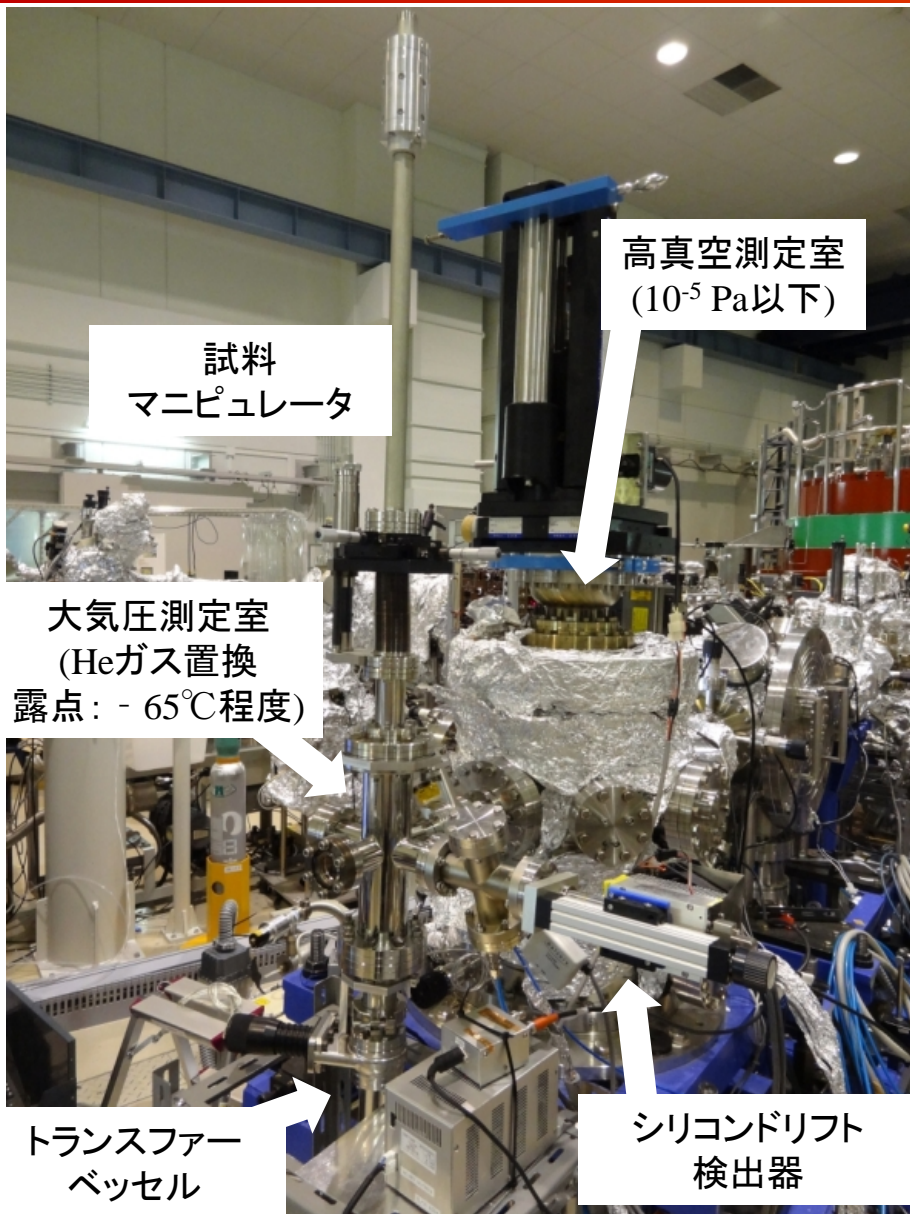
硬X線XAFSでは良く用いられている手法
しかし、軟X線での実用例がなかった。



S K-XAFS of K_2SO_4 powder

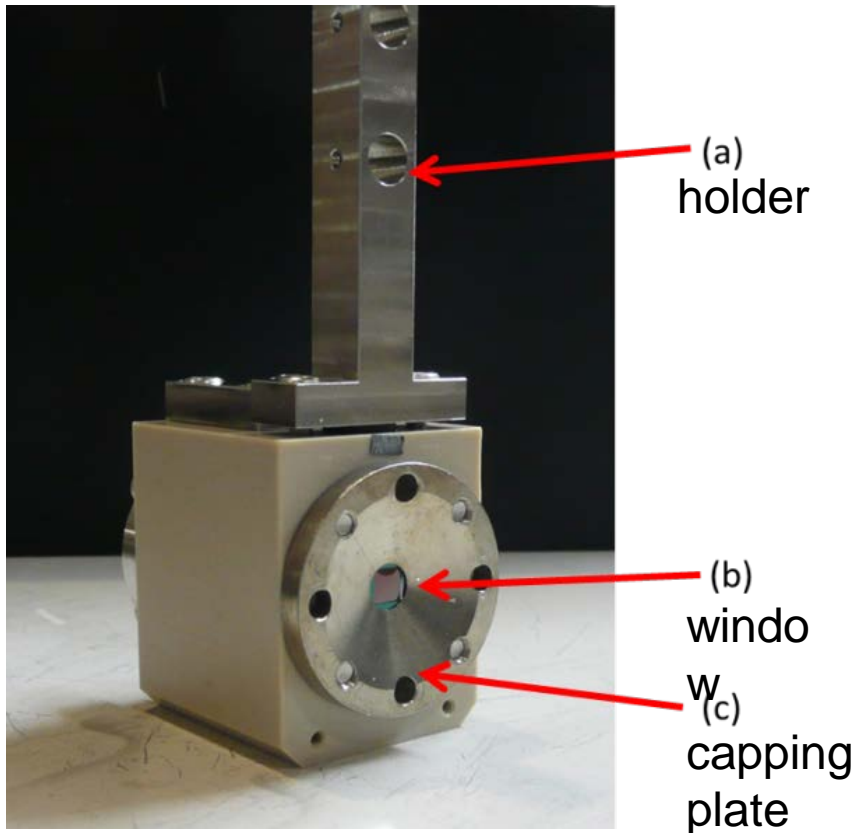


M. Yoshimura et al. in Memoir, 2017.

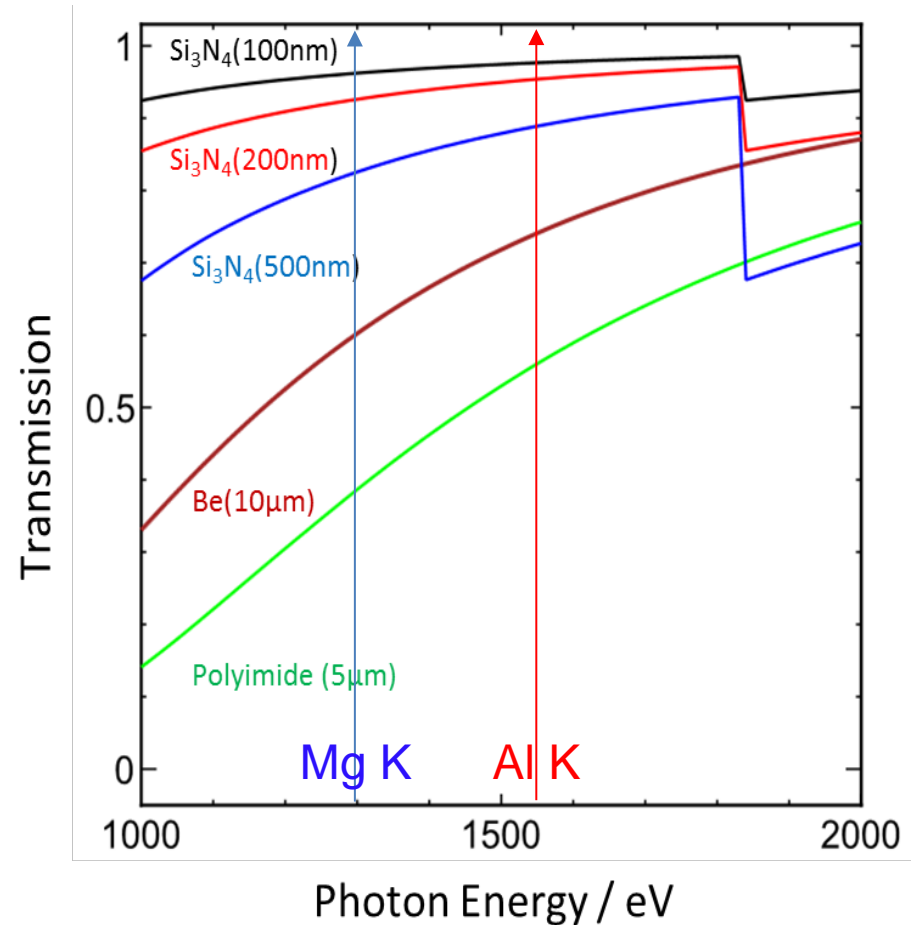


Mg 溶液試料の軟X線XAFS法の開発

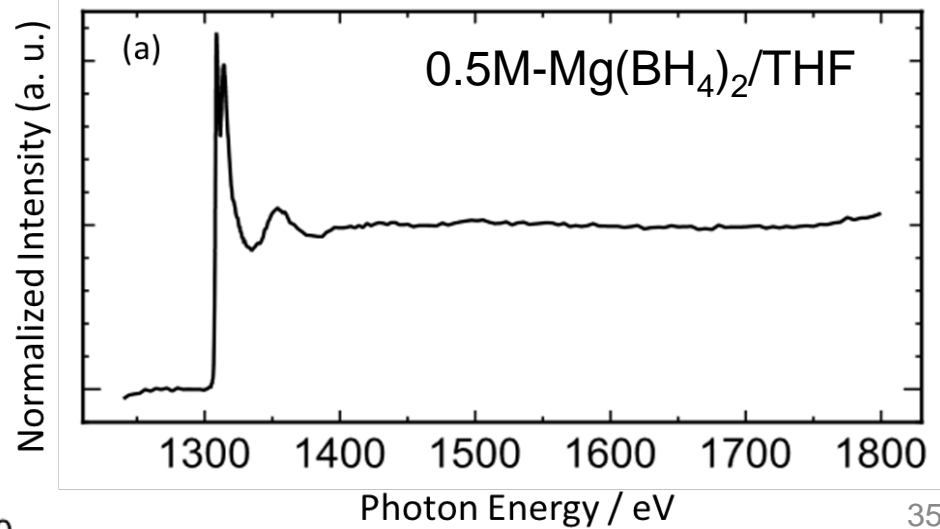
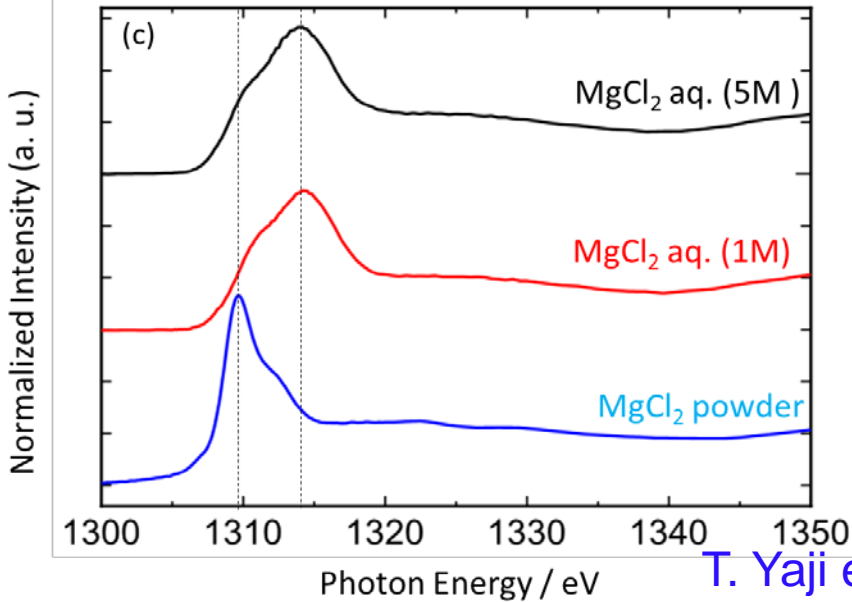
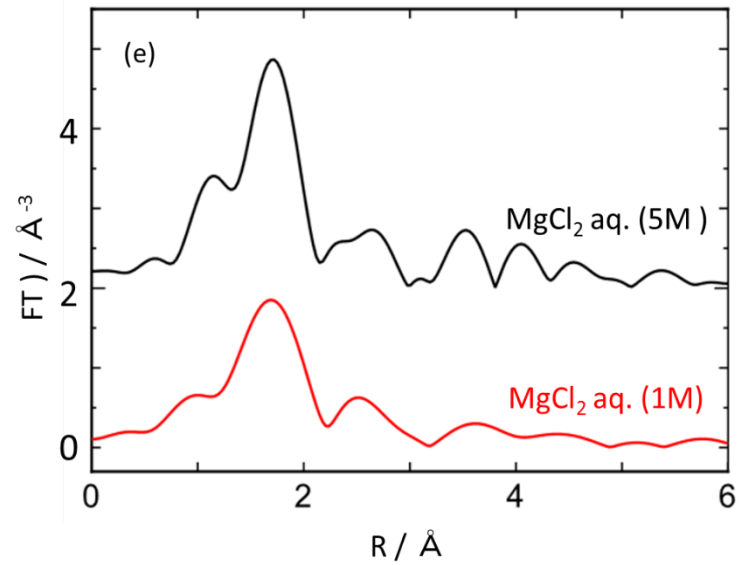
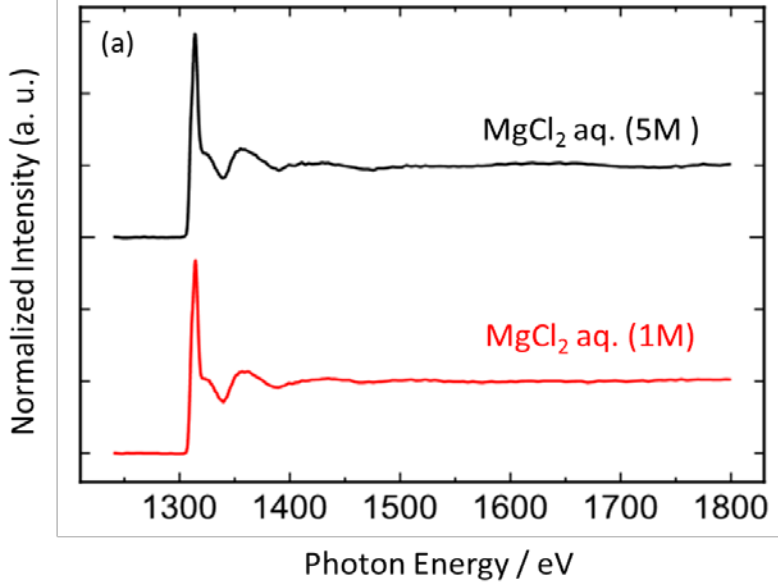
試料セル



薄膜透過率のエネルギー依存性

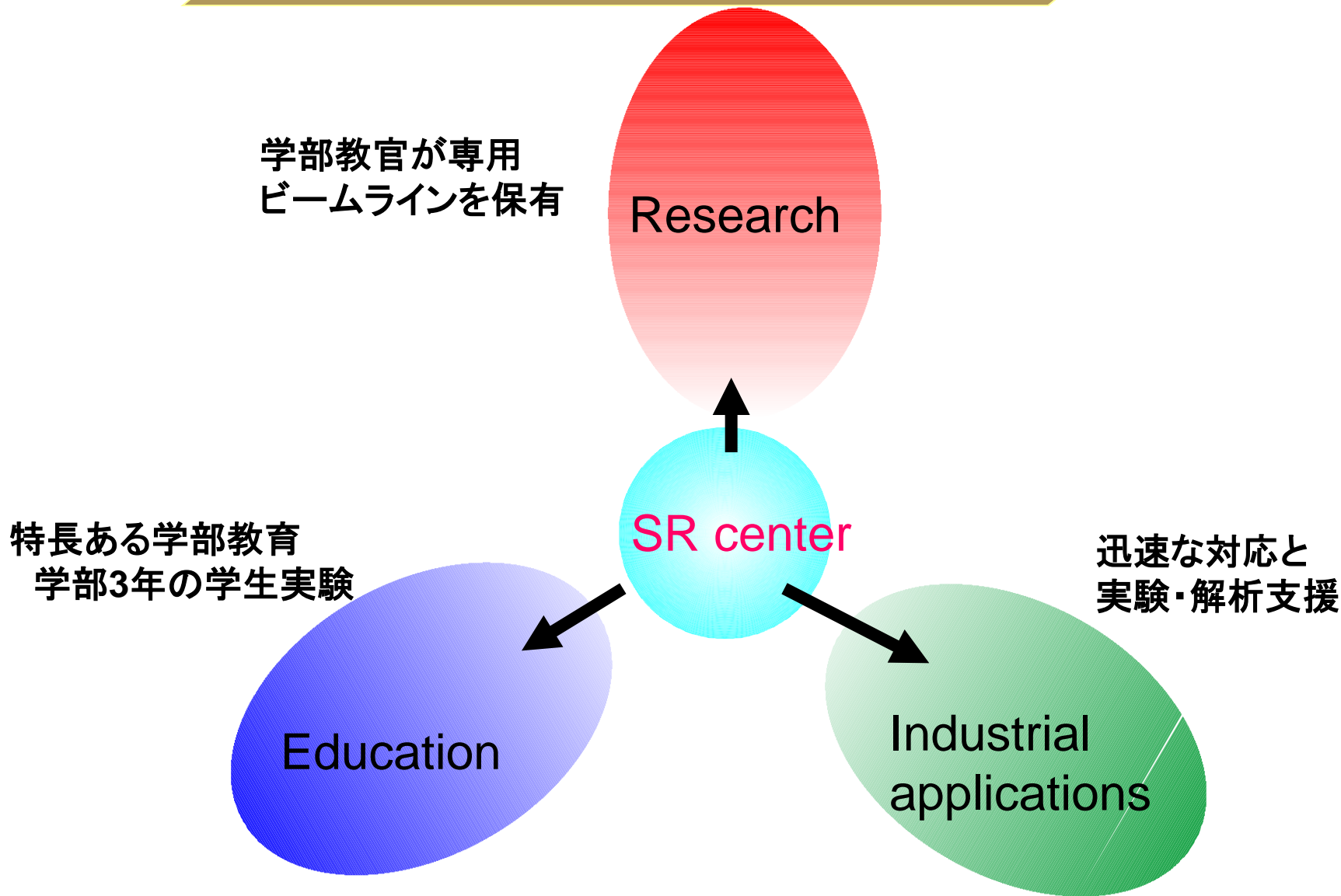


Mg 溶液試料の軟X線XAFS法の開発



立命館大学SRセンター運営方針

SRセンターの役割





軟X線XAFSを用いた2次電池関連研究(2010-2018)

- 金属硫化物正極を用いた革新型電池の評価.
J. Power Sources(2010, 2010, 2016), J. Electrochem. Soc. (2010), Solid State Ionics (2018, 2018), J. Am. Chem. Soc.(2017)
- 正極のSEI (表面・電解質界面) の評価
J. Power Sources(2010)
- リチウム空気電池の高度化とその評価.
Nano Letters(2103, 2016), Sci. Rep. (2014), Chem. Comm. (2014), Chem. Mater.(2016), Nature Comm. (2018), ACS Energy Lett. (2018)
- 蓄電池サイクル特性向上のための予備充放電の効果
J. Electrochem. Soc. (2015)
- 蓄電池における過電圧の評価
J. Electrochem. Soc. (2017)
- 革新型電池の充放電機構の解明
PNAS(2015), J. Mater. Chem.(2016, 2017), Nature Comm. (2017)
- シリコンナノシートを用いた機能性材料の開発とその評価
J. Am. Chem. Soc. (2010, 2010, 2012, 2016), Chem. Comm. (2014), Chem. Mater.(2015), Sci. Rep.(2015)



SRセンターの産業利用に対する方針

- 敷居を低くし、アクセスを容易にする。
ラボ装置とSPring-8のgapを埋めて裾野を広げる
→民間企業の利用では必ずしも最先端施設はいらない。
- 随時受け付け、迅速な対応をすること。
(要請から測定、解析まで)
- 測定・解析の支援をすること。
(hardwareからsoftwareへ)
- ユニークな材料評価法の開発
複数のビームラインにまたがる実験が可能
試料回りの高度化、使い易さ

外部利用の形態

成果占有利用

135,000円/日

成果公開利用

10,000円/日

センターにとってどちらも不可欠、車の両輪である。

文科省からの補助金がなくなった現在、如何にして、
大学上層部に納得してもらおうか？

社会貢献、産業貢献、学術貢献

→ これが大学のreputationに反映される！