PF-UA 報告

庶務幹事　阿部善也

令和 3 年 4 月より，高橋嘉夫 PF-UA 新会長の下，新しい幹事会，運営委員会の活動がスタートいたしました。PF ニュース前号（Vol. 39, No. 1）には高橋会長からの「会長挨拶」が掲載されておりますので，ぜひご覧いただければと思います。PF-UA には，その活動を支える 7 つの小委員会があります。以下，各小委員会の主な担当業務についてご紹介させていただきます。庶務小委員会は，会員への情報伝達のほか，庶務の統括や PF との連絡を執り行います。行事小委員会は，各種学術会合や講習会，また量子ビームサイエンスフェスタや，JSR（日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム）の運営に携わります。広報小委員会は，WEB および PF ニュースを利用した情報発信のほか，PF-UA 賛助会員の拡大に努めます。戦略・将来計画検討小委員会は，PF-UA や PF の将来計画への提言を行います。推薦・選挙管理小委員会は，運営委員会および次期会長の選挙管理を担当します。共同利用小委員会は，PF ユーザーやユーザーグループからの声を集約し，それに基づいた PF への意見の提案を行います。教育小委員会は，若手研究会や講習会などを含む広く教育に関係する事項を扱います。

昨年から世界中で始まった新型コロナウイルスの感染拡大に伴い，施設側，ユーザー側の双方にとって，大きな変化を余儀なくされました。一方で，オンラインでのリモート会議が普及したことで，PF-UA においても昨年度から幹事会・運営委員会などの集まりをオンラインの形で実施しております。昨年 9 月の第 37 回 PF シンポジウム，今年 3 月の第 38 回 PF シンポジウム（2020 年度量子ビームサイエンスフェスタ内で実施）共にオンラインでの開催となり，PF-UA 総会では現地開催だと参加困難な遠方の会員の方々にも多数ご参加いただくことができました。今年度の第 1 回幹事会・運営委員会についても 9 月にオンラインでの開催を予定しております。まずはコロナ禍という未曾有の苦境を施設・ユーザーで一体となって乗り越えていくべく，「ニューノーマル」時代に沿った体制や活動について意見を交わしながら，具体的な指針や計画を議論する予定です。

PF-UA 会員の皆様におかれましては，PF および PF-UA の活動についてご関心やご意見をお持ちでしたら，ぜひ PF-UA 事務局または庶務幹事までお知らせいただければ幸いです。PF-UA の活動は，会員の皆様からのご協力なくしては成り立たないものです。引き続き，皆様からのご支援を心よりお願い申し上げます。

PF-UA 小委員会メンバー

任期：2021 年 4 月 1 日～ 2024 年 3 月 31 日

庶務小委員会：阿部善也（委員長），植草秀裕，近藤寛，田中信忠，田渕雅夫，兵藤一行

行事小委員会: 北島昌史（委員長），藤井健太郎（委員長），稲田康宏，清水伸隆，山口博隆，横谷明徳

広報小委員会：古賀舞都（委員長），山本勝宏（委員長），雨宮健太，一國伸之，久保友明，吉田鉄平

戦略・将来計画検討小委員会：朝倉清高（委員長），若林裕助（委員長），今井英人，海野昌喜，鍵裕之，小林寿夫，千田俊哉，平井光博

推薦・選挙管理小委員会：田中万也（委員長），山崎信哉（委員長），阿部善也，齋藤智彦，兵藤一行

共同利用小委員会：上久保裕生（委員長），清水敏之（委員長），雨宮健太，齋藤智彦，山口博隆，米山明男

教育小委員会：上野聡（委員長），吉田真明（委員長），奥田弘司，金安達夫，小林幸則，佐藤友子，手塚泰久，橋本博

低速陽電子ユーザーグループ紹介

東京理科大学　長嶋泰之

はじめに

低速陽電子ユーザーグループは，低速陽電子実験施設（Slow Positron Facility, SPF）で得られる低速陽電子ビームの共同利用者からなります。メンバーは北大，東北大，筑波大，千葉大，東大，早稲田大，東理大，原子力機構，量研，産総研などに所属する研究者，それに SPF のスタッフの皆さん（和田健さん，望月出海さん，兵頭俊夫さん，Rezwan Ahmed さん）です。Ahmed さんは，2020 年度より物構研に設置された量子ビーム連携研究センター (CIQuS, サイキュース) 所属の博士研究員です。

SPF では，専用電子リニアックを用いて発生する陽電子を使って低速陽電子ビームを生成し，共同利用実験が行われています。加速器では電子をおよそ 50 MeV まで加速してタンタル標的に入射し，発生する制動 X 線の電子・陽電子対生成によって陽電子を生成します。これをタングステン中で減速し，負の仕事関数で決まる数 eV で再放出された陽電子を電場で最大 35 keV まで加速します。その後，陽電子は磁場によって（磁場に巻き付いて）各実験ポートまで輸送されます。

低速陽電子ビームを生成することは，^{22}Na 密封陽電子線源を使えば一般の大学や研究所の放射線管理区域で可能ですが，SPF のビームには，線源を利用する場合よりも強度が数桁高いという大きなメリットがあります。またリニアックの特性を反映してパルスビームとして得られるた

め，高強度パルスレーザーと同期させて使用することも可能です。近年，線源の価格が高騰して購入が容易ではなくなってきていることを考えると，ユーザーにとって大変有難い存在です。同様の施設は世界中にいくつかありますが，SPF はミュンヘン工科大学の原子炉を用いた高強度低速陽電子施設（Neutron Induced Positron Source Munich, NEPOMUC）と並んで，世界の最も重要な低速陽電子ビームの共同利用拠点です。施設ではスタッフの皆さんが，日夜，装置の管理から共同利用のサポートまで尽力してくださっています。

SPF で展開されている実験で最も重要なものは，全反射高速陽電子回折（TRHEPD）法による固体表面の構造解析です。これは低速陽電子ビームを試料表面すれすれの角度で入射して回折像を得ることによって，結晶表面の構造解析を行うものです。反射高速電子回折（RHEED）法の陽電子版ということができますが，陽電子の固体内でのポテンシャルエネルギーは，電子の場合と異なり真空中よりも高いため，浅い角度で入射すると全反射し内部に侵入することがなく表面第 1 層のみの構造解析が可能です。角度を少しずつ大きくしていくと，2 層目，3 層目の情報も得られるようになります。この手法によって表面数層の構造が手に取るようにわかります。

そのほかに，陽電子と電子の束縛状態であるポジトロニウムが固体表面から放出される様子を調べることによってポジトロニウム生成機構や結晶のバンド構造を調べたりするためのポジトロニウム飛行時間装置や，ユーザーが持ち込んだ装置を設置するための汎用ポートが用意されています。

2020 年の夏に，陽電子生成部が 10 年ぶりに新しくなり，ビーム強度が増大しました。以前は $10^{7}e^{+}$/s の半ば以下だったビーム強度が $10^{8}e^{+}$/s の大台に乗りました。これによって，新たな成果が次々と得られることが期待できます。

最近の研究成果１：グラフェン超伝導材料の原子配列解明

東大，早稲田大，原子力機構，SPF の研究チームは，これまで未解決だった超伝導を示す炭素原子層物質グラフェンとカルシウムの 2 次元化合物の原子配列を，TRHEPD 法を用いて初めて決定しました。グラフェンを利用した新たな化合物の原子配列を解明したことで，エネルギー損失ゼロの超高速情報処理ナノデバイスなどなどの材料開発への応用に道を開くものです。

Y. Endo *et al*., Carbon **157**, 857 (2020).

最近の研究成果２：Ge(111) 基板上の二重三角格子

Ge(111) 基板上に ZrB_2 薄膜をエピタキシャル成長させると二次元 Ge 層が形成されるということが，走査型トンネル顕微鏡（STM）観測と内殻光電子分光などの測定結果から分かっていたものの，その構造の詳細は不明でした。TRHEPD 法によって，この二次元 Ge 層の構造が「二重三角格子」であると特定されました。二重三角格子には,「フラットバンド」と呼ばれる，強磁性をはじめとする様々な興味深い特性を示す電子状態の発現が期待されています。角度分解光電子分光（ARPES）測定と，TRHEPD で特定された構造をもとにした第一原理電子状態計算によって，基板上に二重三角格子が形成された場合の電子状態を調べました。

A. Fleurence, *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 201102(R) (2020).

最近の研究成果３：ポジトロニウム負イオンの分光

東理大，理研，SPF の研究チームは，陽電子 1 個と電子 2 個が束縛し合っているポジトロニウム負イオンを生成し，その分光を行うことに成功しました。誰も容易に実現できるとは考えていなかった，ポジトロニウム負イオンの光脱離や共鳴状態の生成と観測が可能になりました。最も単純な三体系であるポジトロニウム負イオンの分光実験が可能になったことで，三体量子系の研究の発展が期待されます。

K. Michishio *et al.*, Nat. Commun. **7**, 11060 (2016)

産業利用ユーザーグループの紹介

（株）日立製作所研究開発グループ　米山明男，高松大郊
日本製鉄株式会社　村尾玲子，原野貴幸
（株）日産アーク，新構造材料技術研究組合
苑　秋一，伊藤孝憲
（株）神戸製鋼所，新構造材料技術研究組合　高橋佑輔

１．産業利用ユーザーグループの概要

本ユーザーグループは，PF における産業利用の推進と発展を目的として設立され，放射光計測を主に産業に活用する民間企業のユーザーを中心に構成・運営されています。他のユーザーグループが計測手法や装置を核として集まっているのに対して，利用形態で集まっているところが大きく異なります。このため，XAFS や XRD からトポグラフィーやイメージングまで利用している計測手法は非常に多岐にわたっています。このような状況の下，産業利用の仕組みや活用方法だけでなく，各計測手法に関する各種情報の交換の場として，年 1 回のユーザーミーティングや PF 研究会の開催などを行っています。

２．本グループの主な活動

2.1　PF 研究会

これまでに以下の PF 研究会を提案・開催してきました。各会とも多くの方々にご参会頂き，各計測手法に関する情報交換に加え，PF における産業利用のあり方や発展などについて深い議論を行うことができました。詳細は各研究会の報告書をご参照ください。（https://www2.kek.jp/imss/pf/science/publ/pfproc.html）

2014/11　「放射光イメージングの産業利用の現状と将来展望」
2016/1　「放射光のオンリーワン計測と産業利用展開」

2016/11 「高エネルギーX線・縦偏光を用いる先端研究の現状と将来の展望」
2020/10 「X線干渉計と縦型ウィグラーを用いた超高感度画像計測の現状と将来展望」

2.2 各ユーザーの利用例

本ユーザーグループのメンバーによる PF の代表的な産業利用例を以下ご紹介致します。

2.2.1 走査型透過X線顕微鏡（STXM）を用いた炭素繊維強化プラスチックの顕微化学状態解析

（日本製鉄（株） 村尾玲子，原野貴幸）

炭素繊維とエポキシ樹脂の複合材料である炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は，樹脂と炭素繊維（CF）の接着性が力学特性の支配因子の一つであることが知られています。樹脂と CF の接着性を解析するために，PF BL-13A* の走査型透過X線顕微鏡（Scanning Transmission X-ray. Microscopy：STXM）[1] を用い，境界面領域の炭素 K-edge XANES イメージングを行いました。炭素の XANES イメージングを行うことで，官能基や化学結合の種類や分布を調べることが出来ます。STXM はフレネルゾーンプレートで約 40 nm に集光したX線ビームを用い，試料を走査しながら吸収スペクトルを透過法で得る装置で，電子エネルギー損失分光法 (Electron energy-loss spectroscopy: EELS) と比較すると電子線による試料損傷がない長所があります。

図 1 に市販のポリアクリロニトリル（PAN）系 CFRP の薄片の観察結果を示します [2]。図 1 (b) は，CF の繊維軸に平行な断面と樹脂の境界部分の吸収コントラスト像です。炭素の C-OH 結合に由来する吸収ピークが存在する E=285.6 eV における像で，CF と樹脂の界面にいずれともコントラストが異なる領域が観測されました。図 1 (b) に破線で示した 3 つの領域の平均 XANES スペクトルが図 1(a) です。樹脂部と境界部には，C=C 結合，C-OH 結合，O(C-H)R 結合など，典型的なエポキシ樹脂に含まれる官能基に由来する吸収ピークが見られますが，樹脂部と境界部ではこれらの強度比が異なり，密着性をよくするための第三層の存在が示唆されます。一方，CF 部にはグラファイト由来の C=C 結合および C-C 結合が観測されました。図 1 (c) は各ピクセルのスペクトルを図 1 (a) の 3 相の平均スペクトルの線形結合でフィッティングし，相分率を RGB で色付けした結果です。炭素繊維と第三層の境界と比較し，樹脂と第三層の境界は色が重なっており不明瞭です。この結果から，CF と樹脂の界面に厚さ約 100 nm のコーティング層が存在し，約 200 nm にわたって，樹脂に浸透していることが分かりました。

このような空間分解能数十 nm オーダーの 2 次元の XANES イメージングのスペクトル解析を通じて，CFRP の高強度化に向けて理想的なコーティング層の種類や厚み，浸透度合いを提案できる可能性があります。さらに，炭素繊維内部のドメイン構造の STXM を使った解析についても，本号の最近の研究からに投稿していますのでそちらもご覧ください。

[1] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono, *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 013704 (2016).
[2] T. Harano, R. Murao, Y. Takeichi, M. Kimura and Y. Takahashi, *Journal of Physics: Conference Series*, **849**, 012023 (2017).

* 現在，STXM は BL-19A に常設されています。

2.2.2 Al-接着界面の走査型透過X線顕微鏡による観察

（日産アーク，新構造材料技術研究組合 苑 秋一，伊藤孝憲 神戸製鋼所，新構造材料技術研究組合 高橋佑輔）

近年，自動車の軽量化に不可欠な要素技術として，異種材接合の研究が注目されている。中でも接着接合に関する関心は高く，高性能な接着技術の開発や，その信頼性を高めるためには，界面の接着メカニズムの理解が欠かせない。この目的には，サブミクロンの分解能で，接着接合界面における金属や接着樹脂の化学状態，形態を観察できる手法が理想的である。走査型透過X線顕微鏡（Scanning Transmission X-ray Microscopy：STXM）は，高い空間分解

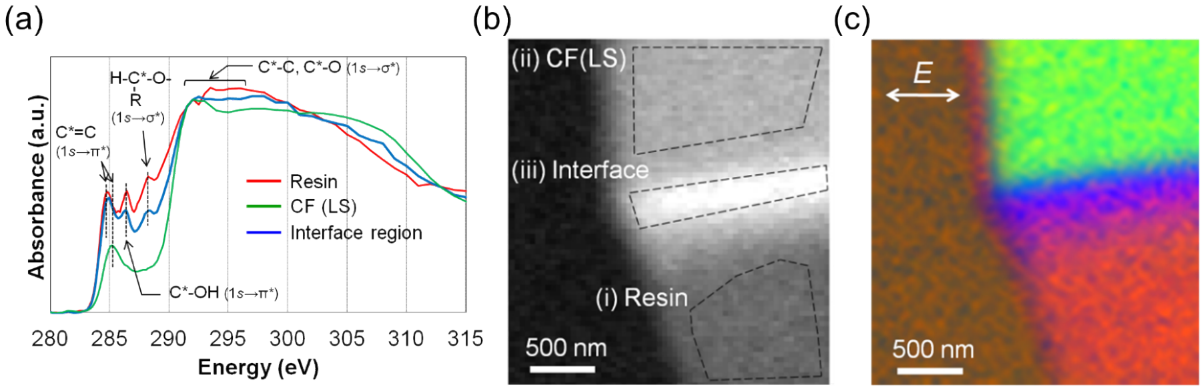

図 1 (a) 樹脂，CF および境界領域の C K-edge XANES スペクトル，(b) E=285.6 eV(C*-OH(1s → π*)) における CF，樹脂境界部の吸収コントラスト像。破線は (a) の (i) 樹脂，(ii) CF，(iii) 境界領域の平均 XANES を求めた領域を示す。 (c) XANES の線形結合解析により得た相分率の RGB 像（赤 : 樹脂，緑 : CF，青 : 境界領域の第三相）。 [2]

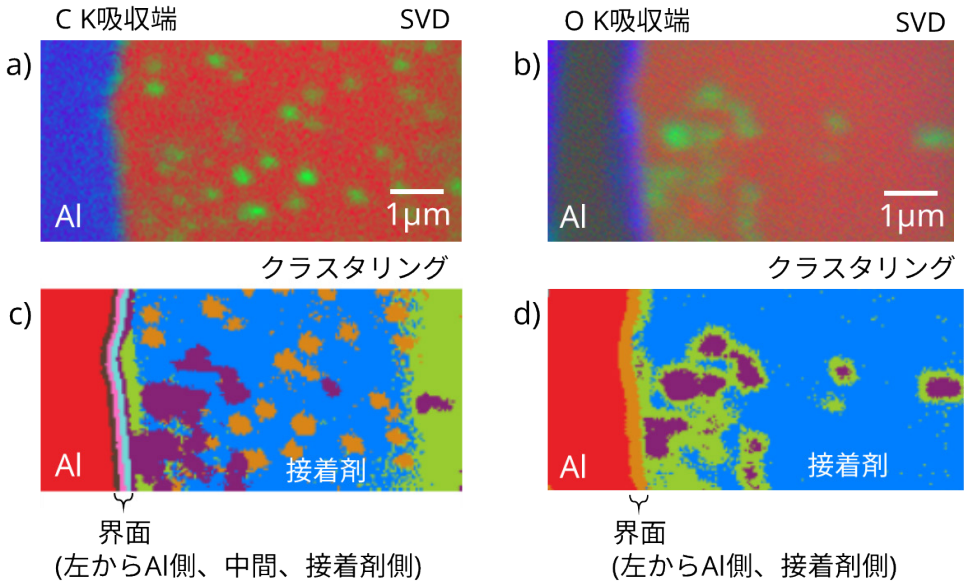

図 2　Al- 接着剤界面の STXM の SVD 解析とクラスタリング解析。 SVD 解析：a) C K 吸収端，b) O K 吸収端，クラスタリング解析：c) C K 吸収端，d) O K 吸収端

能（数十 nm）で化学結合状態が得られること，電子線と比べて試料ダメージが低いこと，10 μm 超える視野を観察できることから，接着接合界面のメカニズムの解析に有力な手法と言える。

近年，STXM で材料の接着界面を測定することが可能となっているものの，データ解析に関しては，特に標準試料がない場合の成分分離やその分布のフィッティングに課題が残っている。今回，集束イオンビーム（Focused Ion Beam：FIB）加工した Al- 接着剤界面を STXM で観察し，そのデータに対し Singular Value Decomposition（SVD）法 [1]，およびクラスタリング解析 [2] を実施した。図 2 a), b) に炭素（C），酸素（O）の K 吸収端の SVD 法による解析結果を，同図 c), d) にクラスタリング解析の結果を示す。SVD 法では，STXM から抽出したスペクトルにより各成分の数値分布を求めた。クラスタリング解析では主成分分析から相似成分のクラスタ化を行った。

2 つの手法ともに Al および接着剤とは成分の異なる相の分布が確認された。C K 吸収端では，クラスタリング解析においては界面に複数のクラスタが確認でき，界面も単一ではなく複数の相から成ることが分かる。一方，SVD 法ではこのような複数の相は確認できなかった。同様に O K 吸収端においてもクラスタリング解析では界面にバルクの接着剤と違う相が確認できたものの，SVD 法では明確な相は確認できなかった。

界面と界面層近傍のスペクトルを図 3 に示す。C K 吸収端のスペクトルを比較すると，Al に一番近い界面では π*，σ* 共に強度が高いことが分る。O K 吸収端では界面の π* は接着剤の母材部分とほぼ同じ強度を示している。これらの結果から C の電子状態が変化したことが示唆される。今後は，ラマン，IR などの他の分析法を用い相補的に界面を議論していく予定である。このように STXM を用いることで界面反応を数 10 nm レベルで議論することが可能

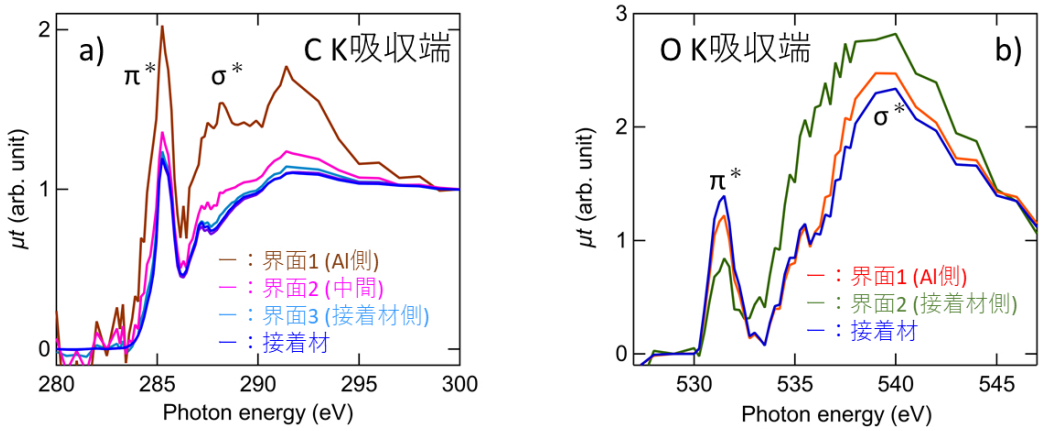

図 3　クラスタリング解析から得られた界面クラスタと母材のスペクトル。*μt* の規格化データ　a) C K 吸収端，b) O K 吸収端

となり，接着メカニズムの解明に向けた強力な武器となる。

謝辞

本成果は NEDO の委託業務「革新的新構造材料等研究開発」の結果得られたものです。また，BL-19A/B の STXM 実験に関して，武市様，山下様に多大なご協力を頂きました。ここに感謝を示します。

[1] I. N. Koprinarov, A. P. Hitchcock, C. T. McCrory, and R. F. Childs, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5358 (2002).

[2] M. Lerotic, R. Mak, S. Wirick, F. Meirer and C. Jacobsen, *J. Synchrotron Rad.*, **21**, 1206 (2014).

2.2.3 位相コントラスト X 線イメージングによる蓄電池動作中の電解液内イオン濃度分布のリアルタイム可視化

（（株）日立製作所　高松大郊）

リチウムイオン二次電池（LIB）を始めとする蓄電池の内部では，ナノ～ミリオーダーの空間的な階層構造，ミリ秒～年におよぶ時間的な階層構造が存在し，これらの空間的・時間的な階層構造が複雑に関連した反応過程が，電池の耐久性・出力特性・安全性などの特性に大きな影響を及ぼす。そのため，特性向上のためには，蓄電池内部で起こっている反応を十分理解して対策を立てる必要がある。放射光は，高強度かつ高い透過能，光学系や検出器の工夫によるミリ～ナノ程度までの空間分解能，エネルギーが可変による多くの解析手法，等の特徴から，密閉された LIB の非破壊その場評価に非常に有効である。これまでに我々は，放射光 X 線吸収分光 / 回折による LIB の充放電中その場計測を活用し，活物質粒子レベルの相変化挙動，電極 / 電解液ナノ界面挙動，合剤電極内での反応不均一性の把握，といった空間的・時間的な階層構造での反応理解を進めてきた。しかし，軽元素からなる“電解液”内の不均一性・動的挙動に関しては，従来の LIB その場計測法が適用できず，適切な計測法がなかったため，その詳細がブラックボックスであった。我々は，軽元素の可視化に有効な位相コントラスト X 線イメージング法を用いて，充放電中の電解液内のイオン濃度分布のその場可視化を試みた。BL-14C に常設された結晶分離型 X 線干渉計の光路に電池セルを設置し（図 4(a)），充放電中の正負極に挟まれた電解液内の X 線干渉像を透過法にて連続取得した。その結果，充放電中の LIB 電解液内でイオン濃度分布が発生している現場（過渡状態）を，位相シフトとしてその場可視化することに成功した [1]。特に連続高出力動作時にイオン濃度分布（濃度分極）が顕在化し，電池容量を規定する可逆的抵抗上昇の要因になることを実証した。

このような電解液内のイオン濃度分布の可視化は，車載用途の鉛蓄電池（LAB）でも重要である。近年，自動車からの CO_2 排出規制のため，ハイブリッド車（HEV），アイドリングストップシステム（ISS）車，電気自動車（EV）などが続々と市場投入されており，なかでも，信号待ちや渋滞停車時にエンジンを停止させる ISS 車は，HEV や EV に比べて大幅に低コストで低燃費を実現できるため急速に普及している。この ISS 車に搭載される LAB には，高頻度な高速充放電サイクルに対する高い耐久性が要求される。LAB では，充電で電極から放出された高濃度の硫酸イオンが自重によりセルの下部に沈降し，セル内電解液の上部と下部で硫酸イオン濃度が異なる“成層化”現象が発生する。この成層化は電池寿命に直結するため，ISS 車用 LAB では成層化をいかに抑制するかが鍵になる。この成層化挙動の可視化に位相コントラスト X 線イメージング法が有効と考え，充放電中の LAB における硫酸イオンの動的挙動の可視化に取り組み，図 4(b) に示すように充放電中の LAB 電解液内で成層化（上下での電解液密度差）が起こる現場を二次元像としてリアルタイムで可視化することに成功した [2]。

[1] D. Takamatsu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 1608.

[2] D. Takamatsu *et al.*, *Chem. Commun.* **56** (2020) 9553.

3．今後の活動方針

コロナの影響で活動が大きく制限されていますが，今後は積極的にミーティング等を開催して，高度な産業利用に向けた計測装置やビームラインの整備に関する要望や，より活発な利用に向けた施策等に関する提案を集約し，PF-UA を通じて，PF や関係機関に対して提言を行っていきたく考えています。

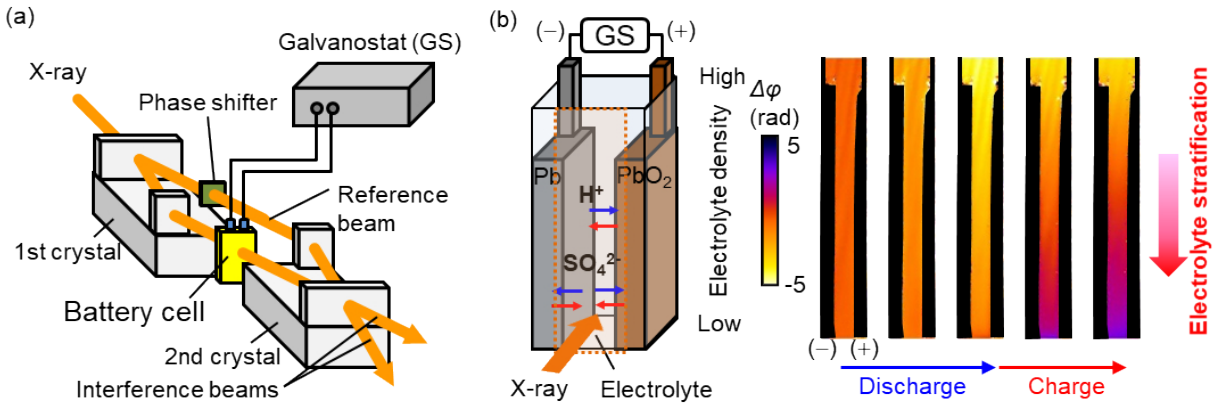

図 4　(a) BL-14C での電池オペランド計測の模式図，(b) 充放電中の鉛蓄電池における電解液内の成層化挙動の二次元像