

高エネルギー分解能 XAFS 計測への取組み

○瀬戸山 寛之, 河本 正秀, 岡島 敏浩

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

X線吸収微細構造 (XAFS) 測定は, 元素選択性をもった構造研究に用いられる手法であり, 着目原子の周辺構造 (隣接原子間距離や配位数など) と, その価数などの電子状態について情報を得ることができる. その測定対象は, 試料形態 (固体・液体) や, 結晶・非晶質に関わらず対応可能であり, 幅広い分野の試料に対して適用されている. XAFS スペクトルの吸収端近傍の微細構造は特に XANES 領域と呼ばれ, 物質の電子構造に敏感であり, 価数の評価に用いられているほか, 類似参照物質のスペクトルとの比較, いわゆる指紋認証法などにより, 化学状態や立体配位構造に関する情報を得ることができる. この XANES 領域に現れるプリエッジピーク等を詳細に観測するためには, XAFS 計測の高エネルギー分解能化が重要となる.

当センターにおいても, ビームライン性能向上の一環として試料に照射される X 線のエネルギー分解能向上についての検討を進めており, XAFS 測定利用を主として担当する BL11 において, (1) 分光器入射光の垂直発散角の制限, (2) 分光結晶の高指数面の利用, (3) 試料からの蛍光 X 線スペクトルの検出, の 3 条件について検討を行っている. (1) については, 分光器へ入射光する X 線ビームの垂直発散角をスリットで制限することによる高エネルギー分解能化の条件検討を行っている. (2) については, 現在使用している Si (111) を用いた 2 結晶分光器において, Si (333) に由来する高調波を計測に用いることを検討している. これは, Si (333) のロッキングカーブ半値幅が Si (111) のそれに対し約 1/3 まで減少することを利用した方法である. XOP (X-ray Oriented Programs) ⁽¹⁾ を用いたシミュレーションでは, X 線エネルギーが 6.5keV 程度以上の高いエネルギー領域で有効性が見込まれており, Mn や Fe 等の遷移金属を対象とする XANES 測定に適用することを検討中である. また, 分光結晶交換作業が不要であり, 運用面でのメリットも大きい. (3) に関しては, 物質中の正孔寿命による電子軌道エネルギーのブロードニングがエネルギー分解能に影響すること考慮し, 蛍光 X 線収量法による高エネルギー分解能 XAFS 計測の検討も進めている. 本発表では, (1), (2) についての取組みを中心に報告する.

(1) <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.4>

高エネルギー分解能XAFS計測への取組み

瀬戸山 寛之、河本 正秀、岡島 敏浩
九州シンクロトロン光研究センター

内容

- イントロ／モチベーション
- 高エネルギー分解能XAFS計測に向けた検討
 - ビームラインの入射X線の角度発散の制限
 - ビームライン分光器の結晶面の変更
 - 計測法による検討
- まとめ

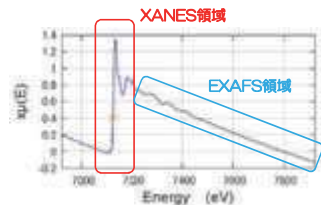
2

イントロ

X線吸収微細構造 (XAFS) 測定：
着目原子の周辺構造（隣接原子間距離、配位数）
価数などの電子状態

測定対象：
試料形態（固体・液体）や、結晶・非晶質に関わらず対応可能

→ 幅広い分野の試料に対して適用可能

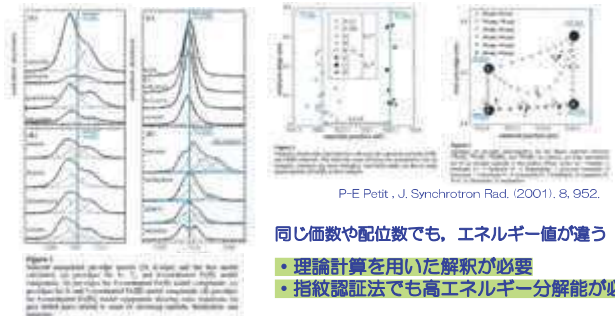


XANES領域から、
より詳細な情報を得るためには
高エネルギー分解能計測が必要

3

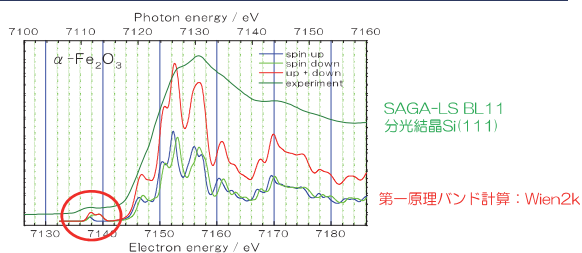
XANESの高エネルギー分解能化：PRE-EDGE

- pre-edge領域の高分解能測定による化学結合状態の詳細解析
Feをはじめとする3d遷移金属を対象として行われている。



4

XANESスペクトルの理論計算の進展

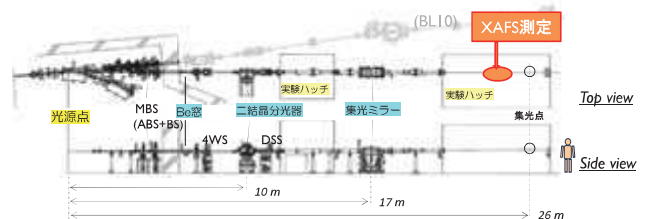


- 実験で得られるスペクトルの分解能が不足。
- 計算結果をブロードニングして実験結果を再現。
⇒情報を失ってしまう。

通常の利用条件に対して大きく手を入れることなく
高エネルギー分解能測定を（容易に）行えないだろうか・・・？

5

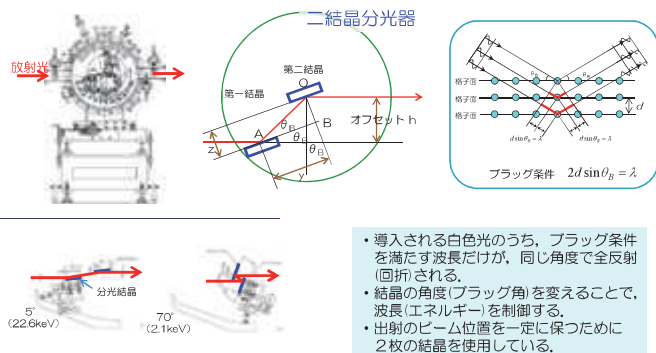
XAFSビームライン：SAGA-LS BL11



- ・光源：偏向電磁石、臨界エネルギー：1.9 keV、取込み角：8 mrad (Max)
- ・二結晶分光器、使用結晶：Si(111)、エネルギー範囲 2.1~23 keV
- ・集光ミラー：ペントシリンドリカル、Rhコート 溶融石英、 $R_{\text{sagittal}}=46.94 \text{ mm}$
- ・測定手法：XAFS（透過、蛍光収量、電子収量）、SAXS
- ・光量： $3 \times 10^9 \text{ photons/sec @ 300 mA}$ 、 $E_h=7.2 \text{ keV}$ (非集光条件)

6

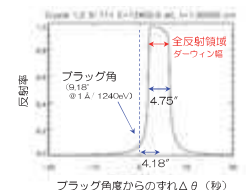
分光の仕組み：結晶分光器



分光の仕組み：単色性とは

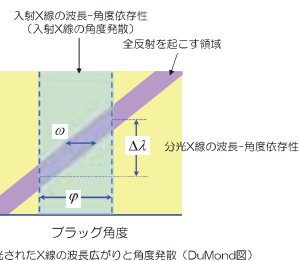
ブラッグ条件を満たした回折X線を利用

波長1Å (12.4keV) におけるSi (111) 反射の反射率曲線



「すれ」は、結晶における屈折の影響による。
(屈折率がX線領域では1よりわずかに小さいため、結晶表面を通過したX線はブラッグ角がわずかにずれる)

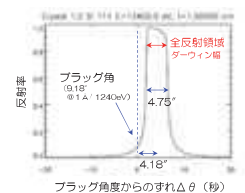
エネルギー (波長) に幅を持ってしまふ。



分光の仕組み：単色性とは

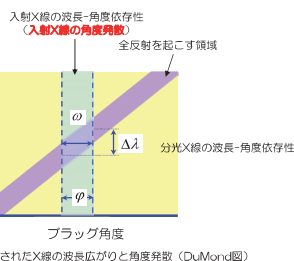
ブラッグ条件を満たした回折X線を利用

波長1Å (12.4keV) におけるSi (111) 反射の反射率曲線



「すれ」は、結晶における屈折の影響による。
(屈折率がX線領域では1よりわずかに小さいため、結晶表面を通過したX線はブラッグ角がわずかにずれる)

エネルギー (波長) に幅を持ってしまふ。



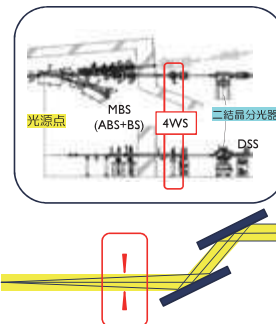
単色性向上のために 検討1

入射X線の角度発散を決める要素

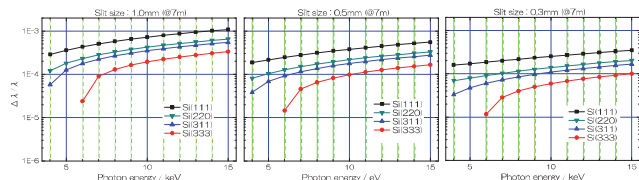
- 光源の放射角度分布
- 光源サイズと分光器の前に置かれたスリットで決まる幾何学的な角度発散

スリット幅で決まる角度発散

⇒ BL11 (偏向電磁石BL) では、
分光器の上流側に設置された
4象限スリットの縦サイズに
よって決められる。



スリットサイズによる単色性の変化



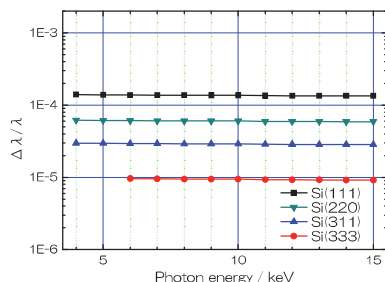
- スリットサイズとともに単色性が変化する

$$\text{単色性} : \Delta \lambda / \lambda = \sqrt{\omega^2 + \varphi^2} \cot \theta_B$$

ω : 結晶のダーウィン幅
φ : 入射光の角度広がり

平行化した入射光 ⇒ φ=0

単色性：並行光が入射した場合

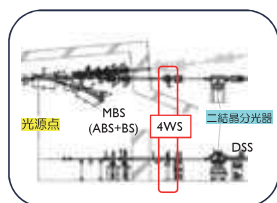


幅広いエネルギー範囲
で分解能を一定に保つ
ことが可能

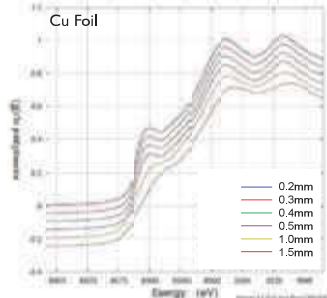
高分解能

・・・理想は、
平行化ミラーの導入・・・

分光器入射光の垂直発散角の制限



XANESスペクトルのスリット縦幅依存性



実験：XANESスペクトルのスリット幅依存性 (1.5mm~0.2mm)

13

単色性向上のために 検討2

分光に用いられるシリコン結晶(面)

反射面	d (Å)	エネルギー範囲 (keV)	
		5°	70°
111	3.135	22.7	2.1
220	1.920	37.0	3.4
311	1.637	43.4	4.0
333	1.045	68.1	6.3

分光器の「結晶交換作業」が必要となり、容易ではない。

現在使用中のSi(111)の角度制御の変更のみで対応可能

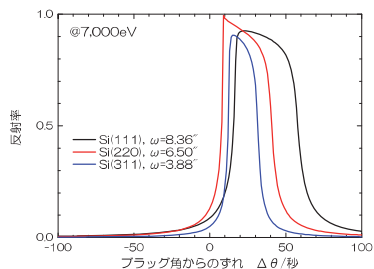
分光結晶(面)の変更

現在使用しているSi(111)を用いた2結晶分光器において、Si(333)に由来する高調波を計測に用いることを検討。

14

ロッキングカーブ(回折曲線)の比較 @7000eV

Si(111), Si(220), Si(311)



Si(111)に比べて鋭い全反射領域(ダーウィン幅)

Si結晶の消滅則

- (1) h, k, l : all odd
- (2) h, k, l : all even and $h+k+l=4n$

許容反射 : 111, 333, 220, 311

禁制反射 : 222, ...

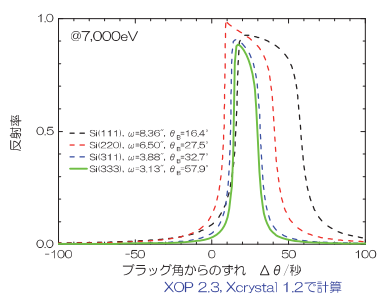
111反射の3倍波(333反射)が利用可能

※ XOP 2.3, Xcrystal 1.2による計算

15

7,000eVでのロッキングカーブの比較

Si(111), Si(220), Si(311), Si(333)



Si(333)反射のロッキングカーブは、Si(311)反射のものと同等かそれよりも狭い

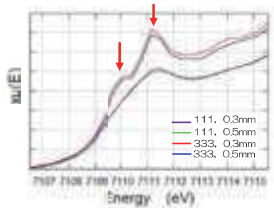
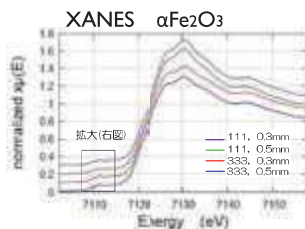
高エネルギー分解能化

16

Si(333)および垂直発散角制限によるE分解能検討

分光結晶面 : Si(333), Si(111)
スリット縦開口 : 0.5mm, 0.3mm

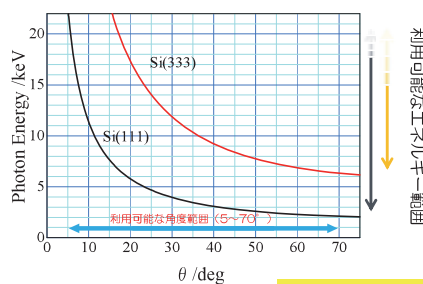
4条件で確認



Si(333)結晶面を使用することで、最も効果的に高エネルギー分解能XAFSが行える。

17

利用可能な光エネルギー範囲



Ni K 8.33 keV
Co K 7.71 keV
Fe K 7.11 keV
Mn K 6.54 keV
Cr K 5.99 keV

$d_{\text{Si(111)}}$: 3.1551 Å
 $d_{\text{Si(333)}}$: 1.0452 Å

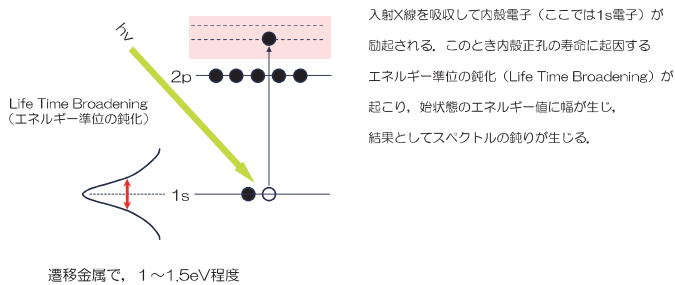
Si(333)を使用可能にし、結晶交換を行うことなくMn K端やFe K端などを対象とした高エネルギー分解能XANES計測が可能となった。

18

高E分解能XAFSへの検討： 透過法に対する蛍光X線収量法XAFSのメリット

【透過法の場合】

入射X線の吸収により内殻電子が励起

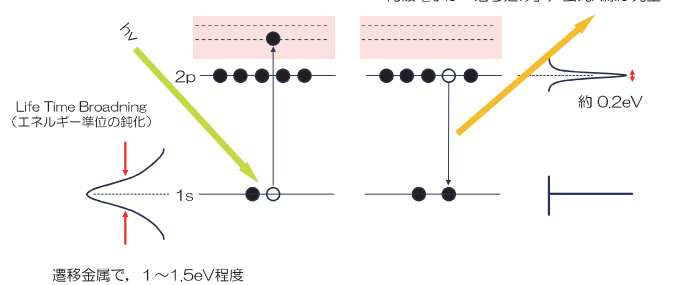


19

蛍光X線収量法XAFSのメリット

【蛍光X線収量法の場合】

入射X線の吸収により内殻電子が励起



20

多素子シリコンドリフト検出器の新規導入

低濃度元素を対象とした高分解能測定を実現するため、高計測率のシリコンドリフト検出器(SDD)素子を7個備えた多素子SDD蛍光X線検出器を導入し、微量元素を対象とした蛍光XAFS測定システムを立ち上げた。既存の検出器を用いたXAFS測定では検出感度やビームタイムが不足した超微量な元素のXAFS測定が可能となった。

- ・テクノエービー社製：XSDD50-07
- ・全有効面積：350mm²
(colimated to 50mm²×7素子)
- ・エネルギー分解能：244eV@5.9keV Mn K α
(Cu K α 対比 0.25 μs 、1000k OCR)



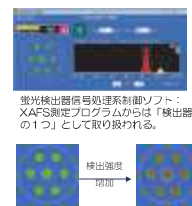
21

測定プログラム・データ処理ソフトウェア開発

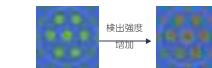
多成分系試料の蛍光XAFS測定では、観測される蛍光スペクトルのピーク帰属と目的元素ピークのウィンドウングが必要である。蛍光検出器の信号処理系をXAFS測定ソフトウェアから同期的に制御することで、「入射X線エネルギー×蛍光スペクトル」を2次元データとして記録するシステムと、その2次元データから目的元素ピークのウィンドウングを「事後」的におこなう処理ソフトウェアを開発した。



XAFS測定プログラム



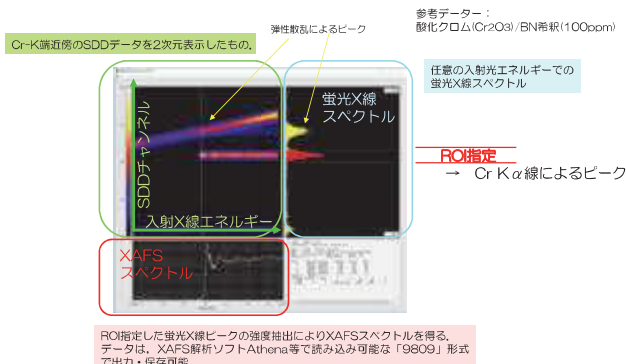
蛍光検出器信号処理系制御ソフト：XAFS測定プログラムからは「検出器の1つ」として取り扱われる。



各素子で検出される蛍光X線の強度を色で視覚的に表示し、セッティング調整や測定時の状況を把握できるようにした。

22

データ処理ソフトウェアの開発



23

まとめ

- 高分解能XANESスペクトル測定のため、垂直発散角制限スリットの使用、並びにSi(111)反射面の高次光を与えるSi(333)反射面使用の検討を行った。
- 現在のビームラインのセッティングを変更することなく、6.5keV～9keV (Mn K端、Fe K端、Cu K端)でのXANESスペクトルの高分解能測定が可能であることがわかった。
- Si(333)反射面を使用したXANESスペクトルの測定は、手軽に高分解能測定を行う上で有効な方法である。今後、ビームラインの最適化を図っていく。

◇謝辞 本研究の一部は、CREST「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」の助成を受けたものである。

24