

XAFS スペクトル測定法標準化のための基礎的検討 (1) Study on Standardization of X-ray Absorption Spectroscopy (1)

内山 智貴^a, 本間 徹生^a, 大坂 恵一^a, 伴 弘司^b, 仁谷 浩明^b, 君島 堅一^b, 森本 浩行^c,
長谷川 孝行^d, 池野 成裕^e, 瀬戸山 寛之^f, 岡島 敏浩^f
Tomoki Uchiyama^a, Tetsuo Honma^a, Keiichi Osaka^a, Hiroshi Ban^b, Hiroaki Nitani^b, Ken'ichi Kimijima^b
Hiroyuki Morimoto^c, Takayuki Hasegawa^d, Norihiro Ikeno^e, Hiroyuki Setoyama^f, Toshihiro Okajima^f

^a(公財)高輝度光科学研究センター, ^b高エネルギー加速器研究機構, ^c名古屋大学
^d兵庫県立大学, ^e(公財)科学技術交流財団, ^f(公財)佐賀県地域産業支援センター九州シンクロトロン
光研究センター
^aJASRI, ^bKEK, ^cNagoya University, ^dUniversity of Hyogo, ^eASTF, ^fSAGA-LS

本課題では、XAFS スペクトル測定手法の標準化に向けた基礎的検討を行った。入射 X 線のエネルギーを回折法により算出したところ、2 結晶分光器の角度から計算した X 線エネルギーと一致した。次に、アッテネータを用いて X 線強度を定量的に変化させながらイオンチャンバーからの信号を計測し、検出器の線形性を確認した。また、標準化前のスペクトルとして 5-20 keV の硬 X 線領域に吸収端を有する元素についてデータを取得した。

キーワード： X 線吸収分光法、XAFS 標準化

背景と研究目的：

X 線吸収分光法 (XAS) は、結晶構造を持たない試料であっても、任意の元素の化学状態や局所構造を解明することができる強力な分析手法である。そのため、様々な学術分野で XAS の需要が増加しており、1つの放射光施設に2本以上の XAS 専用ビームラインがあることも珍しくない。最近では、SPring-8 だけでなく SAGA-LS や Aichi-SR といった国内の複数の放射光施設を横断的・相補的に利用する研究グループも増えてきている。そのような中、今後問題になると考えられるのが、施設間での X 線吸収スペクトルの互換性である。各施設で光学系や測定条件、計測方法が微妙に異なるため、他施設で測定したスペクトルを同等に取り扱うことができず、研究者間でデータを比較することができない可能性が高い。多くの研究者が複数の放射光施設を横断的・相補的に利用することは、国内の産業・学術研究を促進し、成果を早期に社会に還元するためには重要であることから、施設間でのスペクトル互換性を担保することは、急務である。しかし、現在に至るまでスペクトルの互換性を検討した例はなく、これを担保するために標準化すべき計測手順やパラメータもわかっていない。

そこで申請者らの所属する JASRI では光ビームプラットフォーム事業に参画し、ラウンドロビン (同じ試料を他施設で測定し比較すること) など、X 線吸収スペクトル測定手法の標準化に向けた基礎的検討を行っており、今年度は 5-20 keV の硬 X 線領域に吸収端を有する元素についてデータを取得した。

また、本課題では、標準化を遂行するにあたり、入射 X 線のエネルギーと吸光度が現行の方法で精度よく計測されているかどうか、改めて評価する方法を BL14B2 が提案・実証することも目的としている。これにより高い信頼性を有する「基準の XAFS スペクトル」を各施設に提示し、ラウンドロビンで得られたデータと比較することで標準化に向けた検討を行うことが可能になる。

実験：

入射 X 線のエネルギーの評価：

入射 X 線のエネルギーは 2 結晶分光器の角度 (エンコーダ値) から計算されている。しかし、エンコーダ値を入射 X 線のエネルギーとして採用しても差し支えないことを裏付けるデータは存在しない。そこで BL14B2 の架台の下流に設置してある回折計^[1]を用いて、回折法による入射 X 線のエネルギーの決定を試みた。2 結晶分光器の角度 (エンコーダ値) から入射 X 線のエネルギー (E(mono)) を算出すると同時に、回折計に設置した Si の回折角から入射 X 線のエネルギー (E(dif)) を見積もった。今回は、分光器に Si(111)を用い、E(mono) = 8.651, 9.110, 9.570, 10.030, 10.503 keV

の5点について、 $E(\text{dif})$ を計算した。

吸光度の評価：

吸光度は I_0 , I_1 と呼ばれる試料前後に設置されたイオンチャンバーの信号強度から計測されるため、X線強度に対する検出器の線形性が担保されている必要がある。そこでアッテネータ (Al箔 50-450 μm) を用いて X線強度を定量的に変化させながらイオンチャンバーからの信号を計測し、線形性が確保されているかどうか確認した。また、電流アンプの増幅率を 10^7 , 10^8 , 10^9 と変化させて計測し、X線エネルギーは 10.503 keV、イオンチャンバーのガス組成は I_0 を N_2 、 I_1 を N_2 70% + Ar 30% とした。

標準試料測定：

標準化を実施する前のスペクトルの収集、および他施設とスペクトルを比較するため、BL14B2 で従来用いている光学系のパラメータ・測定条件 (高調波抑制ミラーの角度、各スリットの開口幅、ロックンカーブ測定角度、イオンチャンバーのガス組成) で標準試料の測定を実施した。測定は透過法で行い、分光器は Si(111) を用いた。ステップスキャン、クイックスキャンの両方で分光器を掃引し、データを取得した。測定試料は、Ti 箔、 TiO_2 (アナターゼ型)、V 箔、Cr 箔、Mn 箔、Fe 箔、Co 箔、Ni 箔、Cu 箔、CuO、Zn 箔、ZnO、Ta 箔、W 箔、 WO_3 、Pt 箔、Au 箔、Pb 箔、PbO、Zr 箔、 ZrO_2 である。Ta, W, Pt, Au, Pb については L_{III} 吸収端、その他の元素は K 吸収端のスペクトルを収集した。

結果および考察：

入射 X 線のエネルギーの評価：

まず始めに Cu K-edge の吸収スペクトルを測定し、プレエッジピーク位置が 12.7185° (8.9813 keV) となるように 2 結晶分光器の角度を校正した。 $E(\text{mono}) = 8.651, 9.110, 9.570, 10.030, 10.503$ keV と変化させて Si 111 の回折プロファイルを収集した結果を図 1 に示す。

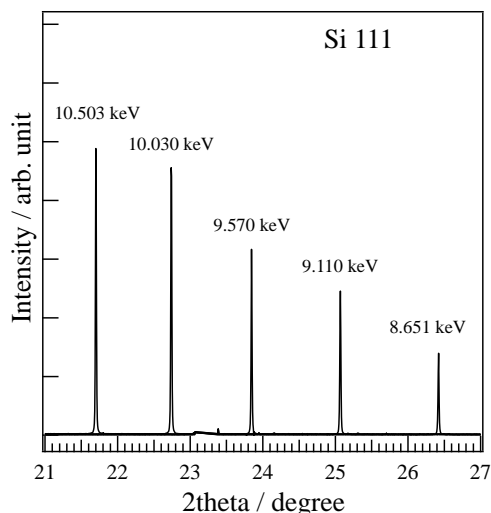


図 1 $E(\text{mono})$ を変化させた際の Si 111 の回折プロファイル
(図中の数値は $E(\text{mono})$ に対応している)

図 1 の結果より Si 111 回折の格子面間隔を 3.1355 \AA 、波長 1 \AA の X 線のエネルギーを 12.3984 keV として計算した $E(\text{dif})$ の結果を表 1 に示す。 $E(\text{mono})$ と $E(\text{dif})$ の差 (絶対値) の最大値は 0.6 eV、平均値は 0.3 eV、標準偏差は 0.3 eV となった。入射 X 線のエネルギーが 9-10 keV であるのに対し、これらの数値は 4 桁も小さいため、今回の測定範囲内では、 $E(\text{mono})$ と $E(\text{dif})$ は、ほとんど一致していると考えられる。すなわち、8.651-10.503 keV の X 線エネルギー範囲において Cu のプレエッジピークを 12.7185° (8.9813 keV) となるように分光器を校正する方法は妥当であったと考えられる。ただし、この結果は Si の 111 回折ピークのみを用いて計算した結果であり、今後、高次の回折線を含めたデータ取得・解析を行うことでさらに精度の高い結果が得られると考えられる。

表 1 E(mono)と E(dif)の関係

E(mono) / keV (エンコーダ値)	E(dif)* / keV (Si(111)の回折角 θ)
8.6508 (13.2115°)	8.6514 (13.2106°)
9.1101 (12.5342°)	9.1100 (12.5344°)
9.5704 (11.9223°)	9.5698 (11.9230°)
10.0297 (11.3689°)	10.0297 (11.3689°)
10.5030 (10.8502°)	10.5031 (10.8501°)

*計算に用いた物理定数は以下の通り

$$d(\text{Si}(111)) = 3.1355 \text{ \AA}$$

$$hc = 12.3984 \text{ keV}\cdot\text{\AA}$$

吸光度の評価:

I_0 , I_1 イオンチャンバーの信号強度と Al の厚さから計算した X 線透過率をプロットし、どの増幅率においても、相関係数 $R=0.999$ の直線関係が得られた (図 2(a)~(f))。図中横軸の Transmission は X 線の透過率を示し、Al の厚みと 10.503 keV における Al の吸収係数から算出した。

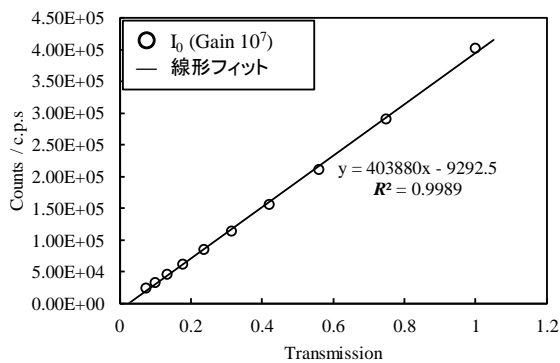
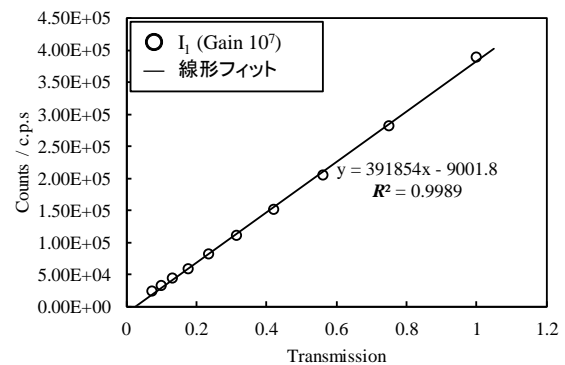
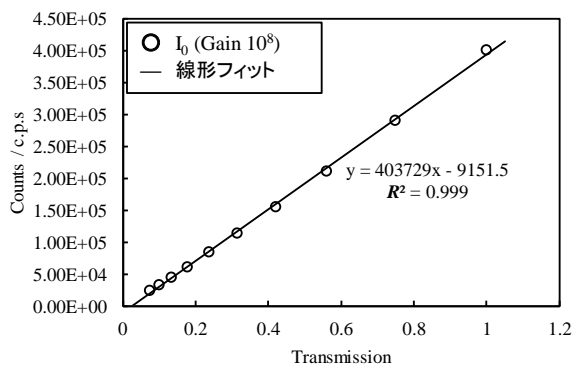
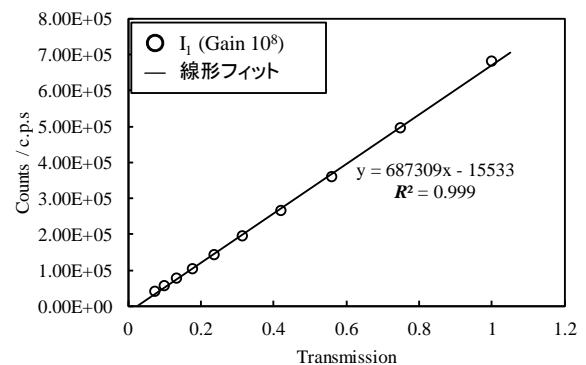
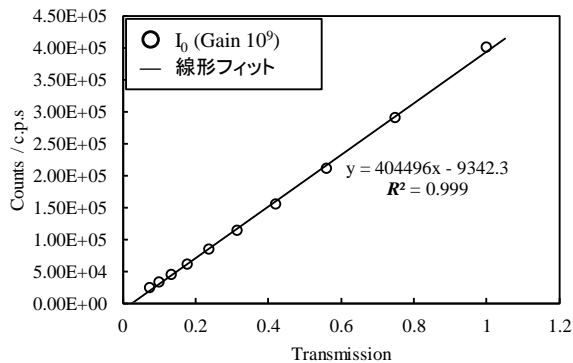
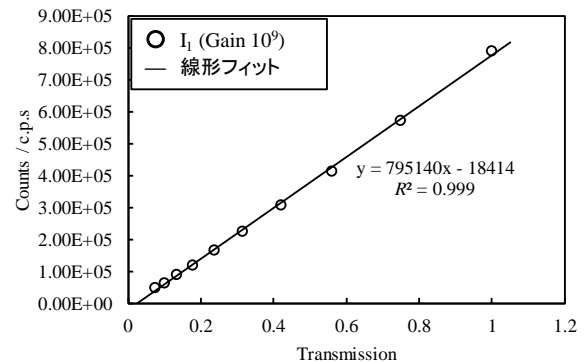
(a) I_0 イオンチャンバー, 増幅率 10^7 (b) I_1 イオンチャンバー, 増幅率 10^7 (c) I_0 イオンチャンバー, 増幅率 10^8 (d) I_1 イオンチャンバー, 増幅率 10^8 (e) I_0 イオンチャンバー, 増幅率 10^9 (f) I_1 イオンチャンバー, 増幅率 10^9

図 2 イオンチャンバーの線形性評価結果

I_0 イオンチャンバー: S 型 170 mm, 電極長 140 mm

I_1 イオンチャンバー: L 型 310 mm, 電極長 280 mm

しかしながら、透過率 0%、すなわち X 線がイオンチャンバーに入っていない点まで直線を外挿すると、カウントがマイナスになることがわかる。この原因については現在のところわかっていないが、イオンチャンバーの非線形性や暗電流が最適な設定値でなかったこと、アッテネータとして使用した Al の厚みムラが挙げられる。

標準試料測定：

図 3 に標準試料を測定した結果を一部の元素について示す。TiO₂ はステップスキャン (25 分=1500 秒) と同じ質の XANES スペクトルを得るためにクイックスキャンで 624 秒を要したが、CuO では BL14B2 で可能な最短の掃引時間である 45 秒でステップスキャン (17 分=1020 秒) と同様の質の XANES スペクトルが得られていた。表 2 に測定した全試料について、ステップスキャン (T(step)) と同等な XANES スペクトルを得るために要したクイックスキャンの測定時間 (T(quick)) を示した。今回得られたデータをもとに、他施設との比較を行い、各施設の現状についてまとめていく予定である。

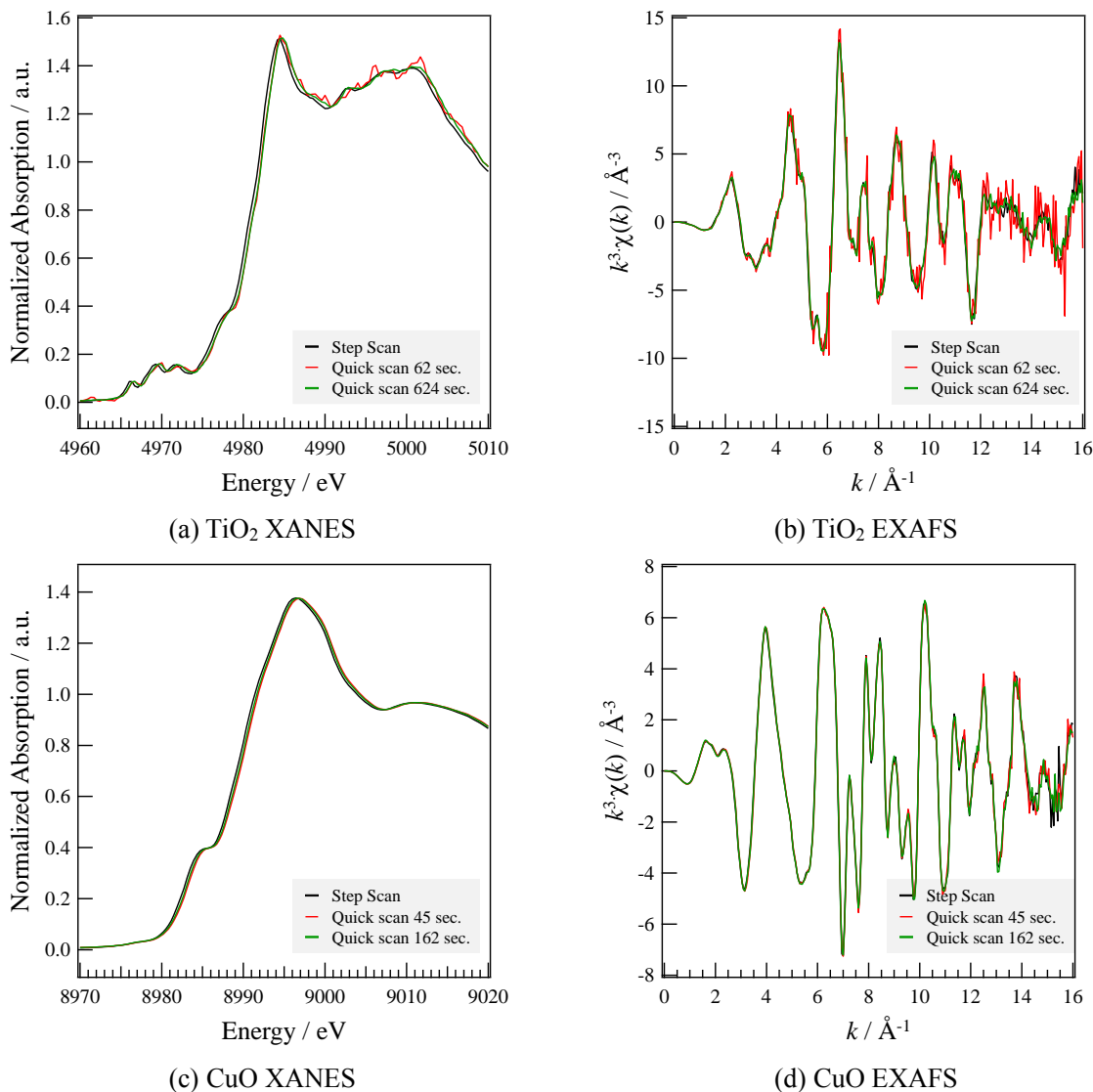


図 3 標準試料 (TiO₂, CuO) 測定結果

表 2 測定した標準試料における T(step)と T(quick)

標準試料	Ti 箔	TiO ₂	V 箔	Cr 箔	Mn 箔	Fe 箔	Co 箔	Ni 箔	Cu 箔	CuO	Zn 箔
T(step) / s	1500	1500	1380	1320	1260	1260	1200	1140	1020	1020	1080
T(quick) / s	62	624	42	43	43	44	44	45	45	45	45

ZnO	Ta 箔	W 箔	WO ₃	Pt 箔	Au 箔	Pb 箔	PbO	Zr 箔	ZrO ₂
1080	1080	1080	1080	1020	1020	1020	1020	1020	1020
45	45	46	46	46	46	47	47	48	48

今後の課題：

E(mono)とE(dif)の関係については、高次の回折線を含めたデータ取得・解析を行い、20 keV 以上でも同様の評価を実施していく。標準試料のデータ収集も20 keV 以上に吸収端を有する元素について実施していき、他施設との比較を行う予定である。本課題は、文部科学省共用プラットフォーム事業「光ビームプラットフォーム」(URL: <http://photonbeam.jp>)の一環として実施したものである。

参考文献：

[1]大坂恵一 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) **5**, 74–77 (2017).

©JASRI

(Received: March 30, 2017; Early edition: June 23, 2017;
Accepted: July 18, 2017; Published: August 17, 2017)