チューナブルX線アンジュレータによる高輝度XAFS

工業技術院 電子技術総合研究所 電子基礎部 大柳 宏之、李 哲虎 ローマ大学

N. L. Saini

㈱東レリサーチセンター

橋本 秀樹

㈱島津製作所

喜利 元貞、神野 正文、上野 良弘

財団法人高輝度光科学研究センター 放射光研究所 石井 真史 大阪大学 基礎工学部

桑原 裕司、斉藤 彰 東京工業大学

泉康雄

1. はじめに

X線吸収分光(XAFS)注1は光電子をプローブと して内殻励起の終状態効果から物質の電子状態や原 子配列を調べるX線分光法である。手法の詳細と最 近の10年間の成果については解説[1]を参照された い。10¹⁹/cm³以下の濃度領域の固体試料や10¹⁴/cm² 以下の表面原子を対象とするXAFSには蛍光検出法 が用いられる。蛍光検出法では光源の輝度と検出器 の効率がキーポイントである。そのため各国の放射 光施設において挿入光源を半導体多素子検出器と組 み合わせたXAFSの高感度化に関するR&Dが進め られている。ESRF、APS、SPring-8等の第3世代蓄 積リングでは低エミッタンス (<10nmrad)の恩恵 で硬X線領域をカバーするアンジュレータが広く使 われるようになった。アンジュレータはウイグラー に比べて格段に指向性が高くビームの平行性が高い ので表面敏感な配置など高輝度ビームを必要とする 実験には恩恵が大きい[2]。SPring-8では共同利用 ビームラインの一部を全国の研究者がワーキンググ ループを組織して建設しているが、ここで紹介する BL10XUには本稿の共著者を中心に組織された高輝 度XAFSグループが設計・製作を担当した蛍光 XAFS測定装置が設置されている。立ち上げ作業は 1997年12月から1998年10月までの約1年間をかけて 行われた。標準型アンジュレータ(U32V)のギャ

ップを分光器に同期して制御することにより、1次 光および3次光を用いて5~30keVのエネルギー範囲 において高エネルギー分解能のX線吸収スペクトル を得ることができる。BL10XUステーションは高感 度蛍光XAFSを目的として設計されたが、クライオ スタットに単結晶試料をマウントしたままで任意の 結晶軸に電場ベクトルを平行にすることができるた め、偏光依存スペクトルの温度変化が容易に行える。 検出器システムとしては高密度ピクセル検出器を開 発したが、これについては現在、調整段階であるの で別の機会に譲り、本稿ではアンジュレータのギャ ップ制御等のXAFS装置の基本性能について述べ る。

2.高輝度XAFS

2-1. アンジュレータの特徴

アンジュレータの特徴は、高輝度、平行性、コヒーレンスにすぐれていることの他、偏光性が容易に制御できることである。特に偏光制御は磁気円二色性(XMCD, X-ray magnetic circular dichroism)に有利な性質で、一足先にアンジュレータによる研究が開始されたESRFを中心に活発な研究が行われている。平行性のよいビームが得られることは高分解能光学系にはうってつけであるが、反面、エネルギーバンド巾が狭く、一般にはXAFS(特に

注1 吸収端から約50eVの領域にみられる鋭い構造は、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれ、広いエネルギー範囲にわたりゆっくりと振動するEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と区別される。

EXAFS)では光源強度がピークを離れると強度が 激減しそのままではスペクトル測定ができない。

EXAFSスペクトルを測定するには頻繁に1keV 程度の範囲に渡りエネルギー走査を行う。さらに吸 収端を選ぶ際には、より広いエネルギー範囲で中心 のエネルギーを変える必要がある。CaからInまで の元素のK吸収端をカバーするためには、最大で 24keVもの範囲をカバーしなければならない。アン ジュレータのエネルギーは磁場の強さと周期によっ て決まるため一定の周期の磁石列では磁石間隙(ギ ャップ)を変化させることによりピーク位置を移動 することができる。これをアンジュレータのギャッ プチューニングと呼ぶ。これによりピーク位置を制 御し基本波長(1次光)と高次光(3次光)を使って 硬 X 線領域 (5~30ke V) の領域を連続的につなげ ることができる[3]。

このアンジュレータの磁石列のギャップを変化さ せた場合のスペクトルをFig. 1に示す[3]。この結果 からギャップを制御してスペクトル中心を分光器と 同期して走査すれば1次光と3次光を組み合わせるこ とにより、目的のエネルギー領域(5~30keV)を 供給できることがわかる。K値 注2 は磁場の強さで 決まる光源の性質を決める重要なパラメーターでギ ャップを小さくすればK値も減少しスペクトルは高 エネルギー側へシフトする。この図には3つの異な るK値に対するスペクトルを重ねて示したが、連続 的に変化させたときのピーク値の描くスペクトルを 示したのがFig. 2である。比較のためPhoton Factoryの放射光、ウイグラー光、および7GeVの第 3世代リングであるAPSの標準的なアンジュレータ の場合を示してある。輝度(brilliance)については Photon Factoryのウイグラー光と比べて5桁、APS

注2 **K**= o=eHo $_{\text{u}}/2$ $\text{mc}^2=0.934Bo(T)$ $_{\text{u}}(\text{cm})$, cc"は電子軌道の最大曲げ角、最大磁束 o_{s} $Bo(T)_{s}$ = {2(1/ - 1)} - 1/2 は電子のローレンツ因子、 H₀は最強磁場である。 密度、磁場周期長である。

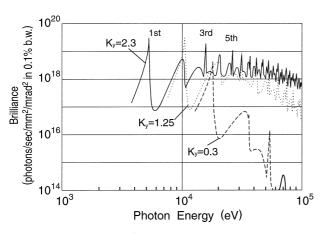


Fig. 1 SPring-8アンジュレータ (U32V) の輝度分布 のK値依存性

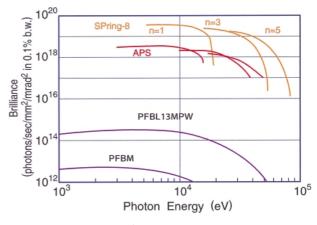


Fig. 2 SPring-8アンジュレータ (U32V) のK値を変化 させたときのピーク輝度の変化



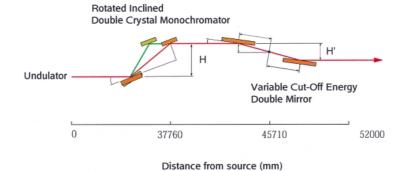


Fig. 3 SPring-8のBL10XUの光学系

のアンジュレータと比べても1桁高い。このことは 一方で熱負荷では逆に不利となる。ウイグラーに比 べてパワー密度が実に200倍にも達している。

2-2.アンジュレータビームラインの光学系

アンジュレータはビームの平行性が高いので高輝度ビームが簡単な平行ビーム光学系で実現できる。 ビーム発散の大きい第2世代放射光では広がったビームを収束するのにミラーや湾曲結晶などの光学素子が用いられるが、平行ビームではその必要がなく

したがって光学系はいたって簡 素である。SPring-8のアンジュ レータビームラインBL10XUの 光学系(Fig. 3) は2結晶分光 器と可変臨界角平行ミラー(2 枚)からなる。1次光と3次光に Si (111) を用い2結晶分光器の ブラッグ角走査と磁石列のギャ ップ調整の同期をとることによ り、広いエネルギー領域で高輝 度の単色ビームを得ることがで きる。この方法ではギャップを 制御する速度をあまり大きくと れないので高速のエネルギース キャンには向かないが、最も基 本的なアプローチである。

光学素子の設計においてはア ンジュレータの熱負荷(パワー 密度)が最大の問題である。結 晶表面の熱負荷を低減するた め、ビームの縦横方向に照射面 を広げる回転傾斜配置(Rotated inclined geometry)[4]が用い られる。この方法ではパワー密 度を直入射の1/57にまで下げら れるため、ピンポストクーリン グなどシリコン結晶の直接水冷 技術により最大パワーの1/5で ある20mAの運転条件では熱負 荷の深刻な問題はない。光線追 跡を行うと回転傾斜配置では、 非対称反射の2結晶分光器 (+,-配置)となるため結晶の 回折曲線が従来の約2倍となる 結果であったが、エネルギー分 解能が悪くなる恐れがあったが実際にエネルギー分解能を見積もると9keV付近で1.5eVとなりPhoton Factoryの場合よりむしろ向上している。幾何学的な分解能は発散が小さいこともあり全体のエネルギー分解能にはあまり寄与しないが、結晶の回折曲線に左右される。したがって将来的にはシリコンの熱膨張係数が零となる温度で用いる低温冷却法やより熱交換効率のよい結晶冷却法の開発が必要である。

Fig. 4には光線追跡により得られたアンジュレータ軸上放射に対する位相図(X方向) 位相図(Y方

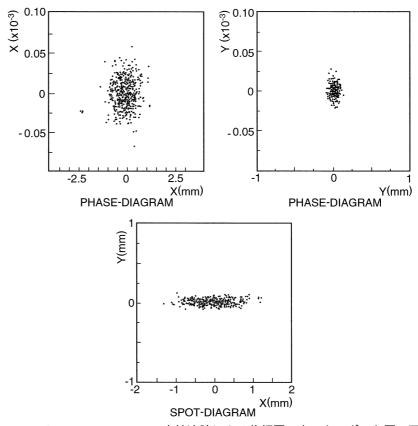


Fig. 4 SPring-8のBL10XUの光線追跡による位相図(上)とスポット図(下)

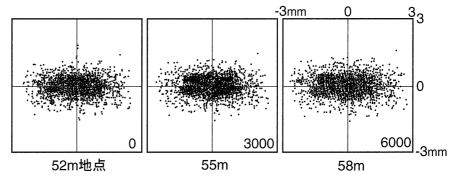


Fig. 5 SPring-8のBL10XUの光線追跡によるビームプロファイル

向)、スポットを示した。計算は8keV X 線についてのものである。位相図から X 方向は発散ビームになっていることがわかる。位相図の傾きから仮想物面の位置を計算すると X 方向は光源上方へ8m地点であるが、 Y 方向はアンジュレータの中心位置で近似できる。 Fig. 5には光源から試料位置までの距離を52mから58mまで変化させた時のスポット図を比較したものであるが、この範囲でほとんど一定したビームサイズであることがわかる。

2-3. アンジュレータチューニングの実際

アンジュレータスキャンについてさらに考察してみる。周期長 u=3.2cm、磁極数140のSPring-8の標準的なアンジュレータを考える。Fig. 6にアンジュレータスペクトルおよび分光器のアクセプタンスを模式的に示した。ギャップ値を固定して分光器を低エネルギー側へ走査すると強度はa-bのように

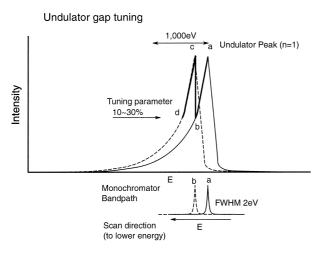
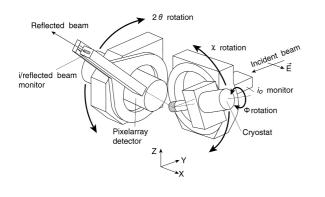


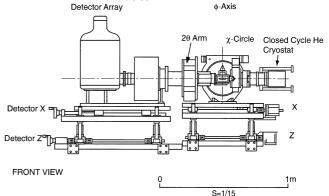
Fig. 6 アンジュレータのギャップチューニングと分光 器の制御

徐々に減少する。一定の強度になったところでギャップ値を増やしてアンジュレータピークを低エネルギーへシフトさせると強度はb-cに沿って急激に増大する。この過程を繰り返し行うと鋸の歯状に強度の変動が周期的に起こる。このため入射ビーム強度はなめらかではないが一定の範囲内に変動を限定することができる。アンジュレータギャップの変更を自動的に分光器とギャップを設定する制御ソフトを開発した。

制御のタイミングおよび方向と移動量はこの曲線から割り出すことになる。ここでブラッグ角 B=4~7度の高エネルギー領域をH-mode、7~21.5度の低エネルギー領域をL-modeと呼びそれぞれ3次と1次光でカバーすることにした。これらの切り替えはブラッグ角で自動的に判断して切り替えるため、分光器を操作するユーザーは意識しなくてよい。ただし実際にはミラーのカットオフエネルギーを境にしてそれよりも高エネルギー領域に対してはミラーを光学系からはずす必要があるのでH-mode、L-modeの切り替えはミラーの出し入れにも対応するように選んである。

アンジュレータ制御でキーパラメーターは分光器のブラッグ角のみである。移動角度とモード切替の角度(7度)の大小関係を判断してギャップの移動量を計算する。この時の計算は多項式が使われるがそれらの係数をモードに対応して与える。次にギャップ移動量は移動する境界値と比べられて、その値より大きければギャップを制御するが、それ以下であればストアされて次回の分と足しあわせる。この操作によって細かい移動を繰り返し行った場合、ストアされた移動量の合計が境界値を越えた時にのみ移動を行う。ここで境界値を設定するためにはいく





100-Element Pure Ge

Fig. 7 蛍光XAFS測定装置の模式図(左)および側面図(右)

つか方法が考えられる。

例えば実際のビーム強度をモニターしていてある 強度を下回ったらギャップ移動を行う方法やピーク から離れた場合の強度変化をプロファイルから予測 して、移動を行う方法である。我々は分光器の走査 を特定のエネルギー領域で繰り返し行う分光実験に

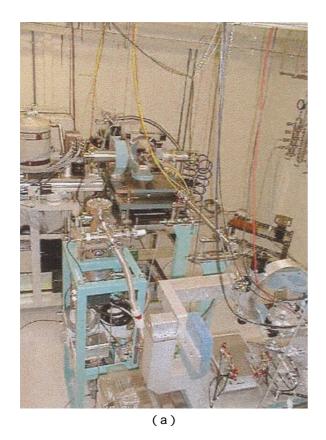




Fig. 8 蛍光XAFS測定装置、装置全景(a)とクライオスタット付近(b)

Data Acquisition System for 100 Pixel Array Detector

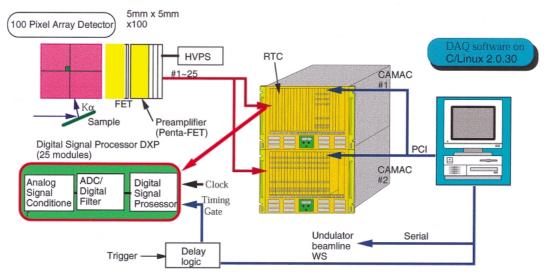


Fig. 9 蛍光XAFS測定装置のデータ収集システムのブロック図

おいては、その都度、判定条件の変化する前者より も常に一定のブラッグ角でギャップ制御がはいる後 者が有利であると判断して後者を採用した。ただし プロファイルをギャップ値に対して計算を行うのは 煩雑であるので、ギャップ値とピークの幅の関係を 求め簡単な関数で近似して、エネルギー値で補間し て用いることにした。実際には分光器やギャップ値 の制御はビームラインのワークステーションにコマ ンドを送出することによって行うため、これらを制 御した後にステータスの確認作業を行っている。

3. 実験装置

ここでは実験装置について簡単に説明する。 XAFS用ゴニオメーターの模式図と平面図をFig. 7 に示す。試料のオリエンテーションをクライオスタットに保ったまま高精度に制御できるように従来の XAFS装置とは異なり精密ゴニオメーターにクライオスタットをマウントした。各軸の名称と自由度を次に示す。

(1) 軸:試料の回転(4軸回折計でいうところのø)

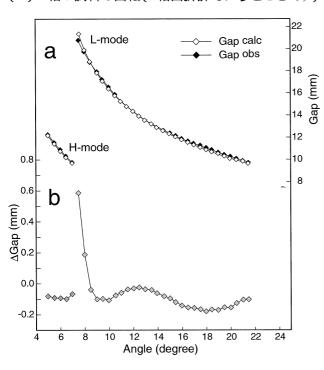


Fig. 10a Si (111)を用いたときの分光器ブラッグ角 に対するアンジュレータのギャップ値計算値およ 7が実測値

Fig. 10b Si (111)を用いたときの分光器ブラッグ角に対するアンジュレータのギャップ値計算値と実 測値の差

- (2)2 軸:透過ビーム用イオンチェンバー(定在 波では反射ビームモニターとなる)
- (3) 軸:試料の傾き(偏光に対するふたつの配置 (縦偏光、横偏光)以外も任意の角度に設定可 能)
- (4)X軸:架台の水平方向のトランスレーション
- (5) Z軸:架台の垂直方向のトランスレーション

これらはマニュアルでステップモーターコントローラから制御できる。

Fig. 8に実験装置全体(a) および 軸にマウント されたクライオスタット(b)の写真を示した。(a) は実験ハッチの下流から向かって右側から装置を眺 めた写真で左手にのびるビームパイプは下流側にビ ームを供給するためのものである。装置の左手にみ える液体窒素デュワーは蛍光X線計測のための半導 体検出器のものである。(b) は上流側右手から撮 影した装置の中心付近で、クライオスタット(偏光 面が試料表面に垂直になるような配置をとってい る)に入射するビームの強度は入射ビームモニター (イオンチェンバー)で計測される。計測システム の構成をFig. 9に示す。制御ソフトはC言語により 記述されており、Linux 2.0.30上で動作する。半導 体検出器については説明を省くが、ゲルマニウム 100ピクセルアレイ検出器[5]を用いて100チャネル データの同時計測により高感度の蛍光XAFSが可能 になる。検出器の開発は終了し基本的な性能(エネ ルギー分解能は5.9keVで212eV)を満足しているこ とが確かめられたが、今回のアンジュレータスキャ ンの評価は透過法によって行われた[6]。

4. 結果

Fig. 10aに各モードでの実測のピークエネルギーと公表されている計算値との差を示す。わずかながら実測のピーク値はずれており、計算値に対する多項式フィットでは正確なピークチューニングはできないことがわかる。実測値と計算値のずれをプロットしたのがFig. 10bである。この図からおおむね±0.2mmの範囲におさまるが1次光の高エネルギーの限界付近ではずれが大きい。このため実際の制御では実測値を多項式で近似して制御を行うことにした。

アンジュレータスキャンの評価は透過法で行い、 標準試料である銅フォイル、粉末標準試料として Cu₂O、CuOを用いCu K吸収端(9kev)で、高エネ ルギー領域での評価はPrRu4P12 粉末を用いRu K吸 収端(22.1keV)で行った。透過法による X 線吸収 スペクトル測定では入射ビーム強度io、透過ビーム 強度iをイオンチェンバーにより測定しIn(i₀/i)の エネルギー依存性を得る。今回の評価実験では入射 ビームと透過ビームのイオンチェンバーには窒素ガ ス、アルゴンガスを使用した。通常は分光器の送り 方向はエネルギーで高い方向すなわちブラッグ角で 低角方向にとるのが普通である。しかし機械的な安 定性は重力に逆らう高角送りの方が安定であるた め、高角側を順方向として低角方向の場合にバック ラッシュを除去している。このことはアンジュレー タのピークチューニングに対しても都合がよい。す なわち分光器の高角側への送りでは非対称なピーク の傾きがゆるやかな方向の変化となり、急激な強度 変化をさけることができる。分光器の主軸送りには タイムラグがあるが、停止後のビーム安定性は極め て良好であった。

Fig. 11にNd₂CuO_{3.85}F_{0.15} のCu K-XANES領域のス キャン結果を示す。この領域ではi₀のピークは一回 だけはいりチューニングにより段差を生じるが、そ の他は滑らかな変化を示す。この図から明らかなよ うにXANES領域ではギャップ固定でも測定が充分 可能である。透過スペクトルにはCuO2面のXANES の特徴的な構造(1s->4p遷移の鋭い吸収など)がよ く現れておりエネルギー分解能の高いデータが得ら れていることを示す。エネルギー分解能はPhoton FactoryにおけるSi(111)のデータより高く、むし ろ回折曲線の幅が少ないSi (311)を使用した場合 に近い(9keV付近で1.5eV程度と見積もられる)。io のピーク強度にはチューニングにより周期的に階段 状の強度変化がみられる。階段状の強度変化はギャ ップ制御の境界値を変更することにより、必要なら スキャンにかかる時間を犠牲にすればさらに滑らか な変化にすることが容易にできる。

Fig. 12に60K付近に金属非金属転移を示すことで 興味を持たれているPrRu4P12粉末のRu K-EXAFS およびioを示す[7]。チューニングによりioには周期 的に階段状の強度変化が観測されるが強度変化に対 応する場所には異常はみられない。このことはチュ ーニングによる入射ビーム強度の変動はビームモニ ターの規格化により完全にキャンセルされているこ とを意味する。

アンジュレータを光源としたXAFSの本領が発揮 されるのは輝度が重要な場合であるが、典型的な応 用分野は表面敏感XAFSのようにビーム幅が制限さ れる分野である。実際に微少角入射条件では試料の 寸法によって有効に利用できる幅は、全反射条件で は50ミクロン程度であるから、収束しなければ数10 分の1のしか利用できない。他にも微結晶、極端条 件下での実験や粒界などを対象とする場合、高輝度 ビームの必要性が高い。一方、試料の面積が充分と れる場合にはフラックスに依存することになりメリ ットはそれほど顕著ではない。

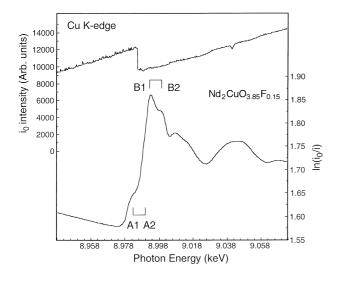


Fig. 11 Nd₂CuO_{3.85}F_{0.15}のCu K-XANESスペクトルお よび入射ビーム強度

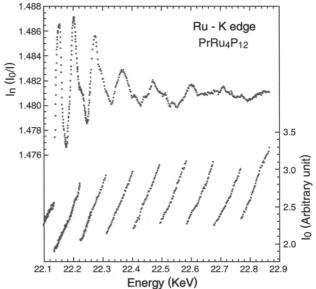


Fig. 12 PrRu4P12のEXAFSスペクトルおよび入射ビー ム強度

5.まとめ

今回のアンジュレータスキャンによるXAFS測定 の結果は以下のとおりである。

- (1) SPring-8 アンジュレータのギャップを制御してXAFSスペクトルを透過モードで測定し、Si(111) 分光結晶を用いて高エネルギー分解能のX線吸収スペクトルを測定できることを確認した。これまでの放射光ではSi(311)分光結晶で可能であったエネルギー分解能をSi(111)で実現することができた。
- (2)2結晶分光器およびアンジュレータの制御に成功し、ピークを適時チューニングしながら通常の放射光と同等の感覚で高輝度ビームによるX線吸収スペクトル測定が可能となった。

今回の実験でアンジュレータのピークを分光器の走査に対応してシフトさせることにより、最大輝度の約80%以内に保つことができた。そのような条件においては入射ビーム強度を正確にモニターして規格化すれば通常の放射光と感覚的には大差ない実験が可能である。一方、入射ビーム強度のさらに変化を小さくすることもギャップ制御のパラメーターをその場で容易に変更できる。アンジュレータ制御の手法が確立したことで、アンジュレータスキャンXAFSは今後、蛍光計測システムの整備を経て応用研究フェーズにはいる。

今後の予定としてはゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器を設置して蛍光検出モードでのアンジュレータスキャンによるXAFS測定がある。計測システムの要であるデジタル信号処理システムの整備も終わり、各ピクセルからのデータを同時に計測するためのソフトウエアの完成をまって総合評価を行う。アンジュレータスキャン蛍光XAFSは感度、時間分解能、試料上の空間分解能、エネルギー分解能において質的な変革をもたらすであろう。これによってこれまで手の届かなかった新しい研究領域や測定技術が開拓されるものと期待される。

参考文献

- [1] 大柳宏之: X-Ray Absorption Fine Structure, Application of Synchrotron Radiation to Material Analysis ed. by H. Saisho and Y. Goshi, 1996 Elsevier Scioence B.V.
- [2] 大柳宏之: 挿入光源と第三世代XAFS 高輝度 光源による新しい展開 - 電子技術総合研究所彙 報第8号(1997)別冊、p.385-394.
- [3] 北村英男: SPring-8光源パラメーター(1994)より抜粋
- [4] Y. Kashihara, H. Yamazaki, K. Tamasaku and T. Ishikawa: Position of exit X-rays from rotated-inclined double-crystal monochromators, J. of Synchrotron Radiation, 5 (1998) 679-684.
- [5] H. Oyanagi, M. Ishii, C.H. Lee, N.L. Saini, Y. Kuwahara, A. Saito, Y. Izumi and H. Hashimoto: Rapid & Sensitive XAFS Using Tunable X-Ray Undulator, J. of Synchrotron Radiation (1999) in press.
- [6] 李 哲虎、大柳宏之、関根ちひろ、城谷一民: PrRu4P12のXAFS、日本物理学会1998年秋
- [7] 電総研ニュース (第589号) ゲルマニウム100ピ クセルアレイ検出器の開発に成功

大柳 宏之 OYANAGI Hiroyuki

工業技術院 電子技術総合研究所 電子基礎部 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-4

TEL: 0298-54-5394 FAX: 0298-54-5085

e-mail: oyanagi@etl.go.jp