



軟X線光化学ビームラインにおける、 軟X線吸収分光測定技術の現状

(財)高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・分光物性IIグループ

為則 雄祐

2008年3月19日

SPring-8産業利用研究会(第23回)「SPring-8における軟X線&赤外分光とその応用」

本日の内容

1. 軟X線領域の吸収分光

軟X線の特徴、軟X線領域におけるX線吸収分光法、
各種吸収分光法の測定原理

2. 実験ステーション(どのような手法で測定するのか)

軟X線光化学ビームライン(BL27SU)での測定例

主に固体試料を対象とした全蛍光・全電子測定法

主に気相試料を対象とした部分電子・部分イオン収量測定法

3. 分光・光学系(どのような光が利用できるのか)

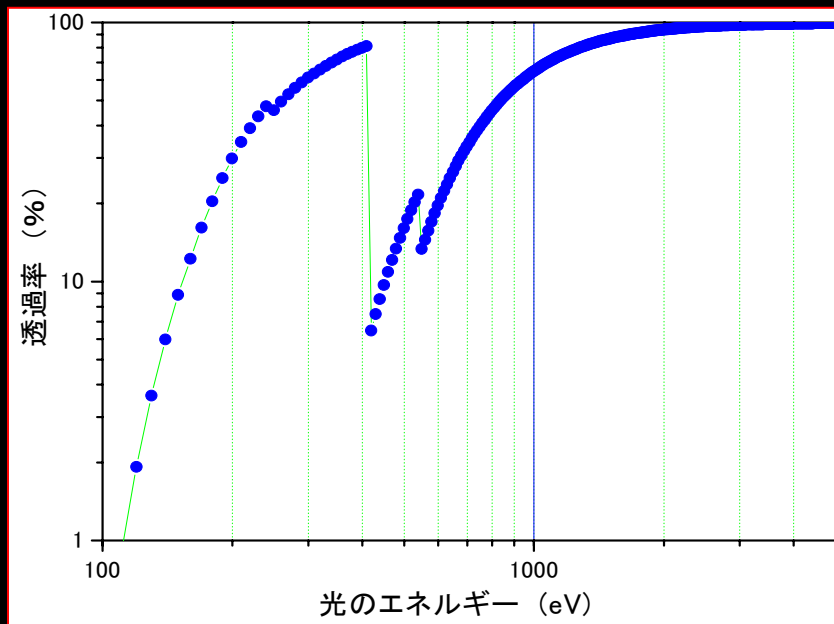
SPring-8の軟X線ビームラインの特徴

エネルギー領域、分解能、強度、etc

X線と物質の相互作用

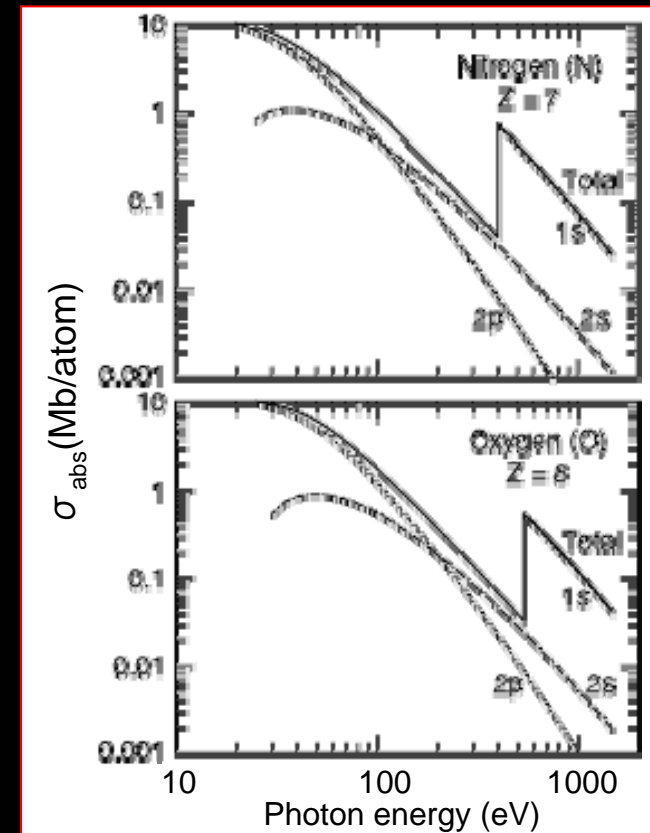
軟X線(0.1~3.0 keV)特徴; 透過能が小さい(軟らかい)

透過能が小さい



1mmの大气中における軟X線の透過率
“<http://www-cxro.lbl.gov/>” LBL-CXRO

物質との相互作用(吸収断面積)が大きい



窒素・酸素の吸収断面積
“X-ray data booklet” LBL-CXRO

光吸収とその後続過程の観測には、軟X線は有効なツール

X線吸収分光法

X線吸収分光法 (XAFS法)

EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)

幾何構造の解析

NEXAFS (Near-edge X-ray absorption fine structure)

XANES (X-ray absorption near edge fine structure)

電子状態の解析

軟X線領域では・・・

- ・元素の吸収端が近接している
→EXAFSの測定は困難。

- ・吸収端近傍における電子状態分析
(NEXAFS)が中心

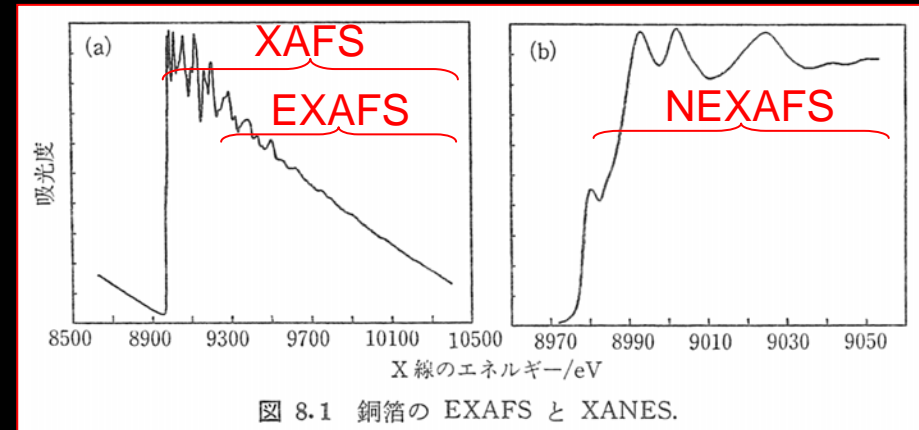
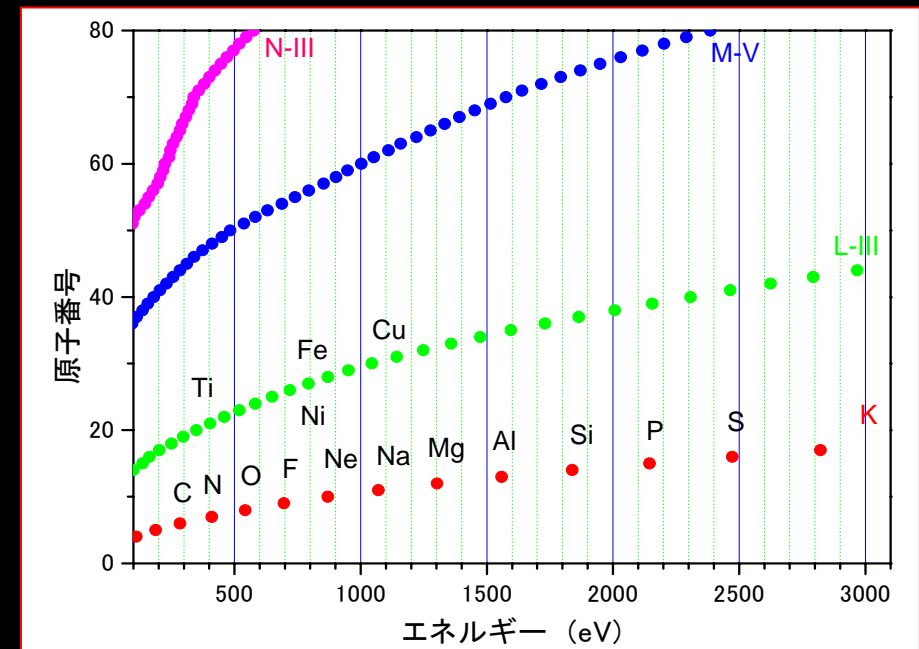


図 8.1 銅箔の EXAFS と XANES.

“シンクロトロン放射光” 日本分光学会測定法シリーズ24
(学会出版センター, 1982)

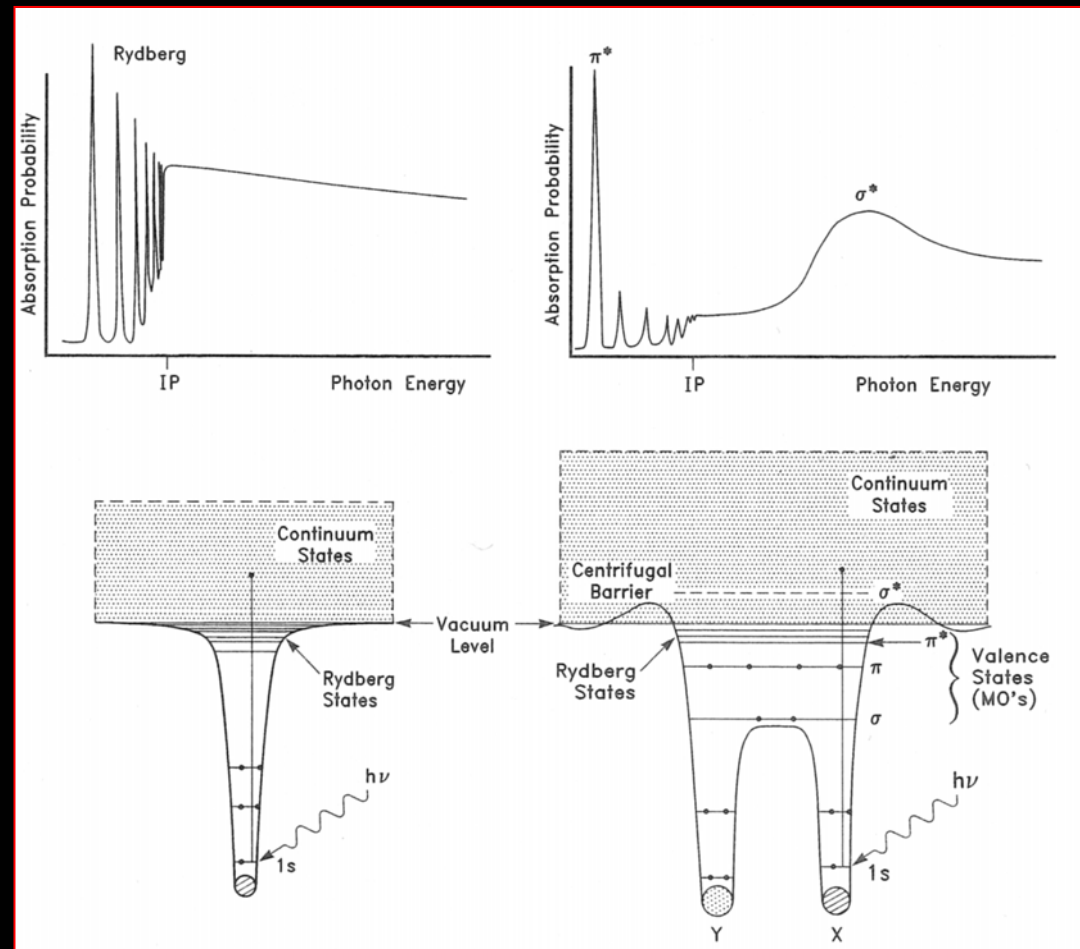


軟X線領域に存在する元素の吸収端の一例

どのような情報が得られるか？

✓物質内の特定の元素あるいは、
特定のサイトの選択的励起が可能
元素選択性(サイト選択性)

✓内殻軌道は、エネルギー的に
価電子帯と大きく離れている
遷移先(非占有軌道)の特性が反映



原子ならびに異核二原子分子の内殻励起と吸収スペクトルの関係
J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1992)

軟X線領域の吸収測定手法

透過法・・・直接的な吸収測定法（ただし、透過率が低い！）

$$\text{Lambert-Beerの法則 } I/I_0 = \exp(-\sigma_t NL)$$

透過法に代わる方法・・・吸収断面積に比例する現象の測定を利用した測定法

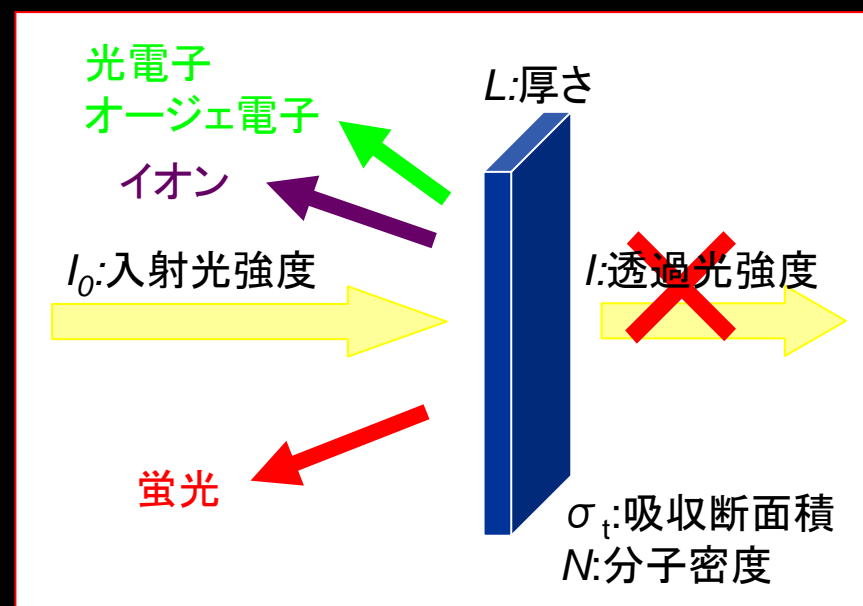
真空紫外～軟X線領域は光イオン化量子収率が1

電子収量法

イオン収量法

高い軟X線領域では、蛍光緩和確率が増大

蛍光収量法



SPring-8/軟X線光化学ビームライン (BL27SU)

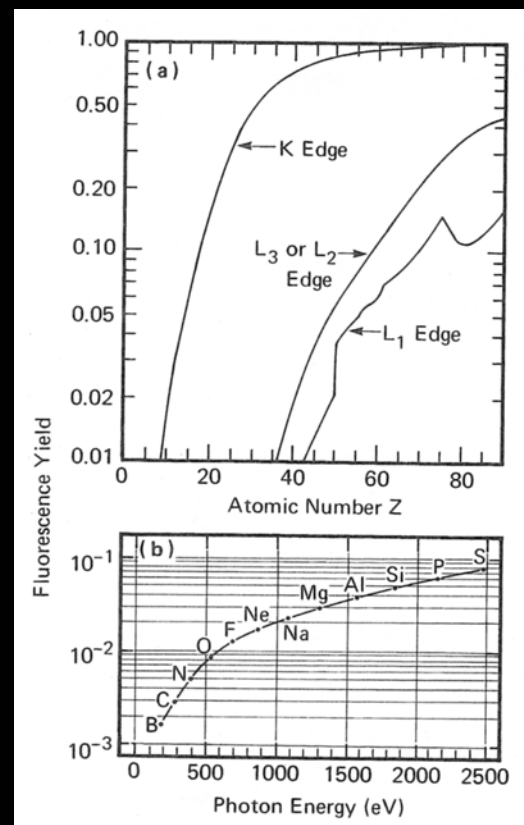
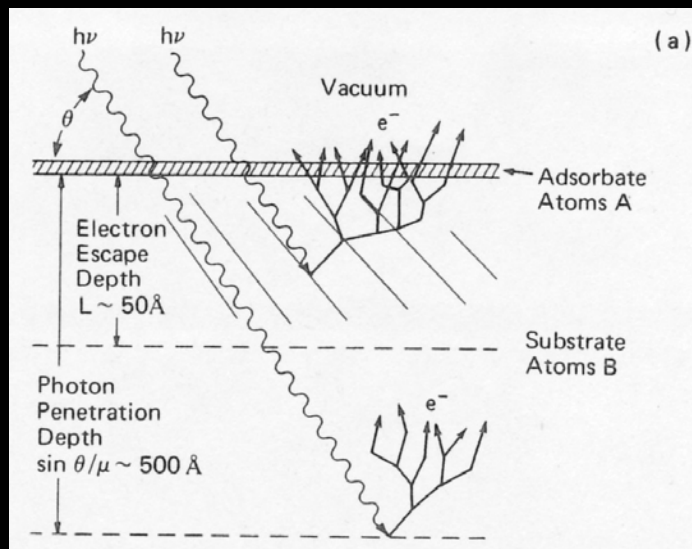
固体試料(できるだけ簡単に) → 電子・蛍光の全収量法

気体試料(より詳細に) → 電子・イオンの部分収量法

を利用した吸収測定

全電子収量法と全蛍光収量法

	全電子法	全蛍光法
測定手法	ドレインカレント	MCP、フォトダイオード、etc
測定の制約	絶縁物は帯電のため不可	絶縁物も可
検出深さ	表面敏感	バルク敏感
測定領域	全軟X線領域	~1 keV程度以上で有効
形状	(蛍光法よりは)透過に近い	自己吸収により歪み易い



(左) 物質の光吸収と、物質中の電子の平均自由行程、
 (右) 元素の蛍光緩和確率
 J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1992)

全蛍光収量測定用検出(分析)器

✓ 検出部;

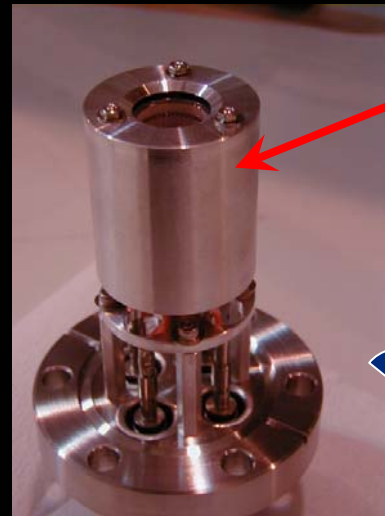
マイクロチャンネルプレート
(浜松ホトニクス製 F4655)

✓ 分析部; 阻止電場型荷電粒子分析装置

- ・前段メッシュでイオンを追い返し
- ・MCP-inで電子を追い返し

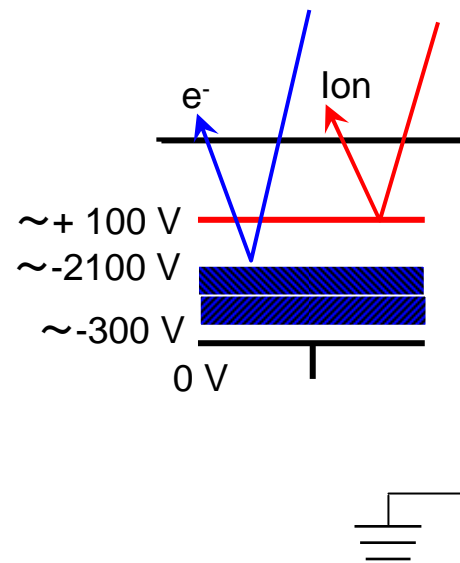
✓ 設計ポイント

- ・ICF70フランジマウント(コンパクト)
- ・チェンバの空きポートに装着可



アースキャップ

キャップをはずすと、



全電子・全蛍光検出による固体試料の吸収測定

✓測定手法

全電子収量法(ドレインカレント)

全蛍光収量法(マイクロチャンネルプレート)

同時に、全電子・全蛍光収量を測定

✓サンプル

直線導入器の先端に複数(10個程度)配置

試料に対する放射光の入射角可変

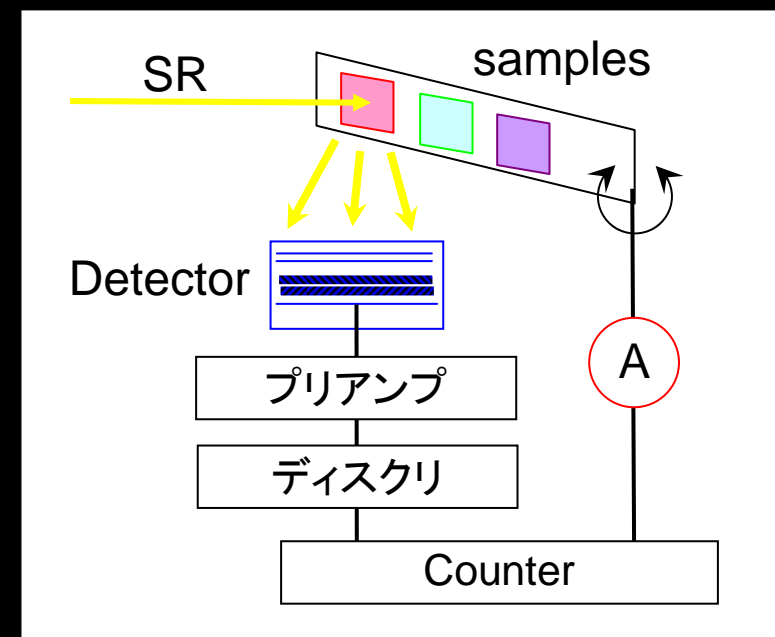
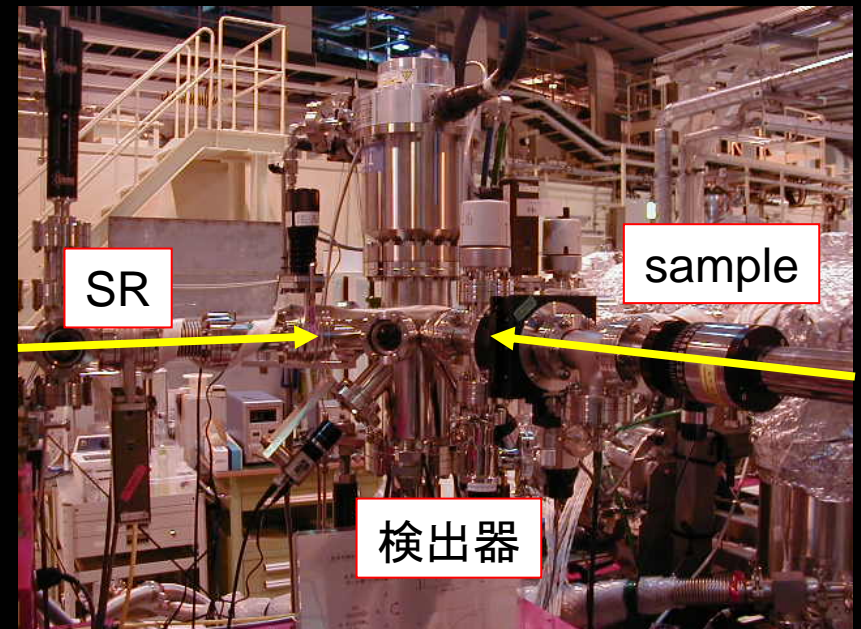
(直入射・斜入射)

✓真空度; $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa (到達真空度)

$\sim 5 \times 10^{-5}$ Pa (測定中真空度)

✓測定チェンバは、差動排気ポートを改造

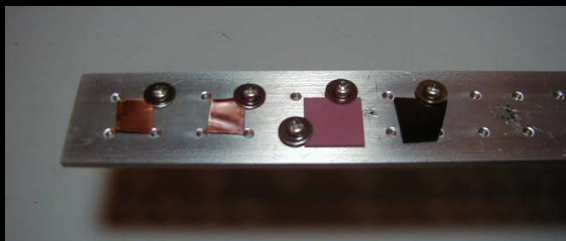
MCPが動作する真空度($\sim 5 \times 10^{-4}$ Pa)であれば可



測定手順(試料の準備)

①サンプル取り付け

- ・(可能な限り、事前にホルダを配布)
- ・ネジ止めもしくは、カーボンテープ利用
- ・~10個程度は一度に取り付け可能

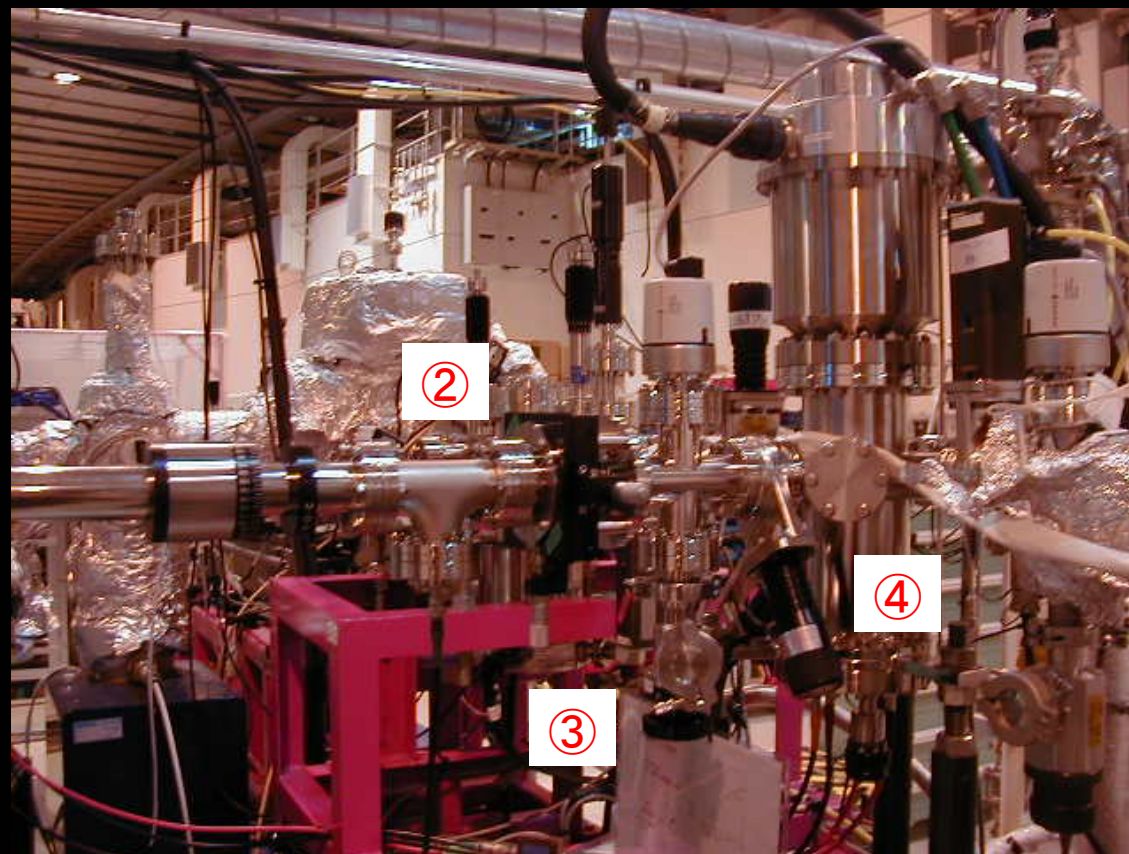


②チェンバに直線導入器取り付け

③スクロールポンプで粗排気 ~1 Pa程度まで排気

④メインチェンバに接続 手動ゲートバルブを開(~10⁻³ Pa)

⑤しばし待機。

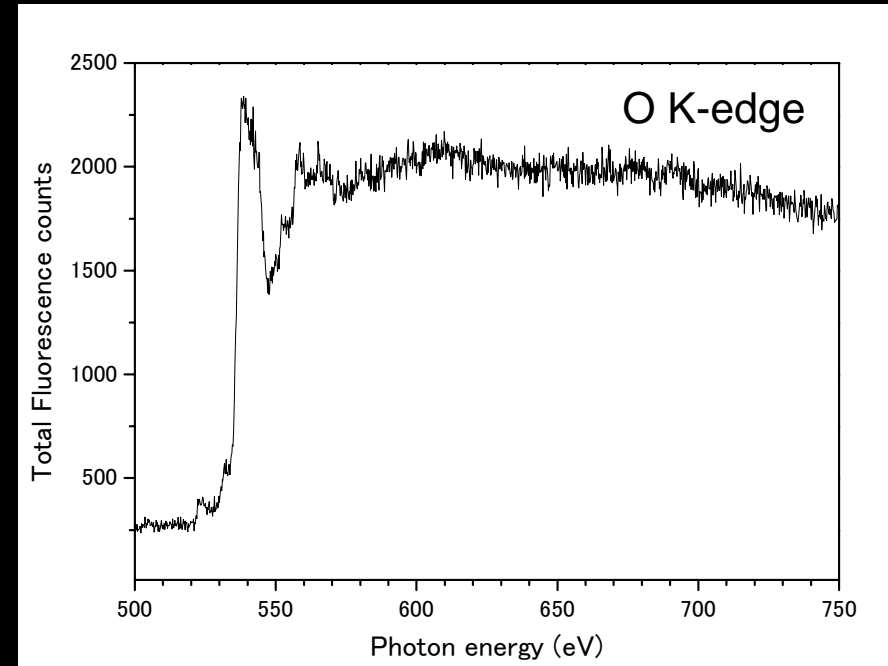
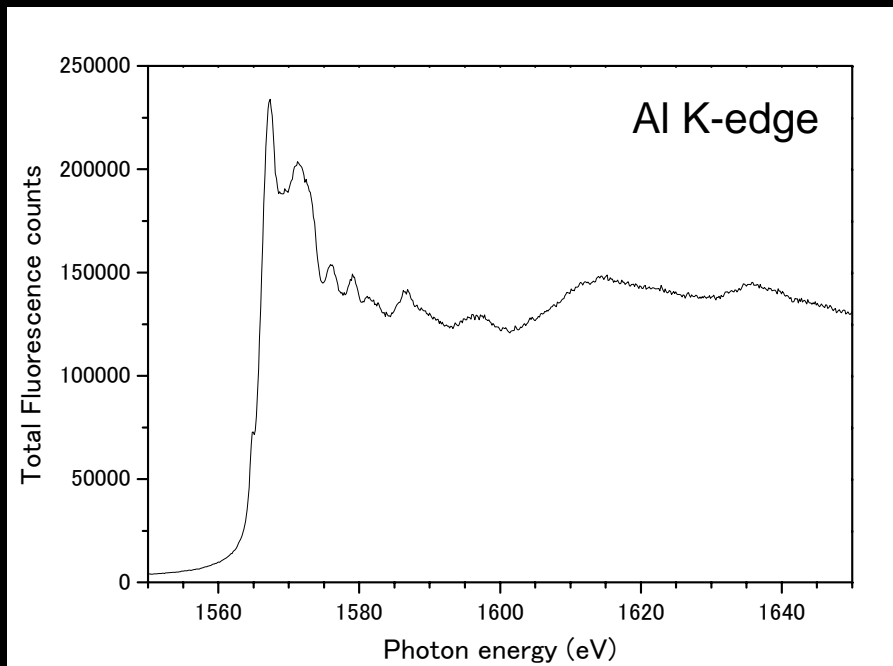
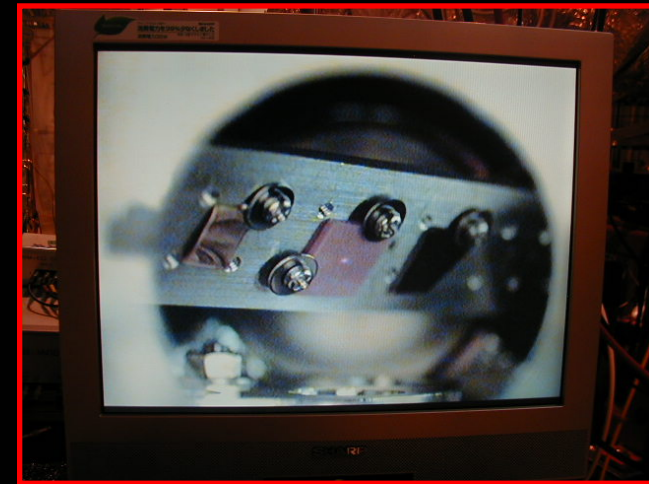
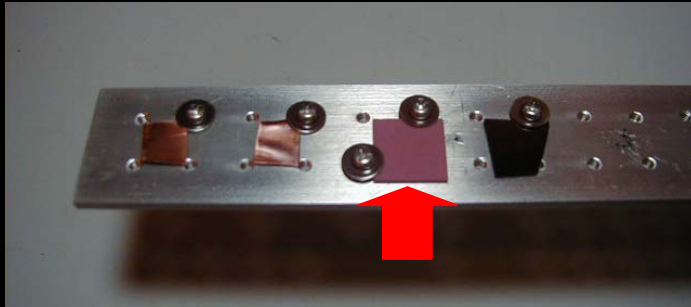


ビームライン到着から、30分程度で実験開始！

絶縁物の全蛍光収量による測定例(デマルキスト)

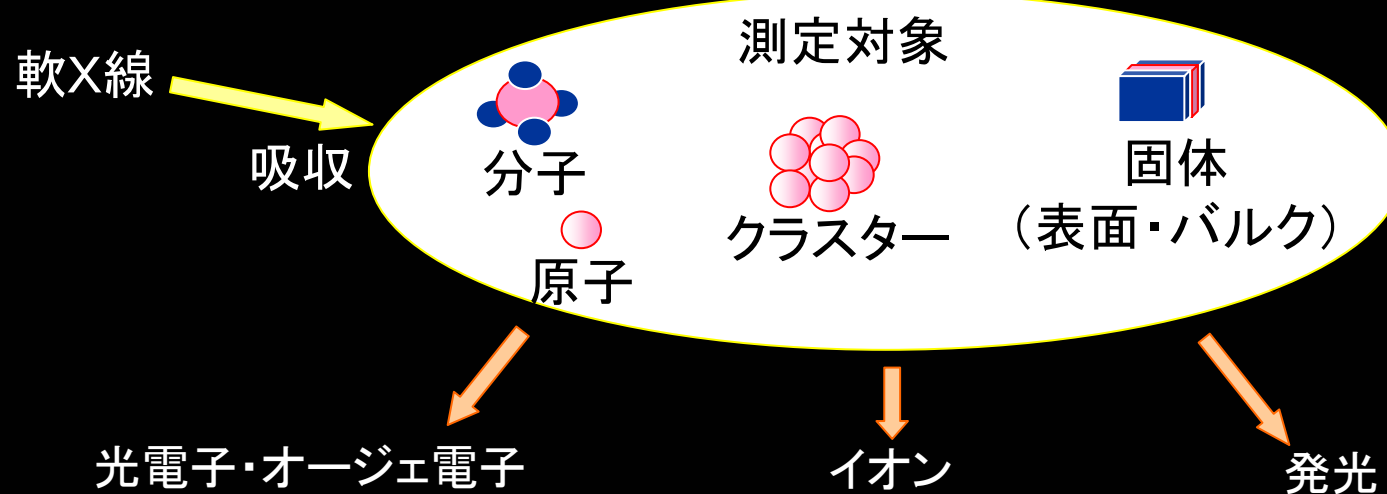
測定サンプル;デマルキスト

(アルミナ蛍光板; $\text{Al}_2\text{O}_3+0.5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$)

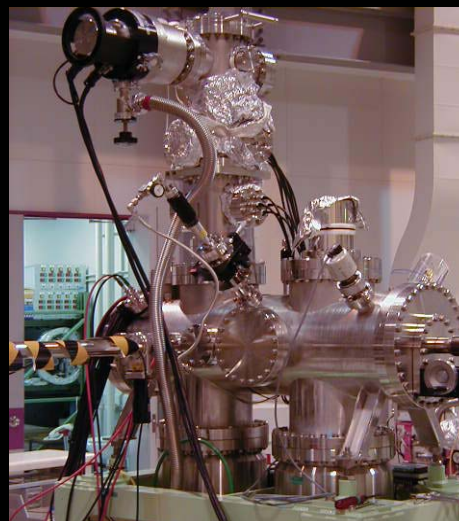


Al K吸収端ならびにO K吸収端で測定した、デマルキストの全蛍光収量スペクトル

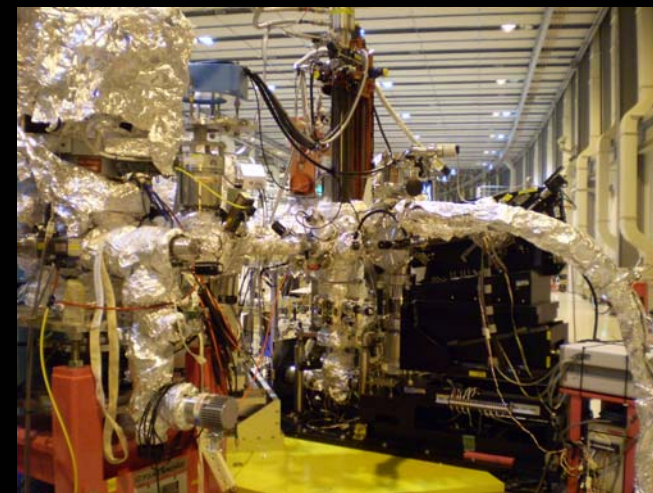
部分収量法による軟X線吸収分光



電子分光



質量分析



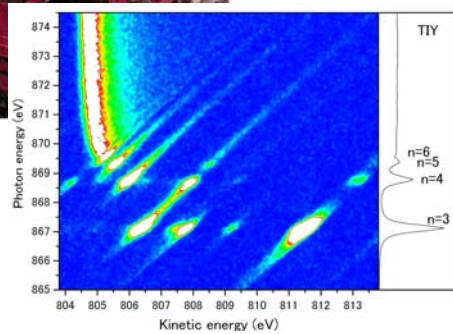
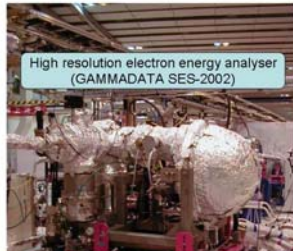
発光分光

分光器と連動することで、部分収量法による測定が可能
“全”収量法の、“全”の部分成分を成分別に観測

BL27SUの計測システム

分光器を中心とした計測機器の一元的制御と、
それらを組み合わせた多次元計測システムの構築

高分解能光電子分光



二次元光電子分光測定

高分解能吸収分光

8chカウンター、MCA

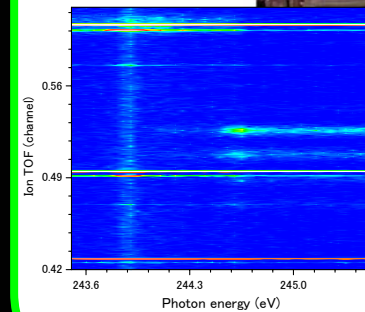
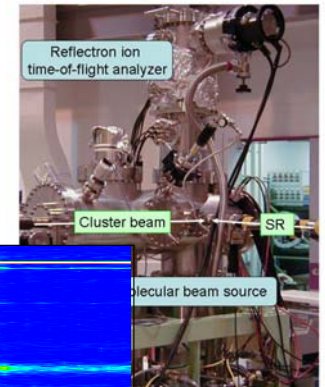
全蛍光収量法による固体試料のXAFS測定

アンジュレータ
分光器

将来

発光分光器、固体用光電子分析器、等

イオン分光



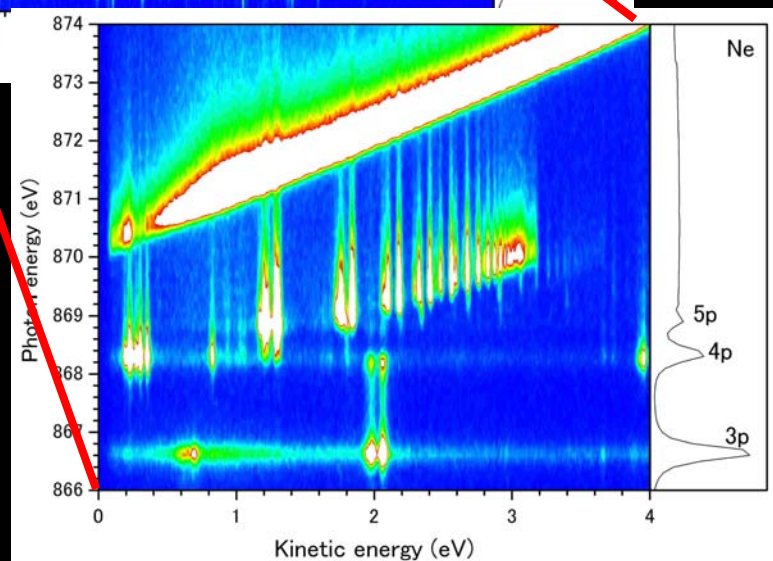
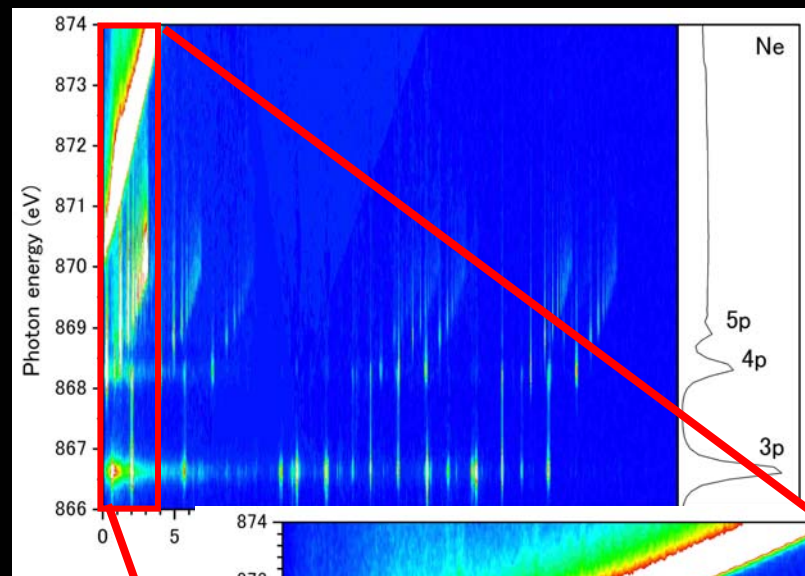
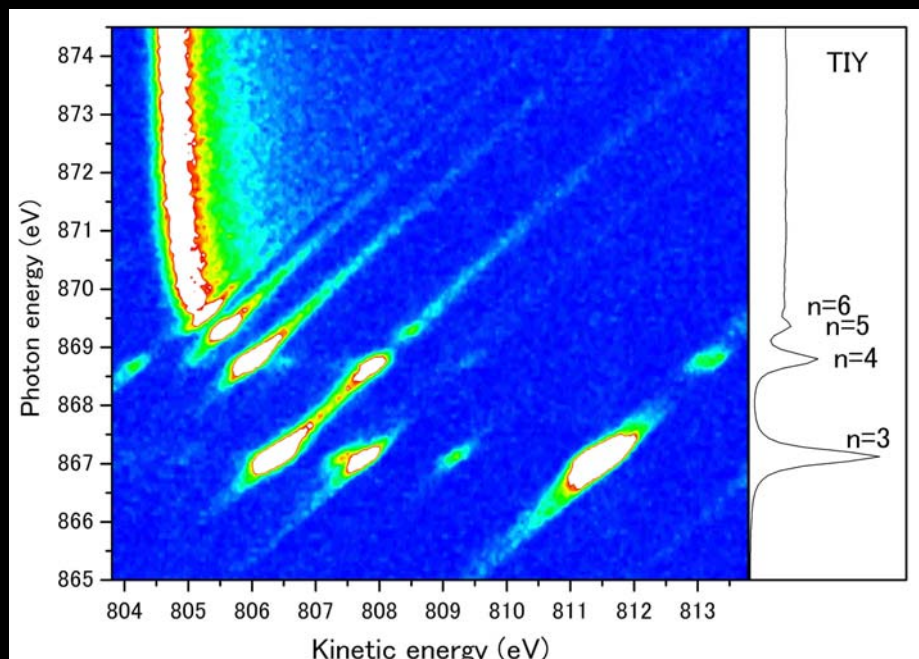
部分イオン収量法

全電子・蛍光収量法よりも豊富な情報が得られる（ただし、測定時間は長くなる）

二次元光電子測定(部分電子収量法)

例: 二次元光電子分光測定例

Ne の1sしきい値近傍での共鳴オージェと2ndステップオージェ



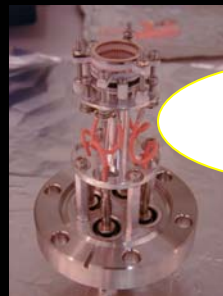
- ・電子状態・化学結合状態分析
- ・励起状態の電子緩和
に関する情報が得られる

軟X線光化学ビームラインにおける吸収実験装置

実験の目的に合わせて、多様な測定系の構築が可能

1、全電子・全蛍光収量法

簡便な軟X線吸収測定装置

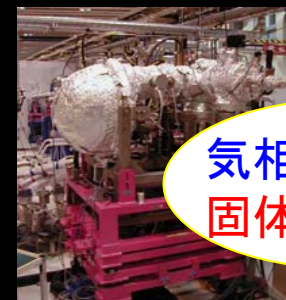


稼動中

2、各種収量法を利用した方法

✓分光器/光電子分析装置

・二次元(励起エネルギー/光電子エネルギー)光電子分光測定



気相用稼動中
固体用準備中

✓分光器/イオン質量分析器

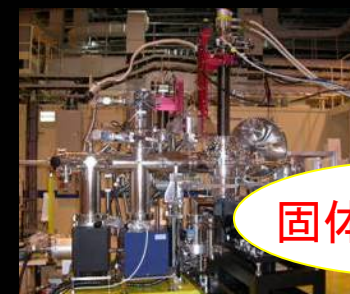
・二次元(励起エネルギー/飛行時間)質量分析スペクトル



気相用稼動中

✓分光器/発光分光器

・二次元(励起エネルギー/発光)軟X線発光スペクトル



固体用準備中

代表的な国内の軟X線XAFSビームライン

SPring-8-BL27SU [VLSPGM]

SPring-8-BL25SU [VLSPGM]

PF-BL11A [VLSPGM]

PF-BL9A [Si(111)]

UVSOR-8B1 [SGM]

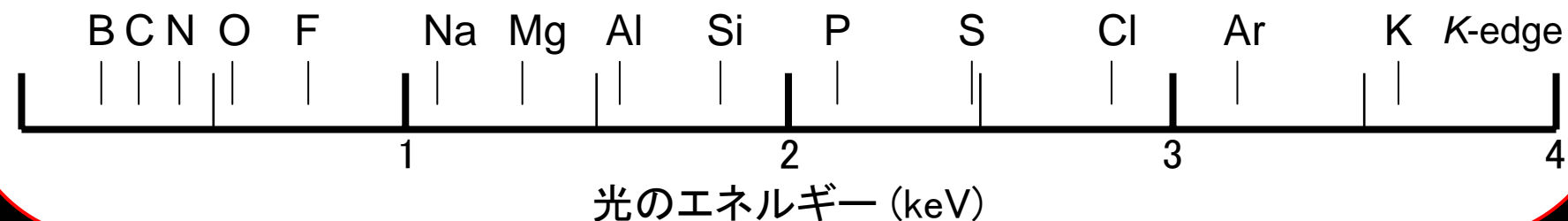
PF-BL11B [InSb(111)]

SAGA-BL12

HISOR-BL3 [InSb(111)]

RITS・SRC-BL4 [Si(220), Ge(220), InSb(111)]

RITS・SRC-BL10 [Be(1010), quartz(1010), InSb(111), Si(111)]



SPring-8の軟X線ビームラインの特徴;

- ✓ 回折格子と結晶分光器の間の領域を利用可能
- ✓ 全てのビームラインがアンジュレータを利用

光源: Figure-8アンジュレータ

仕様・性能

- ・偏光 **直線偏光**
- ・周期数 44
- ・周期長 10cm
- ・最小ギャップ 20 mm (37 mm)
- ・エネルギー領域 100-5800 eV (1st)

Figure-8アンジュレータ内での電子軌道

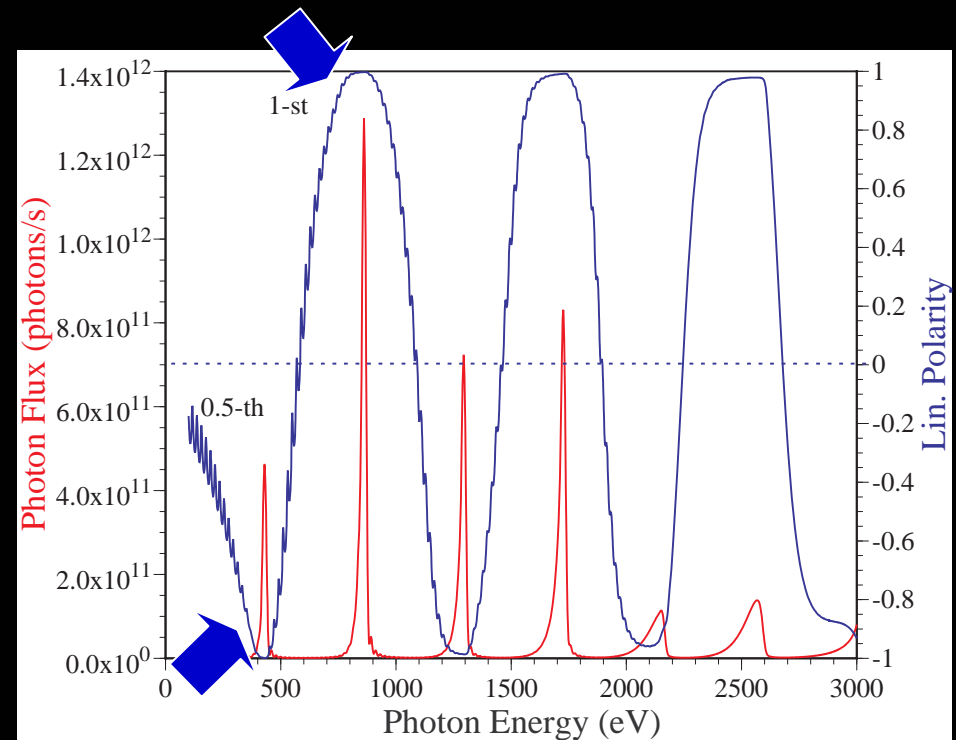
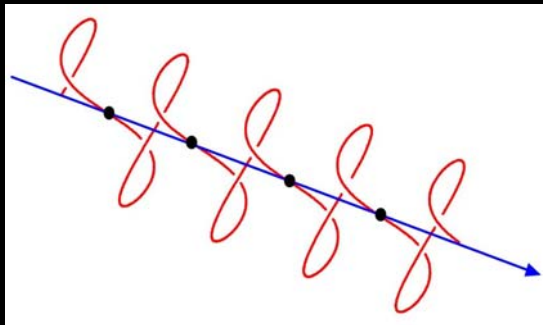


Figure-8アンジュレータからの放射スペクトルと直線偏光度
(Gap:61mm, FEスリット0.1×0.1mm)

・次数によって、電気ベクトルの方向が90°違う。

整数次(1, 2, 3...)→水平

半整数次(0.5, 1.5, 2.5...)→垂直

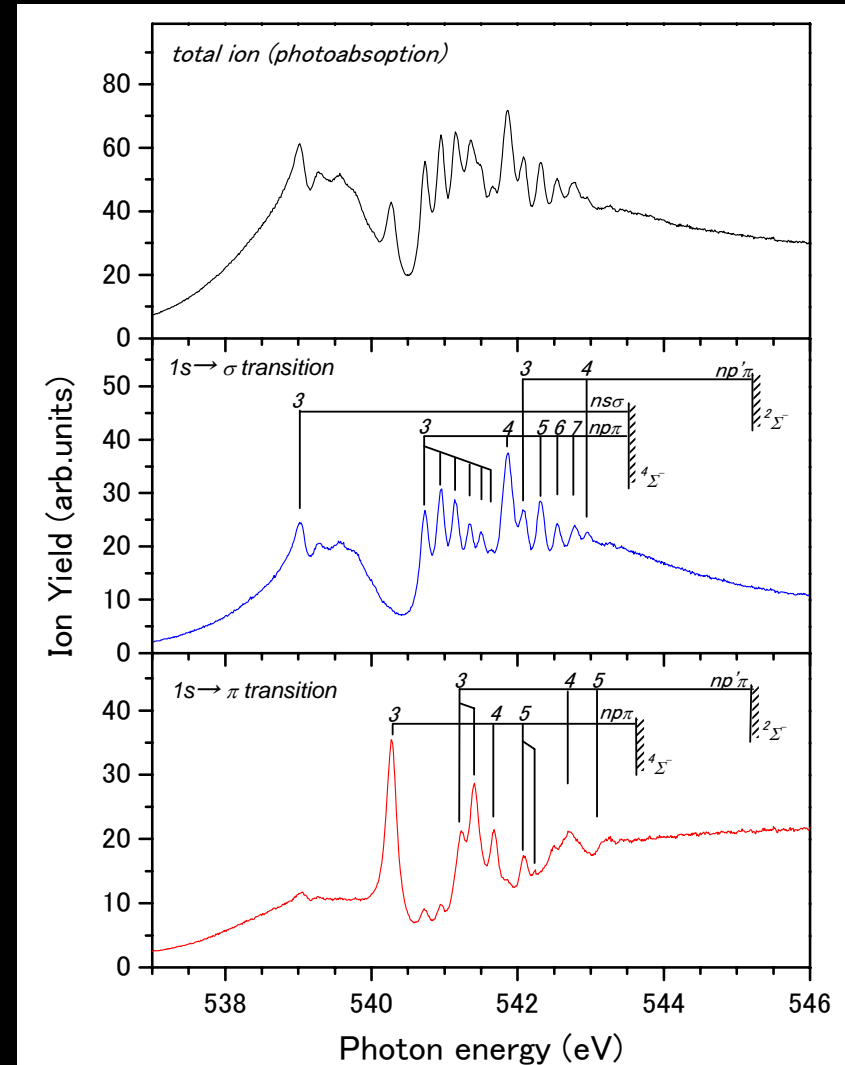
測定装置を固定した状態で、アンジュレータのギャップを操作することにより、光の電気ベクトルと装置の位置関係を90°変えることができる。

吸収分光における偏光の利用

- BL27SU ... 直線偏光アンジュレータ
- ・軌道の対称性の分離
 - ・表面吸着分子の化学状態分析
 - ・配向性試料の化学状態分析

- BL25SU ... 円偏光アンジュレータ
- ・磁性研究 (MCD)

偏光特性を利用した状態分析



全イオンならびに対称性を分離した酸素分子の吸収スペクトル

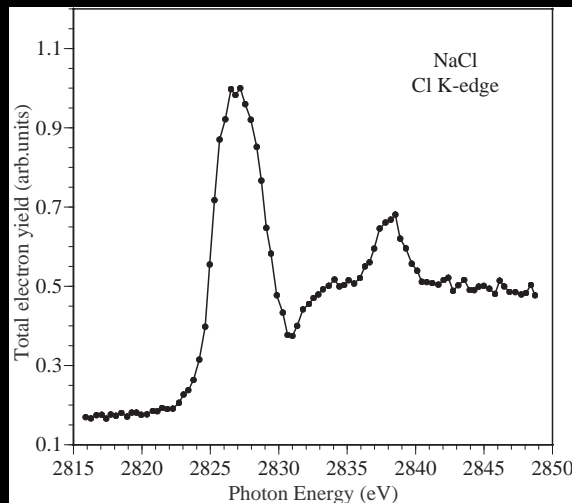
BL27SUで利用可能なエネルギー範囲

広いエネルギー領域を利用するために、

- ・分光器・・・3枚の回折格子を配置
- ・アンジュレータ・・・回折格子に連動して変化

エネルギー領域

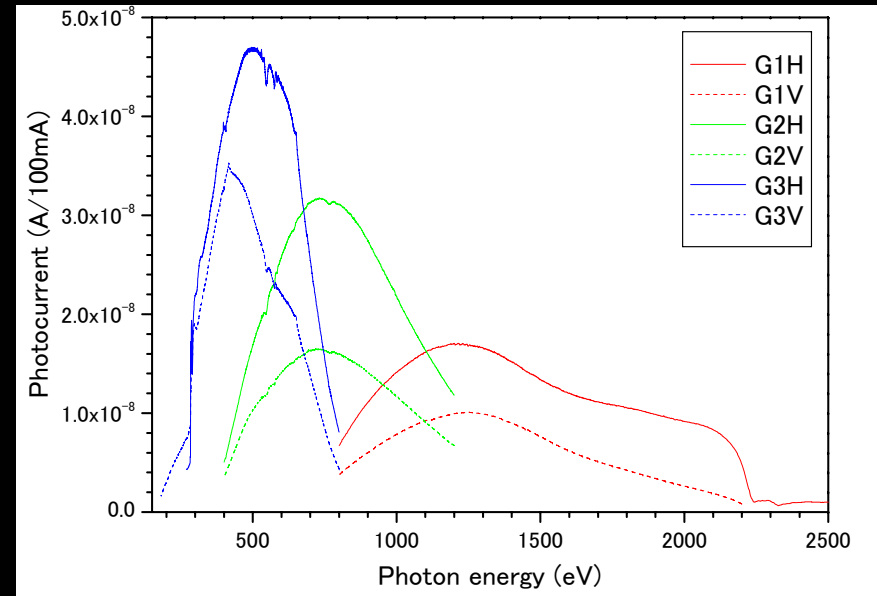
- ・1次光(水平偏光) 270~2800 (2200) eV
- ・0.5次光(垂直偏光) 180~2800 (2200) eV



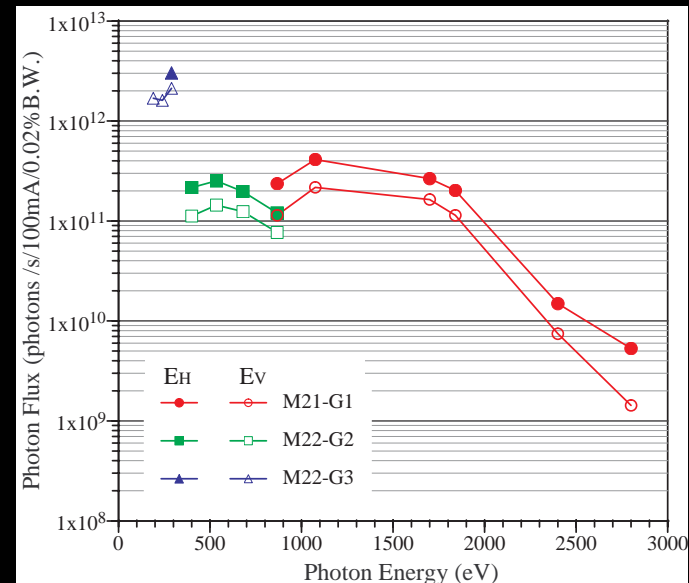
Cl K吸収端におけるNaClの全電子収量スペクトル

光子数

~ 10^{11} photons/s/100mA/0.02% b.w. < 2 keV



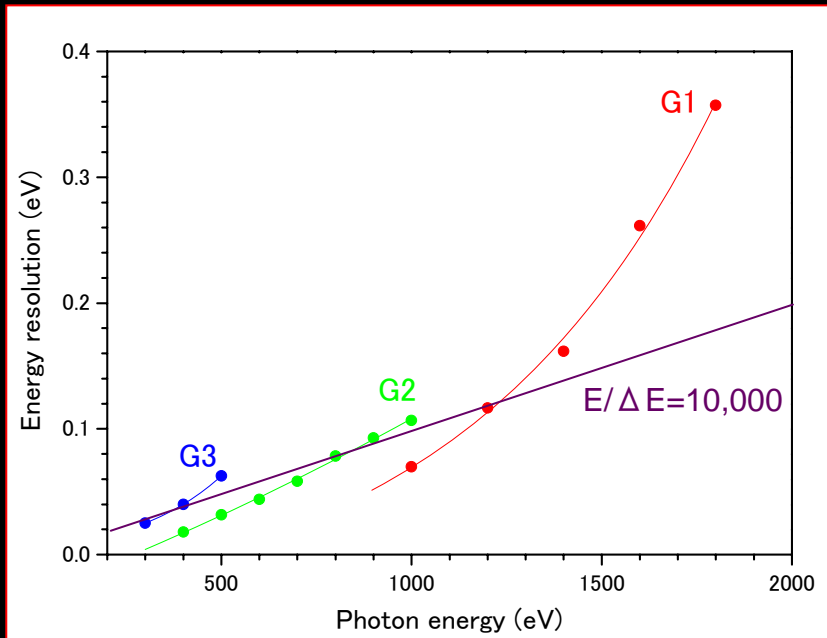
BL27SUの光量分布スペクトル



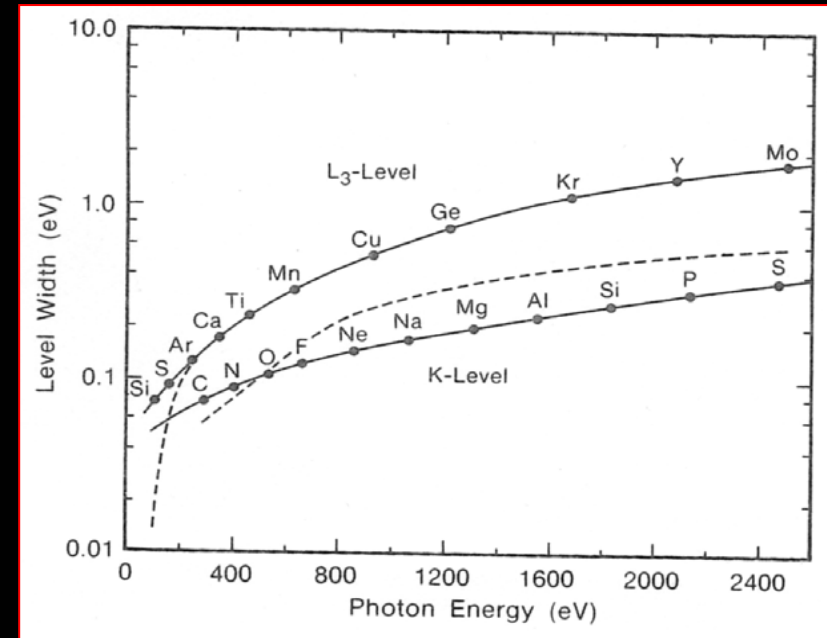
BL27SUにおけるフォトンフラックススペクトル

エネルギー分解能

光源はアンジュレータ(小さな光源サイズと小さな発散角)
光学系のマッチングが可能
高分解能分光器の利用が可能



Xe $5p_{3/2}$ 光電子スペクトルで評価した、エネルギー分解能曲線



軟X線領域における様々な元素の内殻寿命幅
J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1992)

寿命幅よりも狭いエネルギー幅の軟X線が利用可能！

まとめ

1. 実験ステーション（どのような手法で測定するのか）

軟X線光化学ビームライン(BL27SU)における測定例

主に固体試料を対象とした全蛍光・全電子測定法

主に気相試料を対象とした部分電子・部分イオン収量測定法

2. 分光・光学系（どのような光が利用できるのか）

エネルギー領域： 0.18～2.8 keV (2.2 keV 以上は光量が減少)

エネルギー分解能： $E/\Delta E > 10,000$ (1.5 keV以下)

強度： $\sim 10^{11}$ photons/s/100mA/0.02%b.w. (2 keV以下)

偏光： 直線偏光 (偏光度 > 0.95)