

HIGH RESOLUTION MEASUREMENT OF XANES SPECTRUM USING PARAMETRIC X-RAY SOURCE

Manabu Inagaki^{1, A)}, Kyoko Nogami^{A)}, Yasushi Hayakawa^{A)}, Ken Hayakawa^{A)},
Toshinari Tanaka^{A)}, Keisuke Nakao^{A)}, Isamu Sato^{B)}

^{A)} Laboratory for Electron Beam Research and Application (LEBRA), Nihon University
7-24-1 Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba 274-8501, Japan

^{B)} Advanced Research Institute for the Sciences and Humanities (ARISH), Nihon University
12-5 Goban-cho, chiyoda-ku, Tokyo 102-8251, Japan

Abstract

The X-ray beam from the parametric X-ray radiation (PXR) generator system at the Laboratory for Electron Beam Research and Application (LEBRA) in Nihon University has been applied to the wavelength dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) measurement. The monochromatic X-ray beam in the energy region from 5 to 20 keV has been provided by using a Si(111) crystal as the PXR target. And the X-ray energy up to 34 keV were obtained by using a Si(220) crystal. Difference in the spectral resolution of the X-ray absorption near edge structure (XANES) has been investigated in terms of the distance between the PXR target crystal and the detector. The dependence of the spectral resolution on the distance was experimentally confirmed by observing XANES spectrum. As a result, the spectral resolution has improved by 1eV as expected when the distance is extended by approximately 2 m.

パラメトリック X線源を用いたXANESスペクトルの高分解能測定

1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)にある2枚のSi結晶を使用したパラメトリックX線放射(PXR)発生装置システム^[1]は、エネルギー可変な単色X線ビームを供給している。第一結晶はターゲットでありX線の放射源、第二結晶はX線輸送の役割を果たしている。このX線ビームは、コヒーレンスが良く、水平方向に一次関数的なエネルギー(波長)分散があるため、波長分散型X線吸収微細構造(DXAFS)測定や回折強調型位相コントラストイメージング(DEI)などの研究に応用されている^[2,3]。

速度 v の電子ビームがBragg角 θ で逆格子ベクトル g を持つターゲット結晶に入射した際に発生するPXRエネルギー $\hbar\omega$ は、

$$\hbar\omega = \frac{\hbar c^* |g| \sin\theta}{1 - \beta \cos\phi} \quad (1)$$

と表される^[1]。ここで $\beta = v/c^*$ 、 c^* は結晶媒質中の光速、 ϕ は電子の速度に対するX線の放出方向角度である。ここで中心軸に沿ってターゲット結晶からの距離を L 、中心軸からの水平方向の変位を x とすると、PXRのエネルギー分散は以下となる。

$$\hbar\omega' \approx \hbar\omega \left(1 - \frac{x}{L \tan\theta} \right) \quad (2)$$

幾何学的な考慮から、ターゲット結晶上における水平方向の電子ビームの直径を Δd とすると、そのエネルギー拡がり ΔE_d は、

$$\Delta E_d \approx \hbar\omega \frac{\Delta d}{L \tan\theta} \quad (3)$$

と概算される^[4]。したがって、エネルギー拡がり ΔE_d を小さくするためには、電子ビームの良いフォーカス、距離 L の十分な確保、Bragg角 θ の増大が考えられる。

XAFS測定、特にX線吸収端近傍構造(XANES)においては、測定系のエネルギー分解能は重要である。LEBRA-PXRシステムの場合、スペクトル分解能を決める要因は、これまでの実験からエネルギー拡がり ΔE_d であることがわかっている^[5-7]。しかしながら、ターゲット結晶を破損させてしまう恐れがあるために、入射電子ビームサイズを小さく調整するには限度がある。したがって、幾何学的には距離 L が2 m延長されるとエネルギー拡がり ΔE_d は1 eV向上されると期待できるので、線源から検出器間の距離 L を確保してXANESスペクトルの高分解能測定をすることにした。

2. 実験方法

これまでLEBRA-PXRシステムのX線ビームは、X線取り出しポートから大気中に出ていたため、空気によるX線強度の減衰が顕著である低エネルギー領域の実験においては距離 L の確保が難しかった。そこで、空気によるX線強度の減衰を抑えるために、X線取り出しポートと検出器間の途中に真空ダクトを新たに設けてX線ビームを輸送するようにした。

¹ E-mail: inagaki@lebra.nihon-u.ac.jp

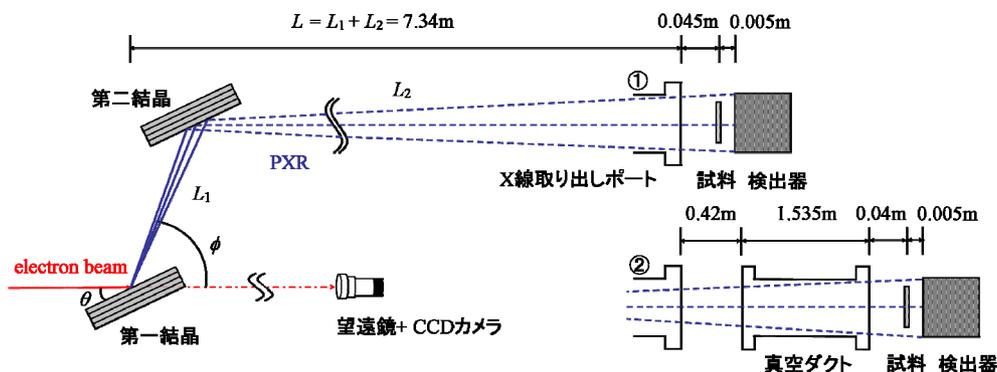


図1 ターゲット結晶上の電子ビームサイズ計測およびXANESスペクトル測定のための実験セットアップ概略図

スペクトル分解能の違いを比較するために、ターゲット結晶から①7.39 mおよび②9.34 mの位置に検出器を設置して測定した。第一結晶および第二結晶はSi(111)結晶、検出器はX線用CCDカメラ(24 $\mu\text{m}/\text{pixel}$)を使用し、試料は5 μm 厚のCu箔を用い検出器の5 mm前方に設置した。図1に実験のセットアップ概略図、表1にLEBRA-PXRシステムの主な

表1 LEBRA-PXRシステムの主なパラメータ

電子エネルギー	100 MeV
加速周波数	2856 MHz
マクロパルス幅	4 - 10 μs
繰り返し数	2 - 5 Hz
第一結晶(ターゲット)	Si(111)、Si(220)
第二結晶(輸送用)	Si(111)、Si(220)
X線エネルギー	
Si(111)	5.0 - 20 keV
Si(220)	6.5 - 34 keV
X線取り出しポート	直径100 mm
(カプトン窓)	125 μm 厚

パラメータを示した。

3. 実験結果

3.1 電子ビームサイズとエネルギー拡がり

PXRビームのエネルギー拡がり ΔE_d を調べるために、ターゲット結晶上における電子ビームサイズを望遠鏡とCCDカメラを用いて観測した(図1)。ここで、ターゲット結晶上におけるOTRプロファイ

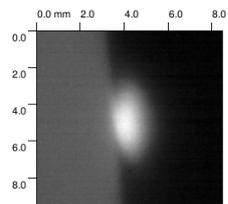


図2 電子ビームが入射したときのターゲット結晶上におけるOTRプロファイル。

ルを図2に示した。電子ビームサイズ Δd は、ターゲット結晶に電子ビームが入射した際に発生される遷移放射光(OTR)から推定し^[5]、約1.0 mmであった。ここで(3)式を用いて、PXRの中心エネルギーが9.0 keV、ターゲット結晶から検出器までの距離 L が①7.39 m、②9.34 mのとき推定されるエネルギー拡がりは、①5.4 eV、②4.3 eVである。

3.2 XANESスペクトル

ターゲット結晶から発生したPXRビームをX線取り出しポートに輸送する役割である第二結晶は、角度によりX線強度が変化する。これまでの実験より、高スペクトル分解能を得るためには、第二結晶の回折曲線の半値幅を狭くする必要があることがわかっている^[7]。PXRの中心エネルギーが9.0 keVにおける第二結晶の回折曲線を図3に示した。ここで、回折曲線の半値幅は0.005 degreeであった。

次に、回折曲線のピーク位置において、中心エネルギー9.0 keVのPXRビームを20分間(照射積分時間：マクロパルス換算で約30 ms)照射し、X線用CCDカメラで取得した画像の解析によって得られた5 μm 厚のCu箔のXANESスペクトルを図4に示した。ここで、PXRビームを試料に照射して得られるX線吸収画像は、水平方向の位置がX線エネルギーに対応するため、一点でもX線エネルギーが判断できれば(2)式を用いてX線エネルギーの較正が可能である。さらに、透過X線強度は濃度として画像に現れるので、水平方向の位置(X線エネルギー)における濃度分布を調べるといった簡単な画像解析を行うことにより、容易に試料透過後のX線強度

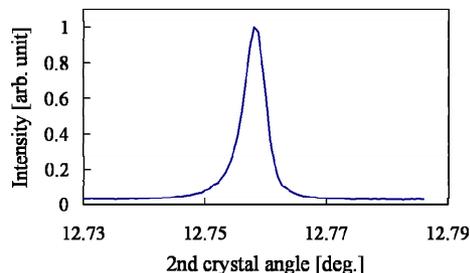


図3 PXRの中心エネルギー9.0 keVにおける第二結晶の回折曲線。

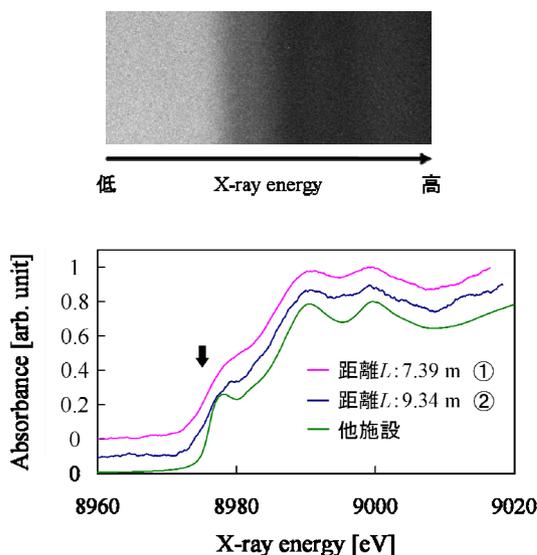


図4 (上) : X線用CCDカメラで取得した5 μm 厚のCu箔のX線吸収画像。(下) : ターゲット結晶から検出器までの距離 L を①7.39 m、②9.34 mに変更した場合の5 μm 厚のCu箔のXANESスペクトル。比較のため、他施設で測定されたCuのデータ^[8,9]も記載した。

を得ることができる。LEBRAで得られたXANESスペクトルの分解能を比較するために、他施設で測定されたデータ^[8,9]も記載した。

その結果、ターゲット結晶から検出器までの距離 L によってスペクトル分解能に顕著な違いが現れていることがわかった。ここで、CuのK吸収端の中心付近には隆起した特徴的なピークがあり、距離 L が①7.39 mの場合よりも②9.34 mの方が明らかに確認できる。すなわち、距離 L を確保した場合にはスペクトル分解能が向上していることになる。しかしながら、LEBRAで得られたCuのXANESスペクトルにはその特徴的なピークを確認することができるが、他施設と比べると明瞭ではない。そこで、LEBRAと他施設ではスペクトル分解能にどの程度の違いが生じているのか、吸収端の立ち上がりから特徴的なピークまでの傾き(図4中の矢印)に着目し、他施設データにどの程度の移動平均を施せば同等の勾配になるかを調べた。LEBRAで得られたXANESスペクトルの傾きは、距離 L が①7.39 mのとき0.07、②9.34 mのとき0.09であり、他施設は0.16であった。ここで他施設データに移動平均を施すと、4 eVのとき0.09、5 eVのとき0.07となる。すなわち他施設データに4-5 eV程度の移動平均を施したとき、LEBRAのスペクトル分解能と同程度になることがわかった。したがって、距離 L が2 m延長されると得られるスペクトル分解能が1 eV向上されることが実証できた。

今回の実験ではターゲット結晶にSi(111)を用いたが、Si(220)を用いた場合のエネルギー拡がり ΔE_d は(3)式から3.1 eVと推定される。ここでPXRの中心エネルギーは8.99 keV、距離 L は7.54 m、ターゲット

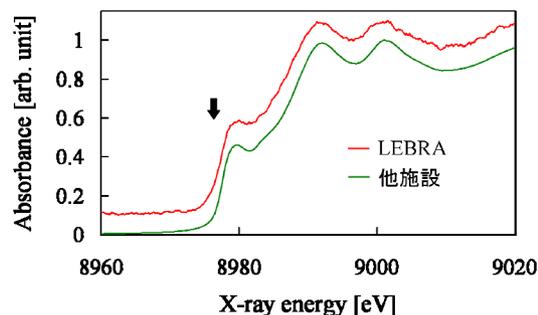


図5 Si(220)ターゲット結晶における5 μm 厚Cu箔のXANESスペクトル。ターゲット結晶から検出器までの距離 L は7.54 mである。

結晶上の電子ビームサイズ Δd は1 mmとした。この条件下で測定した5 μm 厚Cu箔のXANESスペクトルを図5に示した。吸収端の立ち上がりの傾きは0.14であり、他施設データに1.5 eVの移動平均を施した場合に匹敵する。つまり、ターゲット結晶にSi(220)を使用し、本実験同様に距離 L を9.34 m確保すれば、0.5 eV程度のスペクトル分解能が得られると考えられる。

4. まとめと今後の課題

Si(111)結晶を用いてCuのXANES測定を行い、得られるスペクトル分解能を調べた。CuのK吸収端の中心付近には特徴的なピークが存在するので、その付近に着目し他施設で測定されたデータと比較検討を行った。予期していた通り、ターゲット結晶から検出器までの距離 L によってスペクトル分解能に違いが生じ、①7.39 mのとき5 eV、②9.34 mのとき4 eVであった。すなわち、距離 L を2 m延長するとスペクトル分解能が1 eV向上されることが実証できた。

Si(220)結晶を用い距離 L を9.34 m確保した場合、0.5 eV程度のスペクトル分解能が得られると予想できるが、実際どの程度のスペクトル分解能が得られるのか調べる必要がある。

参考文献

- [1] Y.Hayakawa et al., Nucl. Instr. and Meth. B 227 (2005) 32-40.
- [2] Y.Hayakawa et al., Nucl. Instr. and Meth. B 266 (2008) 3758-3769.
- [3] Y.Hayakawa et al., Proceedings of this meeting.
- [4] Y.Hayakawa et al., Proceedings of SPIE 6634 (2007) 663411-1 - 663411-10.
- [5] M.Inagaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 8081-8086.
- [6] M.Inagaki et al., Proceedings of the 6th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (2009) 211-213.
- [7] M.Inagaki et al., Proceedings of the 6th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (2010) 1115-1118.
- [8] M.Newville et al., J. Synchrotron Radiat. 6 (1999) 276-277.
- [9] <http://cars9.uchicago.edu>