

## IMPROVEMENT OF SPECTRA IN XANES MEASUREMENT USING PARAMETRIC X-RAY RADIATION

Manabu Inagaki<sup>1, A)</sup>, Kyoko Nogami<sup>A)</sup>, Yasushi Hayakawa<sup>A)</sup>, Ken Hayakawa<sup>A)</sup>,  
Toshinari Tanaka<sup>A)</sup>, Keisuke Nakao<sup>A)</sup>, Isamu Sato<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Laboratory for Electron Beam Research and Application (LEBRA), Nihon University  
7-24-1 Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba 274-8501, Japan

<sup>B)</sup> 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. Difference in the spectral resolution of the X-ray absorption near edge structure (XANES) has been investigated in terms of the incident electron beam position on the PXR target crystal plate which had a partly wedge-shaped cross-section with symmetric plane on one side and asymmetric plane on the other. The result has shown a dependence of the resolution on the incident electron beam position. The FWHM of the diffraction curve at the second crystal has simultaneously changed, which means that the energy definition of the PXR beam has been dependent on the incident electron beam position; the spectral resolution of XANES has been improved at the position where the FWHM was narrow.

### パラメトリックX線放射を用いたXANES測定におけるスペクトルの改善

#### 1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)にあるパラメトリックX線放射(PXR)発生装置は、真空チェンバー内に設置された二台のゴニオステージで構成されており、各々にシリコン(Si)完全結晶が備え付けられた二結晶型システムである<sup>[1]</sup>。表1にLEBRA-PXRシステムの性能を示した。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分散があるので、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<sup>[2,3]</sup>。

表1 LEBRA-PXRシステムの性能

電子エネルギー	100 MeV
加速周波数	2856 MHz
マクロパルス幅	5 $\mu$ s
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)	6.0 - 34 keV
X線取り出しポート (カプトン窓)	直径100 mm 125 $\mu$ m厚

速度 $v$ の電子ビームがBragg角 $\theta$ で逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ 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、

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

と表される<sup>[1]</sup>。ここで $\beta = v/c^*$ 、 $c^*$ は結晶媒質中の光速度、 $\phi$ 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 $\Delta d$ とすると、そのエネルギー拡がり $\Delta E_d$ は、

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

と概算される<sup>[4]</sup>。したがって高分解能スペクトルを得るには、電子ビームの良いフォーカス、距離 $L$ の十分な確保、Bragg角 $\theta$ の増大が考えられる。これまでの実験結果から、エネルギー拡がり $\Delta E_d$ が小さい場合にはスペクトル分解能が向上することがわかった<sup>[5]</sup>。また、PXRの中心エネルギーが同じ場合、ターゲットにSi(220)結晶を用いたほうがSi(111)結晶を用いたときよりもスペクトル分解能が向上することもわかった<sup>[6]</sup>。なぜなら、Si(220)結晶はBragg角 $\theta$

<sup>1</sup> E-mail: inagaki@lebra.nihon-u.ac.jp

がSi(111)結晶よりも大きいので、エネルギー分散が大きくなるためである。図1に(2)式を用いて、ターゲット結晶からの距離 $L$ が7.54 m、PXRの中心エネルギーが9.0 keVにおける理論的なエネルギー分布を示した。

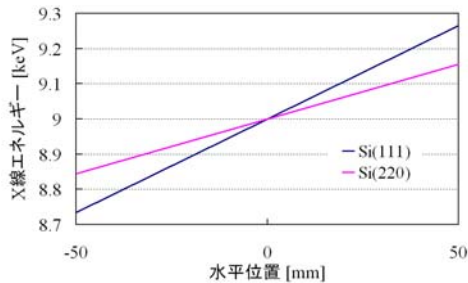


図1 PXRの中心エネルギー9.0 keVにおける理論的なエネルギー分布。

これまでSi(220)ターゲット結晶はウエハー形を使用した。今回は楔形に変更したことにより、電子ビームの入射位置をターゲット結晶の対称面および非対称面に変えることができる。そこで、Si(220)ターゲット結晶の異なった形状によって得られるPXRを用いて、X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルにおける分解能を調べた。

## 2. 実験方法

試料は5  $\mu\text{m}$ 厚のCu箔を用い、ターゲット結晶からの距離が7.535 mに設置した。検出器はX線用CCDカメラ(24  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ )およびイメージングプレート

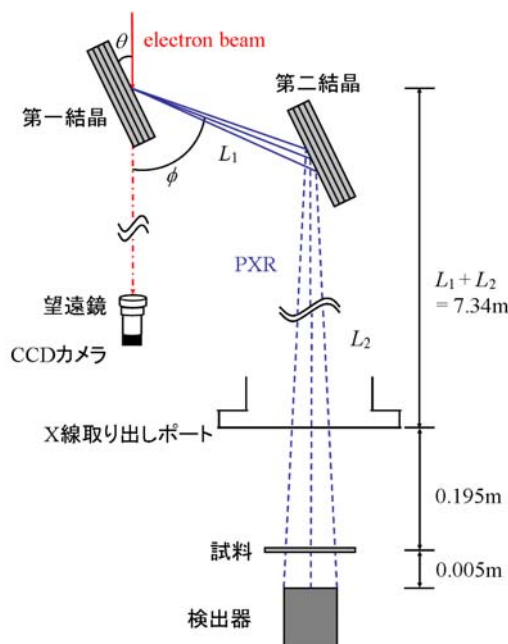


図2 ターゲット結晶上の電子ビームサイズおよびXANESスペクトル測定のためのセットアップ概略図。

(IP)(29  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ )を用い、試料から5 mm後方に設置した。図2に実験のセットアップ概略図、図3に楔形ターゲット結晶における電子ビームの入射位置を示した。

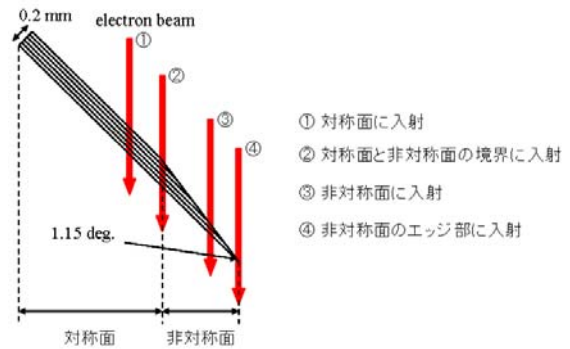


図3 楔形Si(220)ターゲット結晶における電子ビームの入射位置。

## 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 $\Delta E_d$ 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2)。ここで、電子ビームサイズ $\Delta d$ は、ターゲット結晶に電子ビームを照射した際に発せられる遷移放射光(OTR)の輝度分布をGaussian fitし、その半値幅から推定した<sup>[5]</sup>。図4にターゲット結晶の対称面および非対称面上におけるOTRプロファイルを示した。また表2に推定した電子ビームサイズ、(3)式を用いて、PXRの中心エネルギーが8.99 keV、ターゲット結晶から

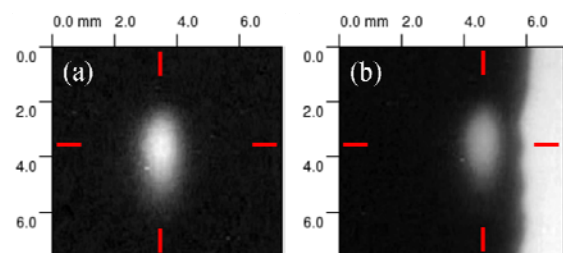


図4 楔形Si(220)ターゲット結晶上のOTRプロファイル。(a)対称面①、(b)非対称面③。

表2 OTR画像から推定した電子ビームサイズとPXRビームのエネルギー拡がり

電子ビームの入射位置	電子ビームサイズ (FWHM) [mm]		エネルギー拡がり [eV]
	水平	垂直	
①	1.08	2.02	3.3
②	1.08	2.03	3.3
③	1.07	1.96	3.3
④	0.45	1.87	1.4

の距離 $L$ が7.54 mのとき推定されるエネルギー拡がりを示した。

### 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。図5にターゲット結晶上での各電子ビーム入射位置(図3 ①-④)における第二結晶の回折曲線を示した。各回折曲線の半値幅は、①0.005、②0.005、③0.009、④0.008 degreeであり、非対称面に電子ビームが入射した場合は半値幅が広がった。これは対称面と非対称面では角度が1.15 degree異なるので、ターゲット結晶上における電子ビームの実効サイズが大きくなったためである。次に、各回折曲線のピーク位置において、中心エネルギー8.99 keVのPXRを30分間(照射積分時間:マクロパルス換算で約45 ms)照射し、X線用CCDカメラの画像解析から得られたXANESスペクトルを図6に示した。ここで、PXR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できる。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線強度を得ることができる。したがって、各々測定した入射X線強度と透過X線強度から

XANESスペクトルが得られる。比較のために他施設で得られたデータ<sup>17,8)</sup>も記載した。

その結果、電子ビームの入射位置(①-④)によってスペクトル分解能に僅かに違いが現れていることがわかる。またCuのK吸収端の中点付近には隆起した特徴的なピークがあり、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、他施設とLEBRAではスペクトル分解能にどの程度の違いがあるか、吸収端の立ち上がりから特徴的なピークまでの傾き(図6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の傾きは各電子ビーム入射位置において、①0.11、②0.12、③0.11、④0.13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、1.5 eVのとき0.14、2 eVのとき0.13、3 eVのとき0.11となる。すなわち他施設データに2-3 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。以上の結果より、回折曲線の半値幅が狭いほうが得られるスペクトル分解能が高いと考えられる。

これらの結果を踏まえ、非対称面に電子ビームを入射させたとき、加速器側の調整を行い回折曲線の半値幅が狭くなるようにして、XANESスペクトルの取得を行った。その結果を図7に示した。Cuの特徴的な隆起したピークは、加速器調整前(図6)より

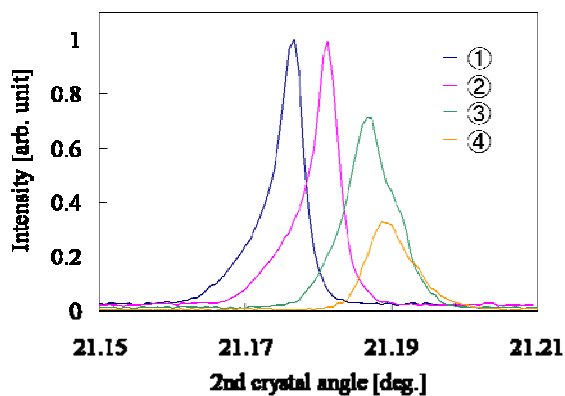


図5 第二結晶における回折曲線。

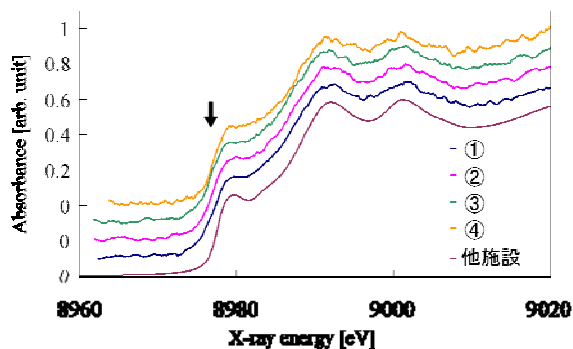


図6 X線用CCDカメラを用いて得られた5 μm厚のCu箔のXANESスペクトル。

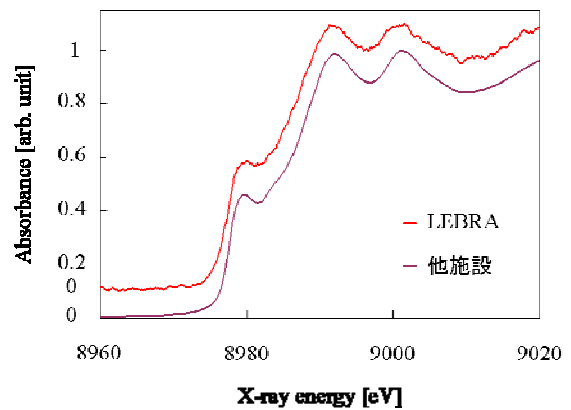
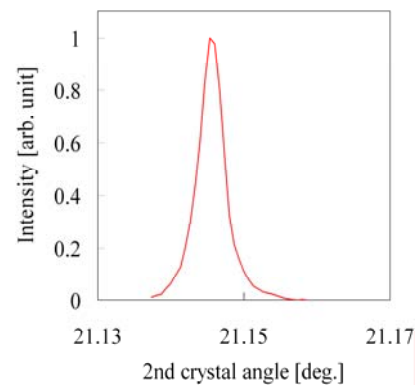


図7 加速器調整後における、第二結晶の回折曲線(上)およびIPを用いて得られた5 μm厚のCu箔のXANESスペクトル(下)。

も明確である。ここで、第二結晶における回折曲線の半値幅は0.004 degree、吸収端の立ち上がりの傾きは0.14であった。すなわち、他施設データに1.5 eVの移動平均を施した場合と匹敵するので、得られるスペクトル分解能が向上したと言える。したがって、9 keV付近のX線エネルギーでは、結晶面の違いよりも第二結晶のエネルギー幅の寄与のほうが大きいので、第二結晶における回折曲線の半値幅が狭くなるように加速器側を調整すれば、スペクトル分解能が改善されることが示唆された。

#### 4. まとめと今後の課題

楔形Si(220)ターゲット結晶を用いて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 midpoint 付近には特徴的なピークが存在するので、その周辺に着目し、他施設で得られたデータと比較した。ターゲット結晶に対する電子ビームの入射位置によって、得られるスペクトル分解能に僅かな違いが現れた。さらに、PXRビームを輸送する第二結晶における回折曲線の半値幅も広がった。LEBRAで得られたスペクトル分解能は2-3 eVであり、加速器側の調整後は1.5 eVと向上した。すなわち、高スペクトル分解能を得るためには、第二結晶における回折曲線の半値幅を狭くなるように加速器側の調整を行う必要があることがわかった。

楔形ターゲット結晶を用いたXANES測定の研究は基礎段階であるので、今後も対称面および非対称面、異なるエッジ角から発生するPXRの特性研究をしてXANES測定を行い、得られるスペクトル分解能の向上を目指す必要がある。

#### 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 6<sup>th</sup> Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (2009) 211-213.
- [7] M.Newville et al., J. Synchrotron Radiat. 6 (1999) 276-277.
- [8] <http://cars9.uchicago.edu>