

IMPROVEMENT IN XANES MEASUREMENT USING PARAMETRIC X-RAY SOURCE

Manabu Inagaki^{1, A)}, Kyoko Nogami^{A)}, Yasushi Hayakawa^{A)}, Ken Hayakawa^{A)},
Toshinari Tanaka^{A)}, Keisuke Nakao^{A)}, Takeshi Sakai^{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

Since 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 a good spatial coherence and linear energy dispersion with narrow line width, the LEBRA-PXR system was applied to the wavelength dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) measurement. In XAFS measurement, especially the X-ray absorption near edge structure (XANES) area, the resolution of spectrum is important. Difference in the resolution of the XANES spectrum has been investigated in terms of the PXR target crystal plane and the distance between the PXR target crystal and the measurement position. As a result, the XANES spectrum with resolution of 1.0 eV was obtained when the target is Si(220) crystal plane and the distance is approximately 9.7 m.

パラメトリック X線源を用いたXANES測定における改善

1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)においては、125 MeV電子線形加速器を用いて新しいX線源であるパラメトリックX線放射(PXR)を運用している^[1]。LEBRA-PXRシステムは2枚のSi結晶を使用してエネルギー可変な単色X線ビームを発生させており、第一結晶はX線の放射源であるターゲット、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]。

X線源であるPXRの中心エネルギー $\hbar\omega$ のエネルギー分散 $\hbar\omega'$ は、以下のように表される^[1]。

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

ここで、 L はPXRビームの中心軸上に沿ったターゲット結晶から測定面までの距離、 x は中心軸からの水平方向の変位である。幾何学的な考慮から、ターゲット結晶上における入射電子ビームの水平方向の直径を Δd とすると、そのエネルギー拡がり ΔE_d は、

$$\Delta E_d \approx \hbar\omega \frac{\Delta d}{L \tan \theta} \quad (2)$$

と概算される^[4]。

XAFS測定を行うにあたり、特にX線吸収端近傍

構造(XANES)領域においては高いエネルギー分解能が必要とされる。LEBRA-PXRシステムの場合、XAFSスペクトルのエネルギー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]。つまり、エネルギー拡がり ΔE_d を小さくするためには、(2)式からターゲット結晶上における入射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。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。そこで、Bragg角 θ の増大を図るために2枚のSi結晶をSi(111)面からSi(220)面に変更した。さらに、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 は約1 eV向上されると期待できるので、線源から測定面までの距離 L を拡張してXANESスペクトルの高分解能測定を検証した。

2. 実験方法

LEBRA-PXRシステムで得られるXANESスペクトルの分解能を調べるために、ターゲットにSi(111)およびSi(220)結晶面を使用し、X線取り出しポート直後とさらに約2 m延長した位置でXANES測定した。検出器はX線用CCDカメラ(24 $\mu\text{m}/\text{pixel}$)、試料はCu箔(5 μm 厚)を用い検出器の5 mm前方に設置した。LEBRA-PXRシステムはターゲット結晶からX線取り出しポートまでの距離(L_1+L_2)が7.34 mあり、PXRビームはX線取り出しポートから大気中に出る。こ

¹ E-mail: inagaki@lebra.nihon-u.ac.jp

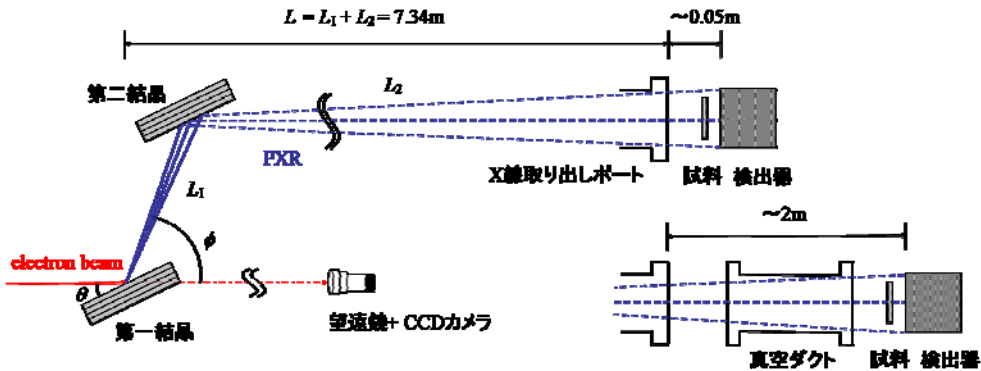


図1 ターゲット結晶上の電子ビームサイズ計測およびXANESスペクトル測定のための実験セットアップ概略図

のため、大気によるX線強度の減衰が著しい低エネルギー領域での実験においては距離 L の拡張が難しかった。そこで、X線強度の減衰を抑えるためにX線取り出しポートから測定面までの間に長さ1.5mの真空ダクトを新たに設置し、PXRビームを輸送するように改良した。図1に実験のセットアップ概略図、表1にLEBRA-PXRシステムの主なパラメータを示す。

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
マクロパルスビーム電流	120 - 135 mA
マクロパルス幅	4 - 10 μ s
繰り返し数	2 - 5 Hz
平均電流	1 - 3 μ A
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)	4.0 - 21 keV
Si(220)	6.5 - 34 keV
X線取り出しポート (カプトン窓)	直径100 mm 125 μ m厚
X線光子数@ X線窓	$10^6 - 10^8$ /s

3. 実験結果

3.1 入射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 は(2)式から概算できるので、ターゲット結晶上における入射電子ビームを望遠鏡とCCDカメラを用いて観測した(図1)。入射電子ビームの水平方向の直径 Δd は、電子ビームがターゲット結晶に入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、その半値幅と決めた。その結果、ターゲット結晶上における入射電子ビームの水平方向の直径 Δd は約1.0 mmであった。図2にターゲット結晶上におけるOTRプロファイルの一例を示す。また、各々のターゲット結晶面におけるPXRの中心エネルギー

が9.0 keVの場合、ターゲット結晶から測定面までの距離 L における概算したエネルギー拡がり ΔE_d を表2に示す。

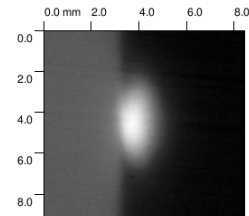


図2 電子ビームがターゲット結晶に入射した際に発せられる遷移放射光(OTR)のプロファイル。ターゲットはSi(220)結晶面、PXRの中心エネルギーは9.0 keVである。

表2 PXRの中心エネルギーが9.0 keVの場合、ターゲット結晶面とターゲット結晶から測定面までの距離 L における概算したエネルギー拡がり ΔE_d

ターゲット	距離 L [m]	エネルギー拡がり ΔE_d [eV]
Si(111)結晶面	7.39	5.4
	9.34	4.3
Si(220)結晶面	7.54	3.1
	9.73	2.4

3.2 XANESスペクトル

X線強度は、ターゲット結晶で発生した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の角度に依存する。図3にPXRの中心エネルギーが9.0 keVのとき、イオンチェンバーを用いて測定した第二結晶の角度に対するX線強度の回折曲線を示す。これまでの研究結果から第二結晶の回折曲線の幅が狭い場合、高分解能のXANESスペクトルが得られることがわかっている^[7]。回折曲線の幅を狭くするためには集束用四極電磁石などの加速器側の調整が必要となる。図3の結果から、回折曲線の半値幅はSi(111)結晶面のとき0.0047 degree、Si(220)結晶面のとき0.0053 degreeであった。

ターゲット結晶面およびターゲット結晶から測定面までの距離 L の違いにおけるXANES測定をし

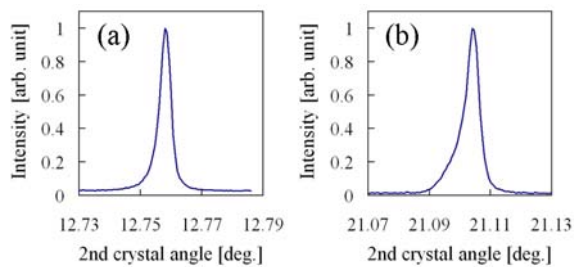


図3 PXRの中心エネルギーが9.0 keVのときオンチェンバーを用いて測定した第二結晶の角度に対するX線強度の回折曲線。(a)はSi(111)結晶面、(b)はSi(220)結晶面をターゲットに用いた。

た。試料はCu箔(5 μm厚)を用い、中心エネルギー9.0 keV(CuのK吸収端近傍)のPXRビームを20-30分間(照射積分時間: マクロパルス換算で30-45 ms)照射した。X線用CCDカメラ検出器で取得した画像を解析することによって得られるXANESスペクトルを図4に示す。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ことで、試料透過後のX線強度を得ることができる。LEBRA-PXRシステムで得られた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。

XANESスペクトルは、ターゲット結晶から測定面までの距離 L よりもターゲット結晶面による方が顕著な違いが現れた。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、Si(111)結晶面の場合よりもSi(220)結晶面の方が明瞭に確認できた。そこで、LEBRAと他施設ではXANESスペクトルの分解能にどの程度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調べた。LEBRAで得られたXANESスペクトルの分解能は、Si(111)結晶面で距離 L が7.39 mのとき4.8 eV、9.34 mのとき3.8 eV、Si(220)結晶面で距離 L が7.54 mのとき1.5 eV、9.73 mのとき1.0 eVであった。ここで、他施設のエネルギー分解能は0.5 eVである。距離 L が2 m延長されるとXANESスペクトルの分解能が約1 eV向上されることが実証できた。また(2)式から概算したエネルギー拡がり ΔE_d (表2)と比較すると、Si(111)結晶面では約0.5 eV、Si(220)結晶面では約1.5 eVの差が生じたが、これはターゲット結晶上における入射電子ビームの水平方向の直径 Δd の大きさを過大に推定した誤差だと考えられる。

4. まとめ

LEBRA-PXRシステムにおけるXANESスペクトルの高分解能測定を検証するために、ターゲット結晶面およびターゲット結晶から測定面までの距離 L の違いにおけるCu箔(5 μm厚)のXANES測定をした。ターゲットにSi(111)結晶面よりもSi(220)結晶面を使用した方がXANESの高分解能測定には適していた。予期していた通り、距離 L を2 m延長するとス

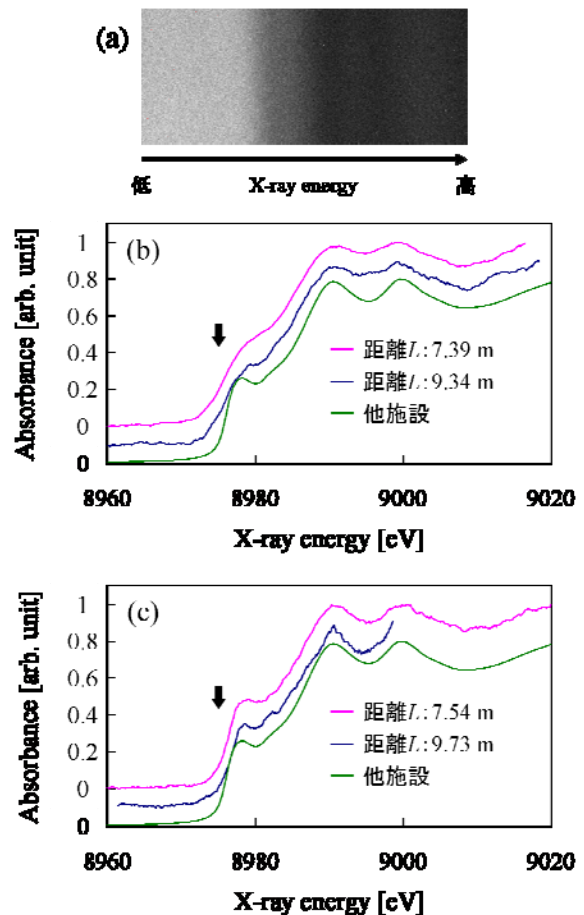


図4 X線用CCDカメラで取得したCu箔(5 μm厚)のX線吸収画像および各ターゲット結晶面での距離 L の違いによるK吸収端のXANESスペクトル。ターゲット結晶面: (a) Si(111)面、(b) Si(111)面、(c) Si(220)面。比較のため他施設で測定されたデータ^[8,9]も記載した。

ペクトルの分解能が約1 eV向上されることが実証できた。さらに、Si(220)ターゲット結晶面を用いて距離 L を約9.7 m確保した場合、1.0 eVの分解能をもつXANESスペクトルを得ることができた。

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 the 8th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (2011).
- [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 7th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (2010) 1115-1118.
- [7] M.Inagaki et al., Proceedings of the 8th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (2011).
- [8] M.Newville et al., J. Synchrotron Radiat. 6 (1999) 276-277.
- [9] <http://cars9.uchicago.edu>