



## 超軟X線を用いた軽元素材料の蛍光X線分析

所属	株式会社神戸工業試験場	ビームライン	BL07
利用者氏名	長谷川 孝行	利用分野	材料分析
利用年度	2014, 2015年度	活用技術	蛍光X線分析

### 利用成果の概要

近年の先端材料において軽元素は欠かせない存在であり、そのバルクにおける平均的な化学状態を知るためには、軽元素の特性X線を高分解能で計測することが有用と考えられる。これら軽元素の特性X線は超軟X線領域に存在することから、その計測の可能性を検討するために、BL07Aの多層膜初段分光器と蛍光X線分光実験装置を用いて、当該エネルギー領域での実験装置の特性評価、および放射光励起の特性X線(蛍光X線)の計測を試みた。

その結果、使用した回折格子分光系は測定系として十分機能するが、特性X線を検出するまでには至らなかった。原因として、励起光の光量(光子密度)が不足している可能性が指摘できた。

### <利用目的>

軽元素、中でも第2周期元素は近年の先端材料の長足の進歩において欠かせない存在であり、その分析法の技術開発もまた重要度を増している。この中で、軽元素の化学状態分析は従来からXAFS中心であったが、もっと迅速簡便な計測技術の実現も現場のニーズとして強い。

XAFSは内殻準位と価電子帯(空準位)との間の双極子遷移による光吸収によって生ずる現象であるが、内殻に空孔を励起したときに生ずる価電子帯(被占有準位)からの双極子遷移による特性X線(蛍光X線)を測定することによってもほぼ同様の情報が得られる。この場合は内殻励起に必要なエネルギーの光子を試料に当てるだけでよく波長の掃引の必要性も無いため、XAFSよりも迅速簡便な分析技術になることが期待できる。このことを踏まえて、超軟X線分光法の基礎検討として国立研究開発法人物質・材料研究機構より持ち込まれた回折格子分光系の立ち上げを行い、蛍光超軟X線スペクトルの取得を試みた。

### <実験方法>

実験には、短尺アンジュレーターと多層膜分光器を初段分光器として備えるBL07Aを用いた。このビームラインの最後尾には、電子線励起の超軟特性X線分光で実績を有する国立研究開発法人物質・材料研究機構より貸与されている回折格子分光器を装着した高エネルギー光カット用ミラー付き放射光照射系が設置されている。本課題においては、まず、適切な入射光を用いてこの回折格子分光系の立ち上げ調整を行った。次に、金属Al(Alフォイル)等の純物質を試料に用いることで、蛍光超軟X線スペクトルの取得を試みた。

## 文部科学省 [先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業トライアルユース 成果報告]

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 ニューズバル放射光施設

### <実験結果>

図1は、放射光照射系に装着されている回折格子分光系の全景である。この系は、試料から約20mmの位置に集光用ポリキャピラリが設置され、その後ろに分解能制御用の4種切り替え可能なピンホールスリットが設置されている。中央の縦に置かれた円筒が回折格子室で、その後ろに設置されたCCDカメラ(黒い部分)の受光面に回折格子からの分散光が展開照射される仕組みとなっている。

調整には、まず回折格子室直前のゲートバルブから分光系を分離取り外し、ここから可視光を用いてポリキャピラリの焦点光とピンホールスリットとが一致するよう、両者の位置を調整した。次に、切り離れたフランジに直接CCDカメラを取り付け高真空(10<sup>-6</sup>Pa)に排気し、適当なエネルギーのアンジュレーター光を放射光照射系に導入した。これにより、X線像を直接CCDカメラで確認しながらポリキャピラリとスリットのアライメント調整を行った。続いてカメラを切り離し、再び後部を接続して高真空に戻した後で、130eVに初段分光器で分光したアンジュレーター光を放射光照射系に導入した。ここで、非等方向な散乱を防ぐためアルミホイルにドータイト塗料を塗布した物(ほぼ純粋な無定型カーボン)を散乱体として試料位置に入射角度45度で設置した。この状況で、130eVの散乱光を分光器内に導入することにより、散乱光が適切な位置と広がりを持って最も明るくCCD受光面上で観測できるように、ポリキャピラリ、回折格子の姿勢の微調整を行った。結果の一部を図2に示す。入射光のエネルギーを、130eV、150eV、180eVと変化させると、散乱光のピークもそれに従って移動しており、回折格子での分光動作が正常に行われていることがわかる。

以上の結果から、エネルギー軸の校正法も確認でき、また迷光(例えば150eV光の導入時の、画面中央の弱いX字上のパターン)の原因がキャピラリのアライメントのわずかなずれによること、この実験系では試料上のX線の発光領域がキャピラリの焦点領域に比べてきわめて大きいこと、完全には消せないこともわかった。

次に、分光領域を約40~140eVになるよう回折格子の設定角を微調整し、金属Al(Al箔)を試料として、励起エネルギー130eVでAlの特性X線であるL<sub>2,3</sub>線(72.4eV)の検出を試みた。入射角等の条件を様々に変化させ、あるいは入射エネルギーを120~200eVで変化させたが、特性X線の検出は出来なかった。

この結果における原因は大きく2つ考えられる。一つは、検出系の感度不足であり、もう一つは入射光強度の不足である。

感度不足に対しては、試料と回折格子分光系との距離を短くすることにより改善が可能と考えられた。回折分光系は対物集光系としてポリキャピラリを用いているが、元々電子線励起による実験を目的として設計されたため焦点距離は固定で使用することが前提となっており、実際の装着においてもポリキャピラリ本来の焦点距離でほぼ固定(ポリキャピラリと放射光ビームの距離が固定)となっている。しかし、この実験における試料上の特性X線発生領域は本来の焦点領域(直径約2mm)よりも十分広いため、焦点距離より試料を近づけることでより多くの特性X線を取り込むことが出来ると考えられる。この考えに基づき、高エネルギーカット用ミラーを用いてポリキャピラリと放射光ビームの距離を約5mmまで近づけ、再度検出を試みた。しかし、アルミホイル表面での散乱干渉によるバックグラウンド増加のみが観測され、特性X線のピークを検出することは出来なかった。

### <今後の見通し>

今回用いた回折格子分光系は、すでに電子線励起による測定系で十分な実績を上げている物であり、分光器に問題があるとは考えにくい。BL07Aはアンジュレータービームラインであり、今回の実験実施直前にフロントエンドのスイッチングミラーをクリーニングするなどのメンテナンスも行われている。しかし、きわめて低い軽元素の蛍光収率をカバーするには至らなかったのが大きな要因であると考えられる。

ただし、ポリキャピラリと試料の間隔の最適化については時間内に終了できなかったため分光器の最適条件で測定を実施出来ていない、Al箔でも多結晶であることから散乱光でさえ異方性を伴って観測されており、その影響を十分評価し切れていないなど考え得る未検討項目はまだ存在している。したがって、さらに計測条件の検討を進めると同時に、初段分光系の多層膜のクリーニング等、励起光源系の再検討も必要と考えられる。

もし、ビームラインに集光系が導入される事があれば、再度検証実験を行いたい。

本技術が確立できれば、迅速簡便な汎用分析技術となり、実用分析に大きく貢献が出来る。今後の展開に期待したい。

<図面等>

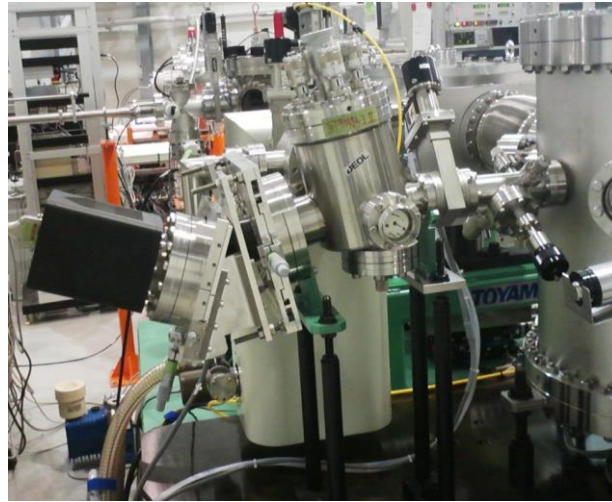
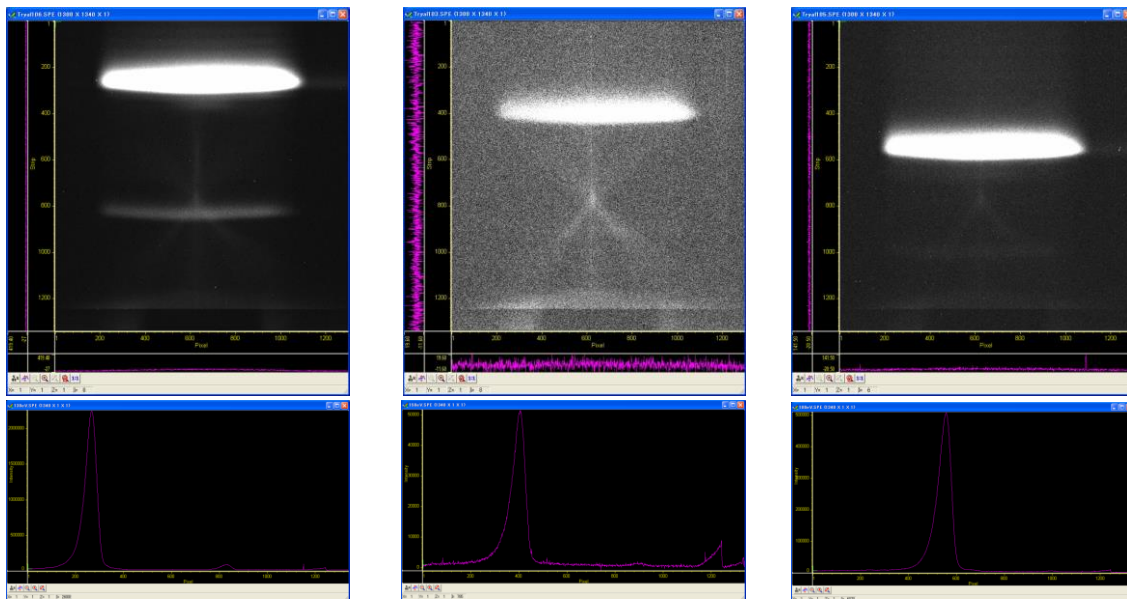


図1 回折格子分光系全景

入射光のエネルギー: 130eV

150eV

180eV



観測されている散乱光ピークは、いずれも1次光  
散乱体: Alフォイル スリット: 1mm $\phi$  試料入射角: 45度

図2 入射する放射光のエネルギーを変えたときの散乱線の分光の様子

問い合わせ先

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所  
ニューズバル放射光施設 共用促進室

〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都1-1-2  
TEL : 0791-58-2543 FAX : 0791-58-2504  
E-mail : kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp