

XAFS夏の学校2014

# 蛍光XAFS法の基礎

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター

田淵雅夫

# 蛍光XAFS測定とは

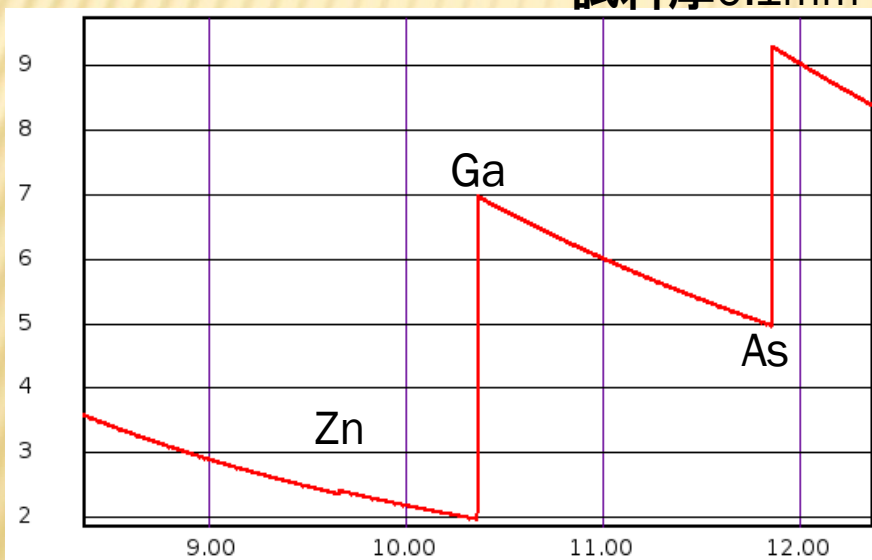
- ✕ XAFS(X-ray **absorption** fine structure)  
スペクトルを得るために、透過ではなく  
2次的に発生する蛍光X線を測定する。



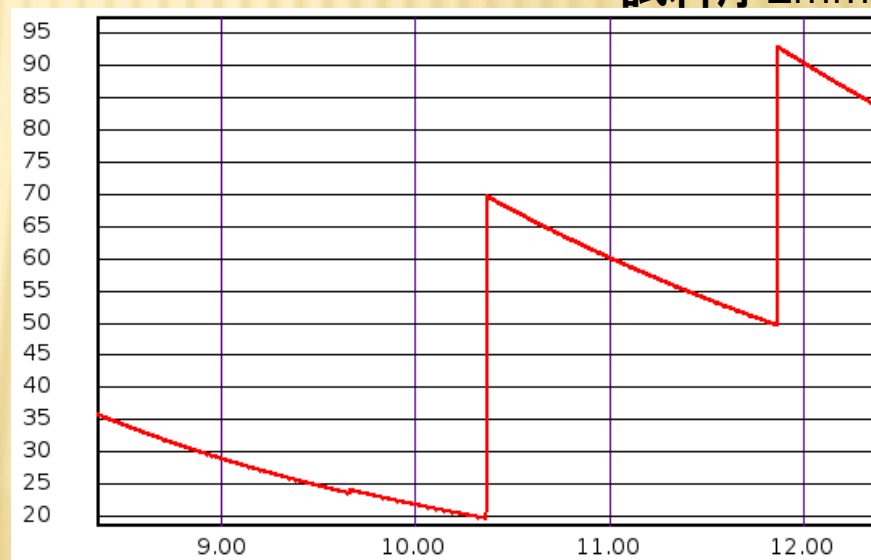
# 蛍光XAFS測定の特徴

- × 試料中の希薄元素を測定できる
- × X線が透過しない試料も測定可能
- × 試料に均一性が要求されない

試料厚0.1mm



試料厚1mm



GaAs:Zn(1mol%)のXAFSスペクトル(計算)

# 蛍光XAFS測定 of 注意点

1. 原理的に、条件を満たした時のみ正しいXAFSスペクトル  
→ 正しいスペクトルになる条件を把握しておく  
蛍光XAFS測定の適用範囲を正しく認識しておく

2. 様々な妨害信号がある

→ 本質的に逃げられないものも多いが、できるだけ  
妨害信号を減らす努力をする

**注意！ エネルギー分解能が有る場合でも**

**(XAFSスペクトルに寄与する信号を選択できる場合でも)**

**妨害信号が測定の限界を決めることが多い**

3. 他種類有る検出器の特徴を理解し、  
選択肢があるなら使い分ける

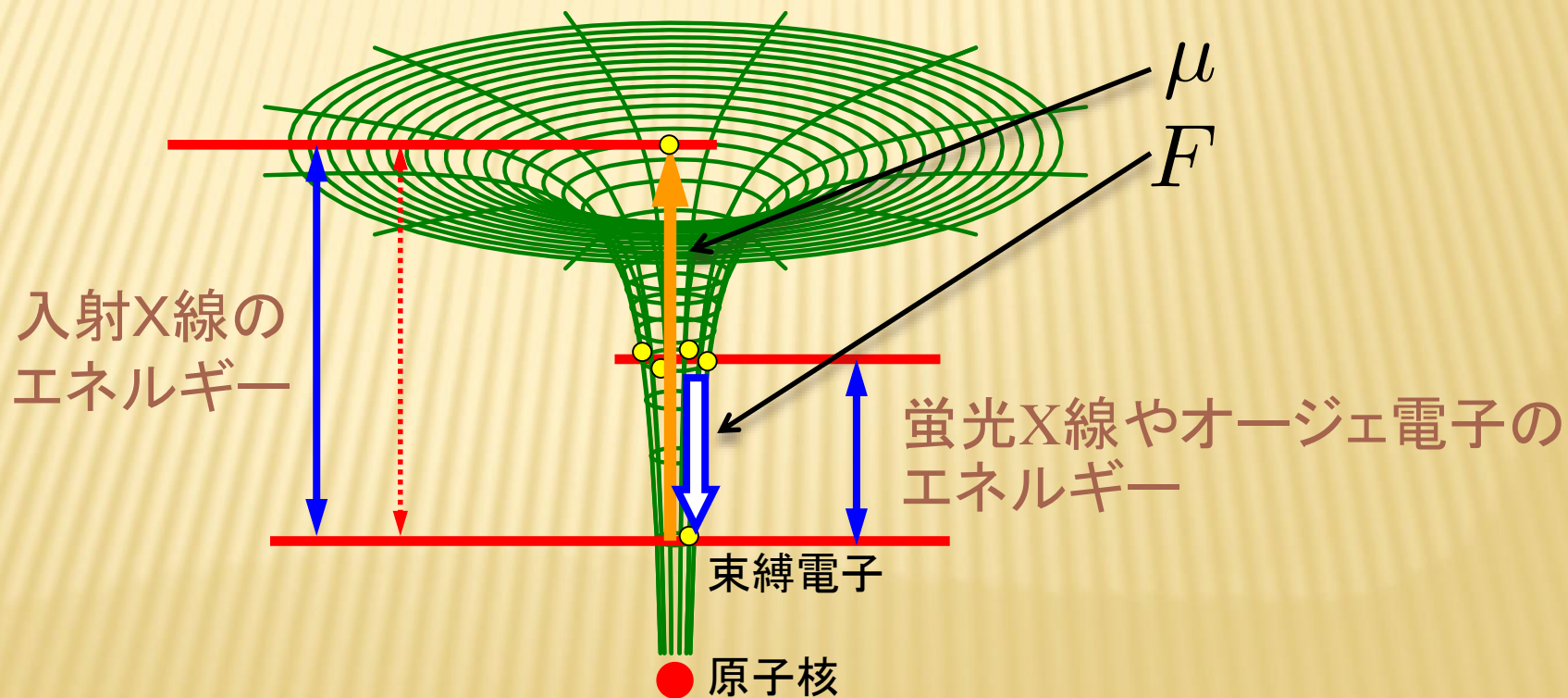
# 今回の内容

1. 蛍光XAFS測定の基本となる、  
蛍光収量と吸収係数の関係式の導出  
→ 正しいXAFSとなる条件の把握
2. 蛍光XAFS測定を行うのが適切な範囲の具体的な検討
3. 蛍光XAFS測定時の好ましい試料配置と  
様々な妨害信号の存在を知る
4. 蛍光XAFS測定に使用される検出器の種類と特徴
5. よもやま話
  - a) 多数回測定、複数検出器のスペクトルの加算
  - b) 全反射蛍光XAFS測定
  - c) 蛍光X線の分光

# 蛍光収量と吸収係数の関係(1)

× 蛍光X線強度からXAFSスペクトルを得る。

蛍光X線強度  $F$  と吸収係数  $\mu$  の関係は？



## 蛍光収量と吸収係数の関係(2)

### × 蛍光X線強度からXAFSスペクトルを得る。

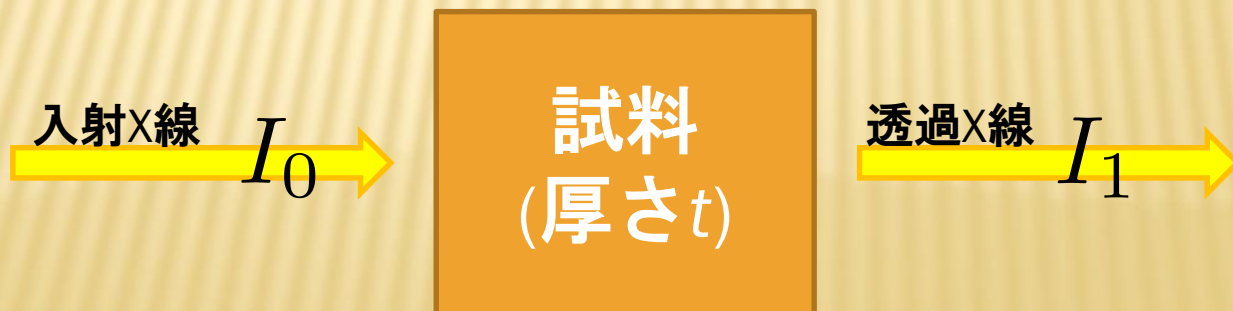
透過法の測定で、 $I_0$ と $I_1$ がわかると $\mu$ がわかるのは、

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu t)$$

だと分かっているので

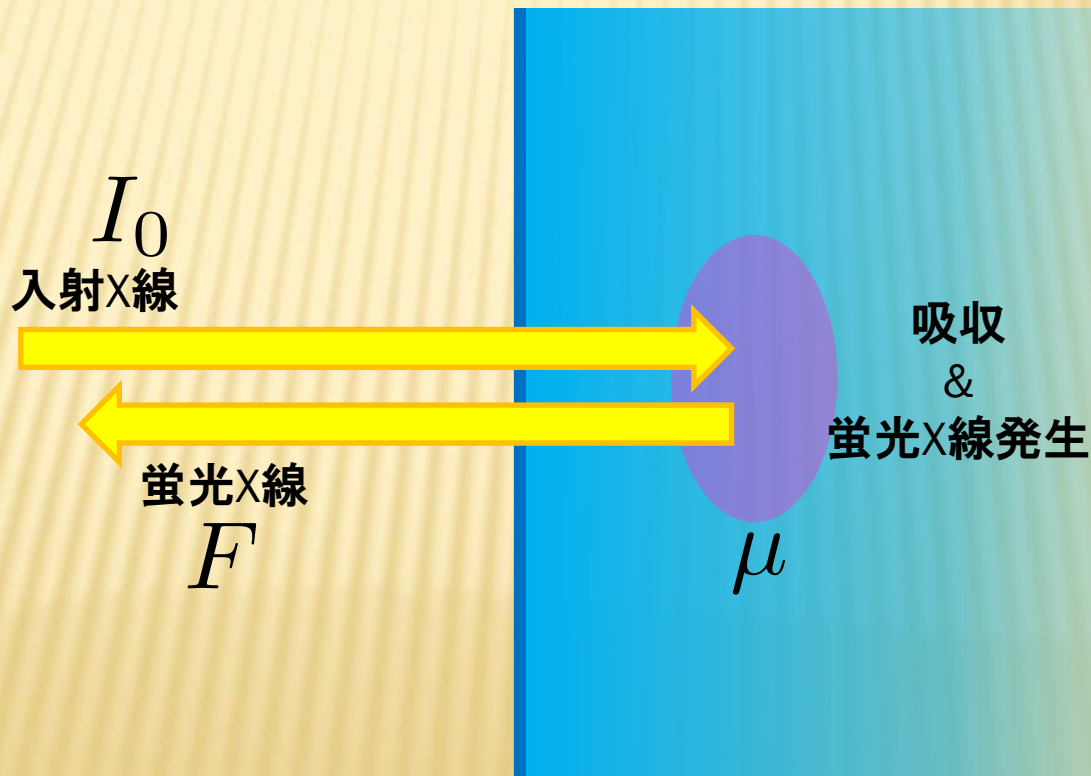
$$\mu = \frac{1}{t} \log_e \frac{I_0}{I_1}$$

と計算できるから。



# 蛍光収量と吸収係数の関係(3)

- × 蛍光X線強度からXAFSスペクトルを得る  
蛍光収量  $F$  と吸収係数  $\mu$  の関係は？





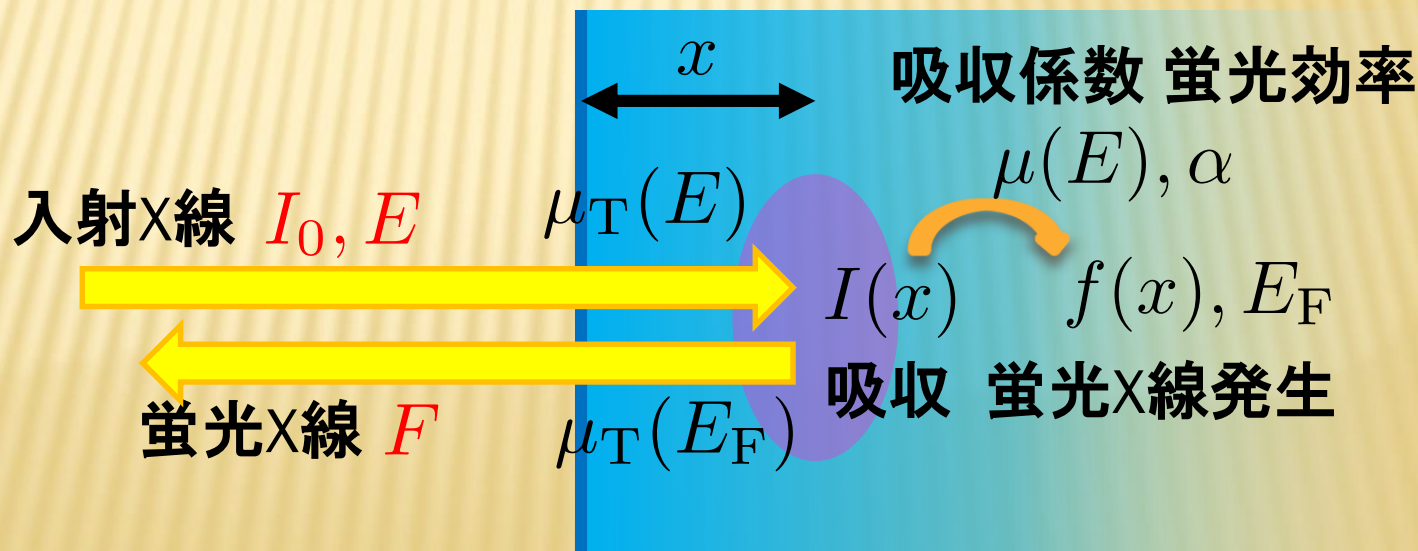
# 蛍光収量と吸収係数の関係(4)

仮定： 入射X線(励起)を試料表面に垂直に入射し、発生した蛍光を試料表面垂直方向で観察する

- 試料の線吸収係数  $\mu_T(E)$

T: Total 試料中に含まれる全元素の効果の合計

- 発生した蛍光X線のエネルギー  $E_F$  これは定数

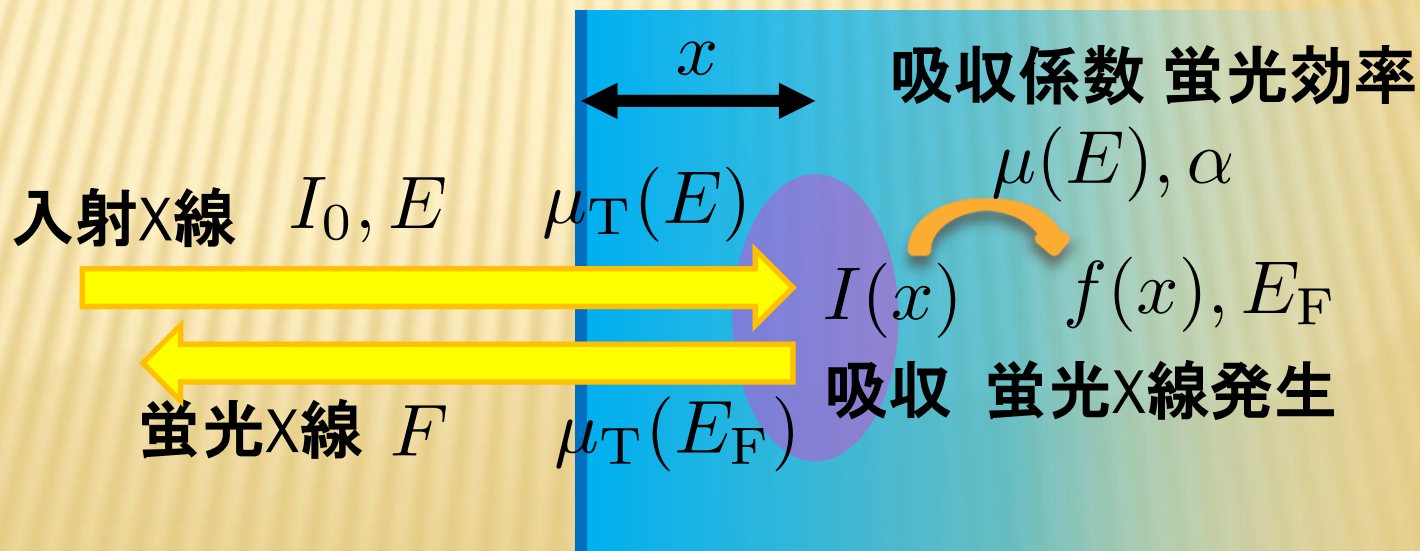


# 蛍光収量と吸収係数の関係(5)

$$I(x) = I_0 \exp\{-\mu_T(E)x\} \quad f(x)dx = \alpha\mu(E)I(x)dx$$

$$F = \int_0^t f(x) \exp\{-\mu_T(E_F)x\} dx$$

$$= \int_0^t \alpha\mu(E)I_0 \exp\{-\mu_T(E)x\} \exp\{-\mu_T(E_F)x\} dx$$

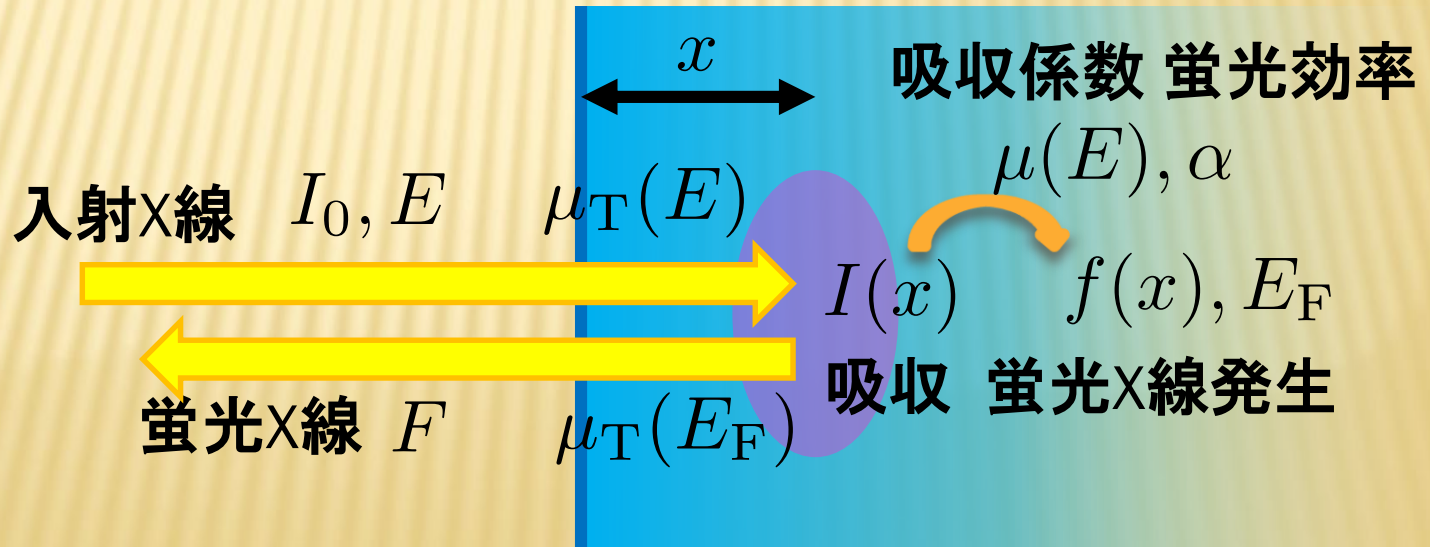


# 蛍光収量と吸収係数の関係(6)

$$F = \left[ -\alpha \frac{\mu(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_F)} I_0 \exp\{-(\mu_T(E) + \mu_T(E_F))x\} \right]_0^t$$

$$= \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}]$$

蛍光収量を  
考えるときの  
基本式



# 蛍光収量と吸収係数の関係(7)

## 蛍光強度

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}]$$

$\mu_T^F$  : 蛍光X線の吸収係数(定数)

$\mu_T = \mu'_T + \mu$  :  $\mu$  を含んでいる!

$F$  と  $\mu$  の関係は単純な  $F \propto \mu I_0$ ,  ~~$F \propto \frac{F}{I_0}$~~  ではない!

# 蛍光収量と吸収係数の関係(8)

どんな影響が？

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}]$$

$(\mu_T + \mu_T^F)t$  が4ぐらい以上あれば、

$1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}$  この項は1%以上の精度で1.

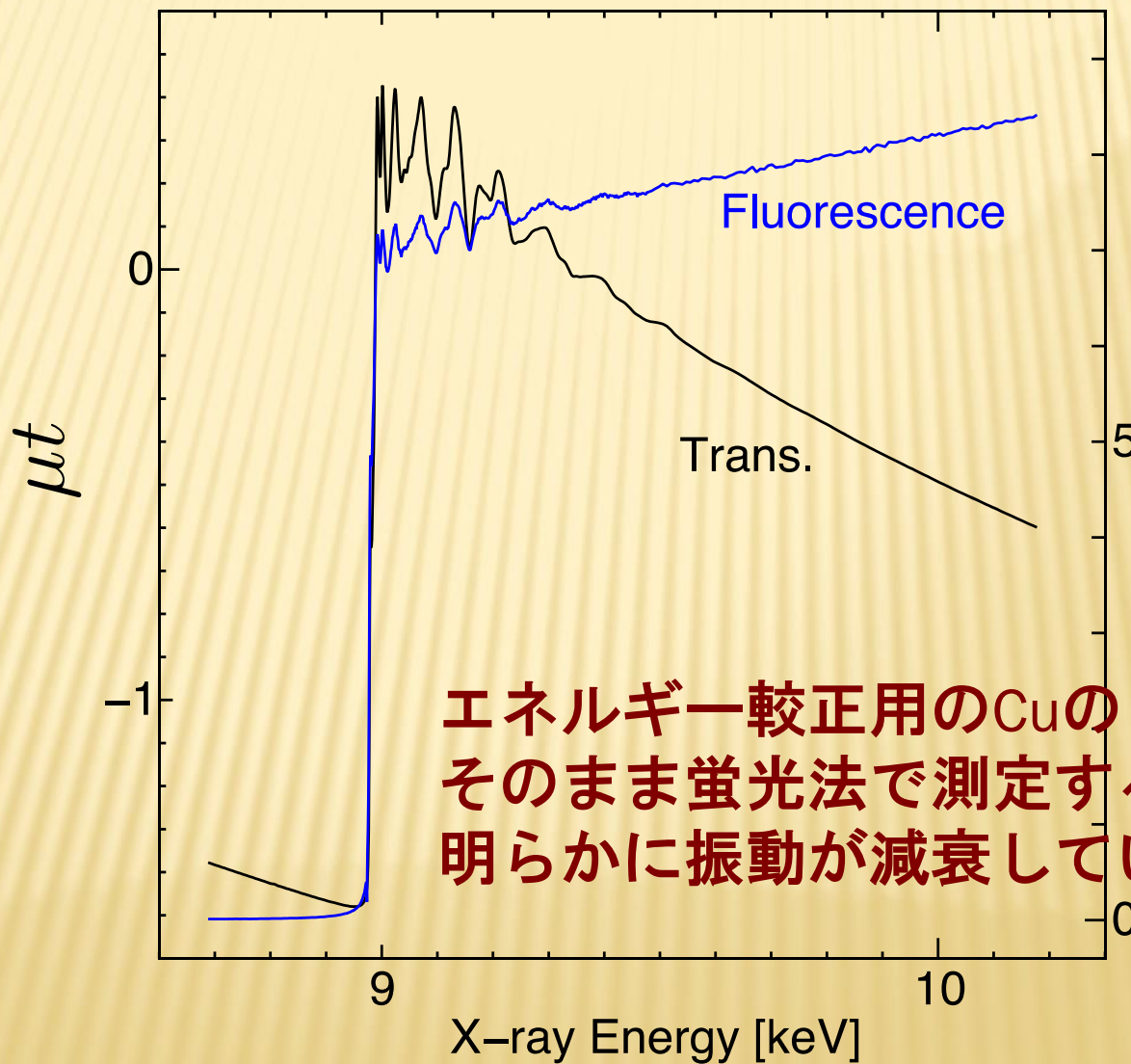
$$\frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} = \frac{\mu}{\mu + \mu'_T + \mu_T^F} = \frac{1}{1 + \frac{\mu'_T + \mu_T^F}{\mu}}$$

は、 $\mu$ が大きいと、1(定数)になってしまう。



スペクトルから振動が消える!

# 蛍光収量と吸収係数の関係(9)



# 蛍光収量と吸収係数の関係(10)

どんな時に

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}]$$

は、

$$F \propto \mu I_0, \quad \mu \propto \frac{F}{I_0}$$

だと思って良いのか。

# 蛍光収量と吸収係数の関係(11)

1. 薄い場合:  $(\mu_T + \mu_T^F)t$  が十分に小さい場合

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}]$$

$$\exp x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots \simeq 1 + x : x \ll 1$$

$$\begin{aligned} 1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\} &= 1 - \{1 - (\mu_T + \mu_T^F)t\} \\ &= (\mu_T + \mu_T^F)t \end{aligned}$$

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 (\mu_T + \mu_T^F)t = \alpha I_0 \mu t$$

信号強度が試料厚さに依存する!!



# 蛍光収量と吸収係数の関係(12)

2. 厚く希薄な場合:  $(\mu_T + \mu_T^F)t$  が十分に大きく  
かつ、 $\mu \ll \mu_T$  ( $\mu_T = \mu'_T + \mu \simeq \mu'_T$ )

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}]$$

$$1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\} \simeq 1 : (\mu_T + \mu_T^F)t \gg 1$$

$$F \simeq \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 \simeq \alpha \frac{\mu}{\mu'_T + \mu_T^F} I_0$$

信号強度が試料厚さに依存しない!!

# 蛍光収量と吸収係数の関係(13)

1. 薄い場合:  $(\mu_T + \mu_T^F)t$  が十分に小さい場合

どの程度「薄」ければ「薄い」と言えるのか。

$$\exp x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots \simeq 1 + x : x \ll 1$$

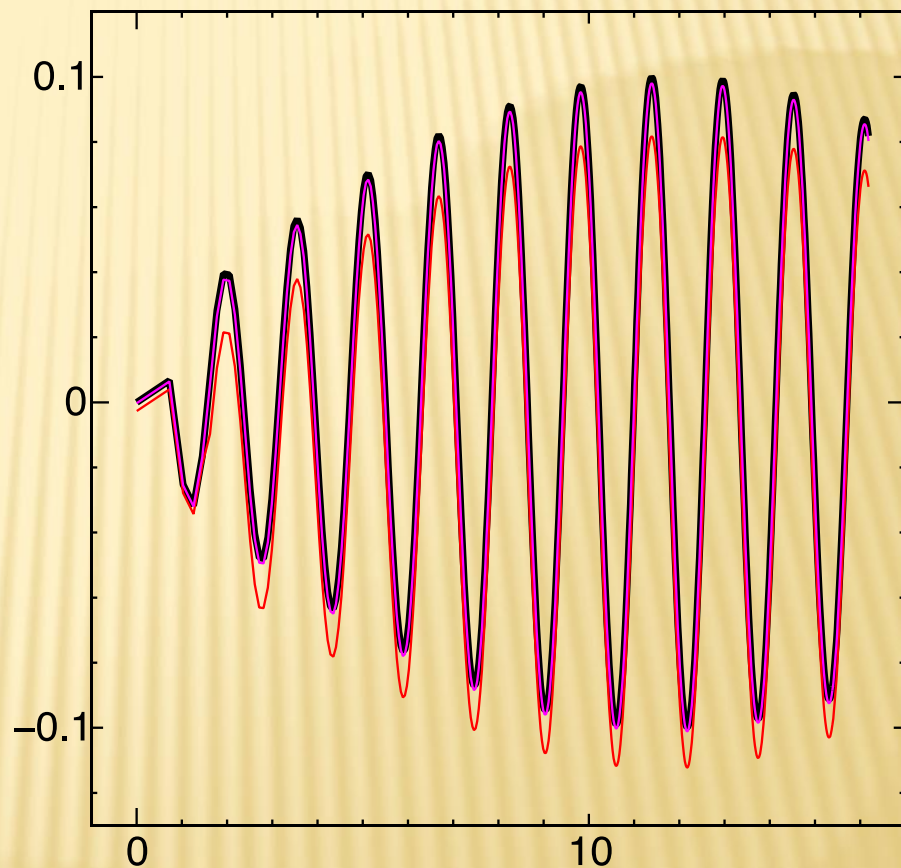
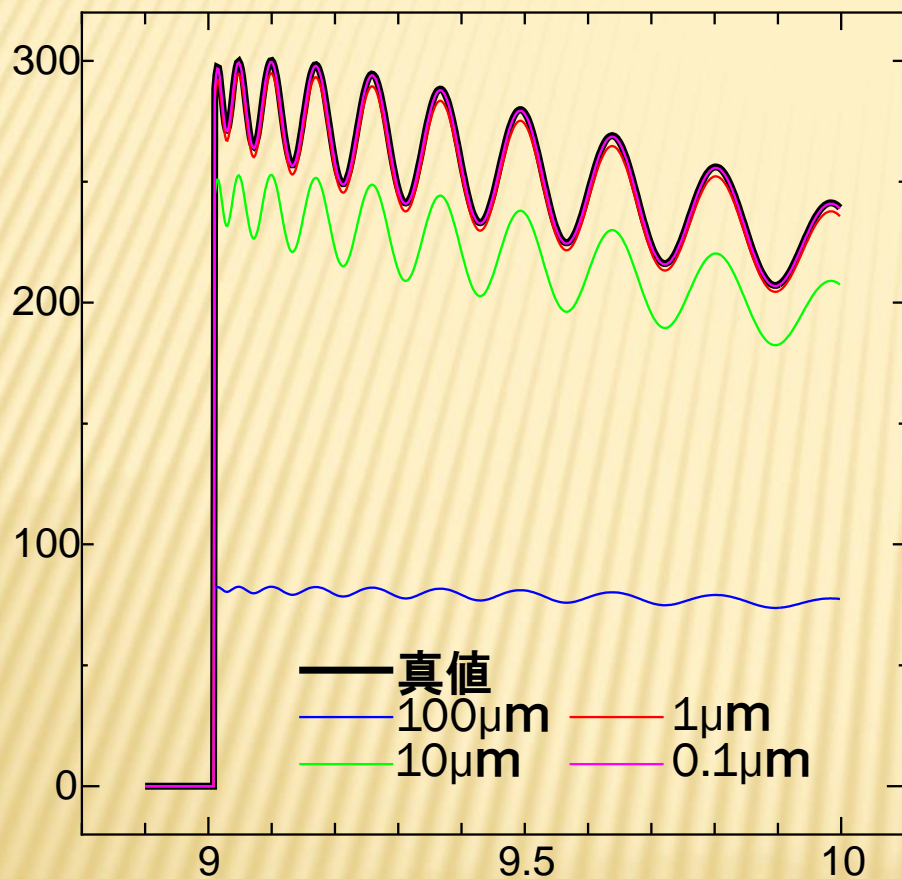
$$\begin{aligned} 1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\} &= 1 - \{1 - (\mu_T + \mu_T^F)t\} \\ &= (\mu_T + \mu_T^F)t \end{aligned}$$

exp をテーラー展開した時の 1 が消えているので、  
主要な項  $x$  に対して  $x^2/2$  が無視出来るかどうかを  
考える必要がある。 $(x^2/2)/x = x/2$  が誤差の割合。

$x$  は 0.01~0.001 ぐらいにはなってほしい。

 Cu箔を対象にCuのXAFSを測定するなら 0.1 $\mu$ m 程度

# 蛍光収量と吸収係数の関係(14)



Cuの  $\mu$  を使い、振動成分は適当に発生させた。

# 蛍光収量と吸収係数の関係(15)

2. 厚く希薄な場合:  $(\mu_T + \mu_T^F)t$  が十分に大きく  
かつ  $\mu \ll \mu_T$  ( $\mu_T = \mu'_T + \mu \simeq \mu'_T$ )

どの程度「厚」く、どの程度「希薄」なら良いのか。

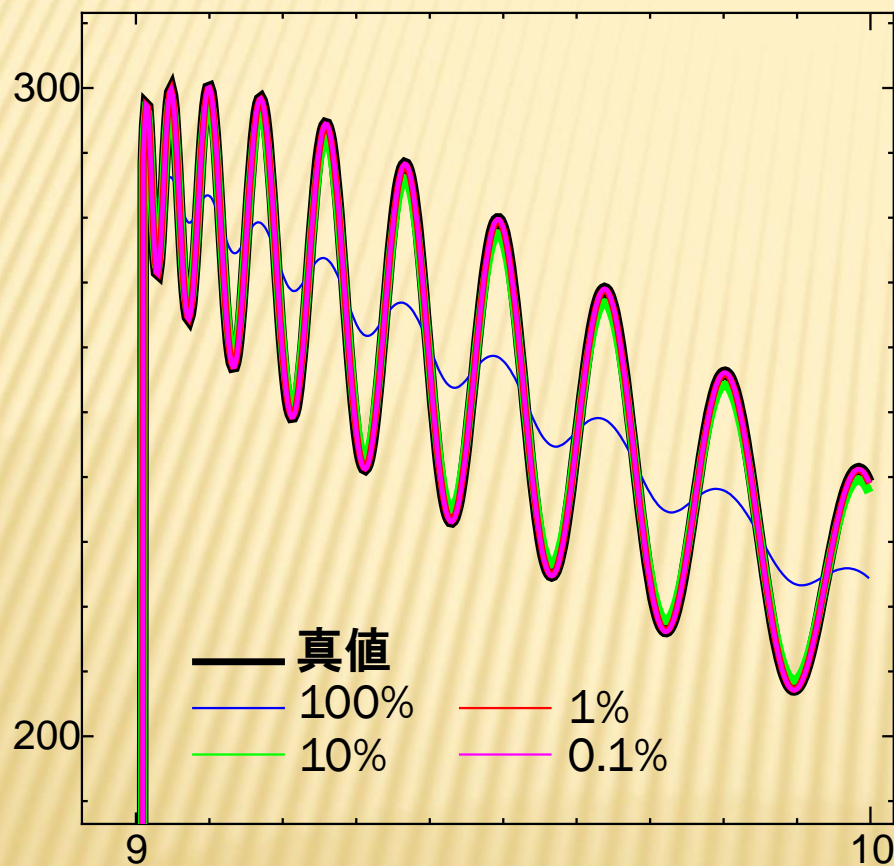
$1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\} \simeq 1$  この条件は緩い(?)

$(\mu_T + \mu_T^F)t$  が、4で1%、6で0.1%の精度になる。

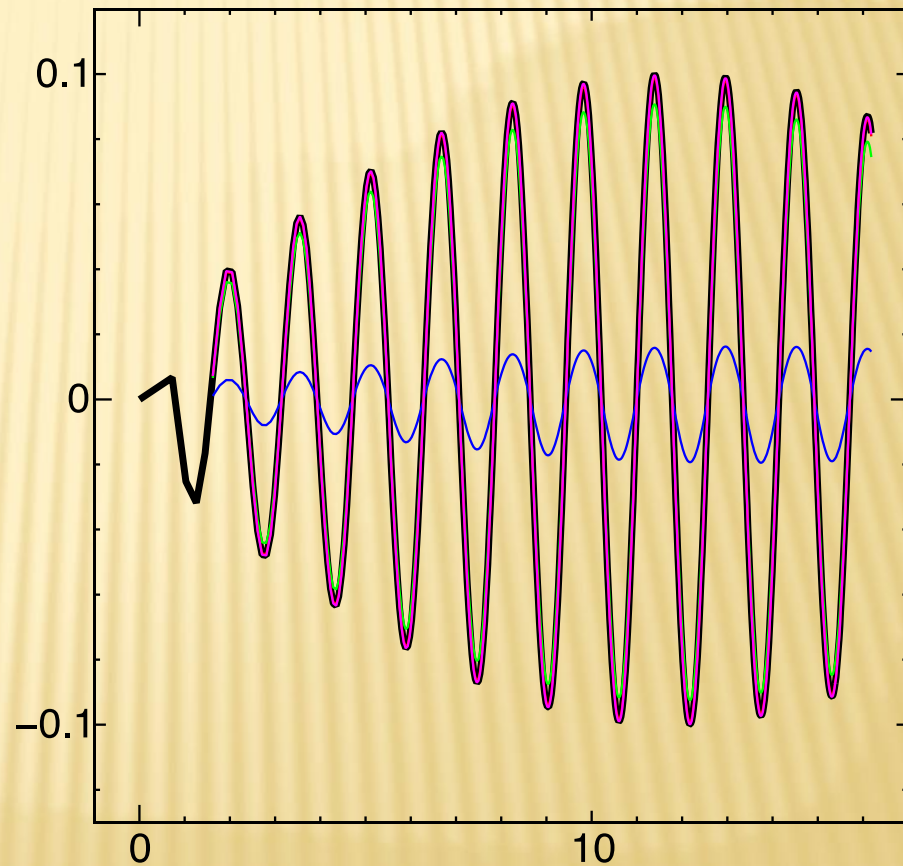
$\mu_T = \mu'_T + \mu \simeq \mu'_T$  「厚い」条件を満たしているなら  
総吸収に占める  $\mu$  の割合が  
そのまま精度になる。

# 蛍光収量と吸収係数の関係(16)

$$(m_T + m_T^F) t \gg 6$$

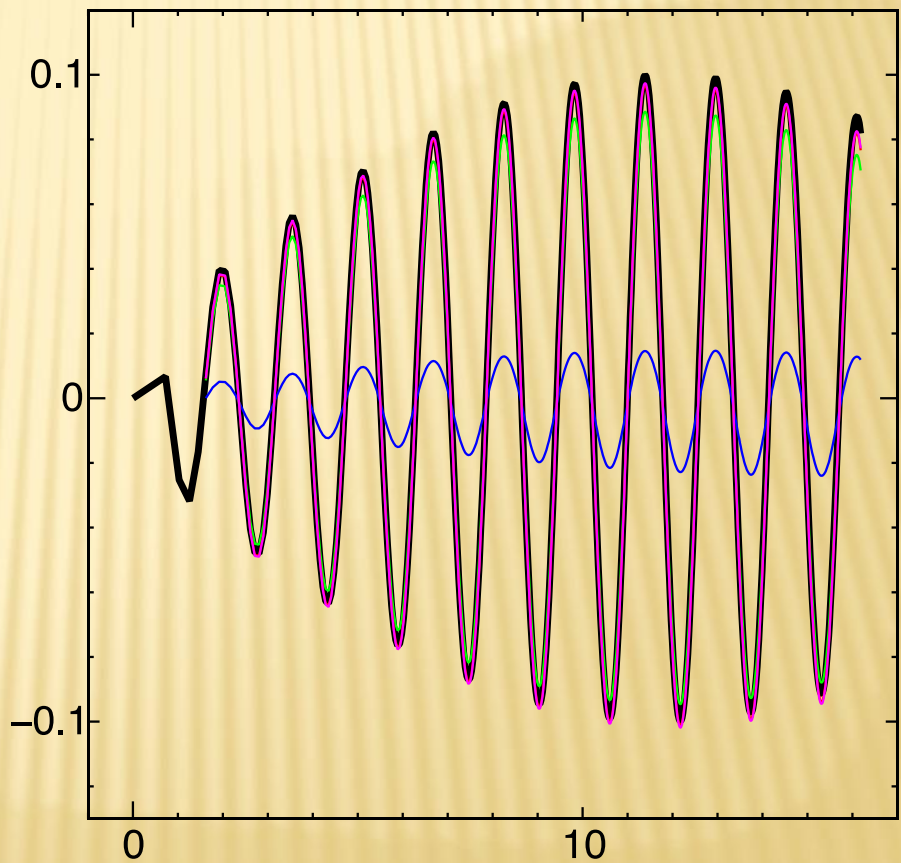
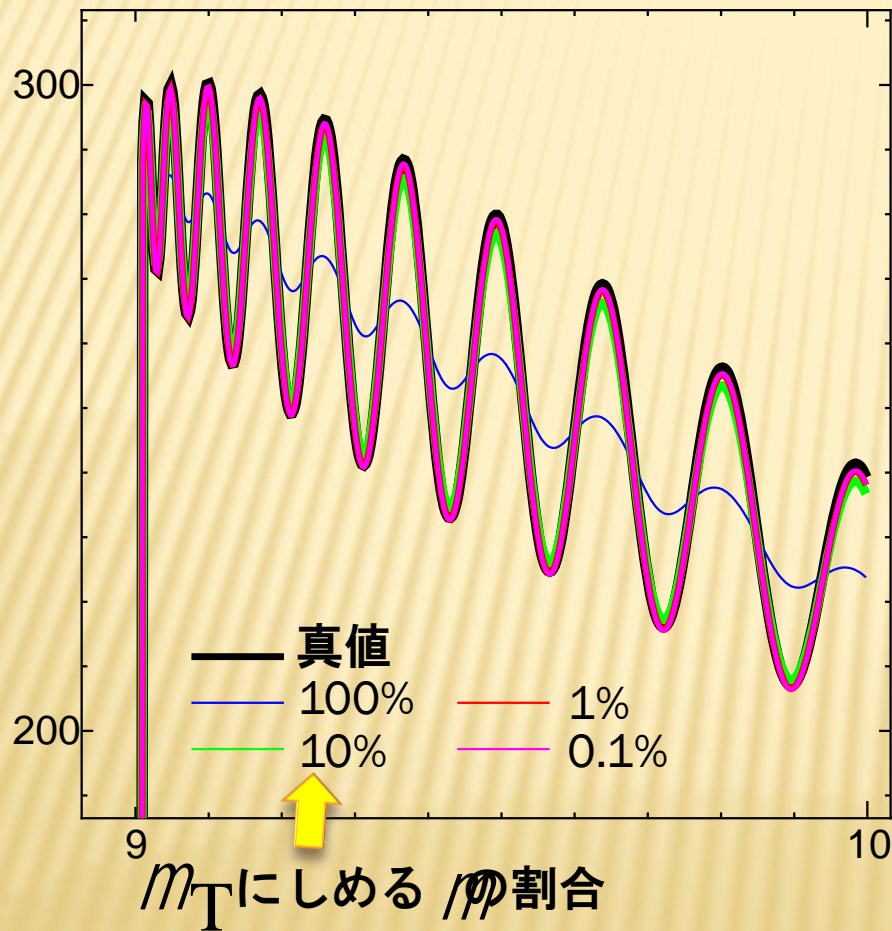


$\mu_T$ にしめる  $\mu$ の割合



# 蛍光収量と吸収係数の関係(17)

$$(m_T + m_T^F) t \gg 4$$



# 蛍光収量と吸収係数の関係(まとめ)

## 1. 薄い場合: $(\mu_T + \mu_T^F)t$ が十分に小さい場合

- ・ 「薄い」条件を満たすと理想的に、 $\mu \propto F/I_0$ となる。
- ・ 「薄い」条件を本当に満たすのは意外と大変。

## 2. 厚く希薄な場合: $(\mu_T + \mu_T^F)t$ が十分に大きく かつ $\mu \ll \mu_T$ ( $\mu_T = \mu'_T + \mu \simeq \mu'_T$ )

- ・ 「厚く希薄」条件を満たすのは比較的簡単。
- ・ 条件を満たしても、エネルギー依存性がある  $\mu'_T$  の効果が残る、理想的に  $\mu \propto F/I_0$ とはならない。

# 蛍光法を選択する範囲(1)

検出フォトン数  $F' = \frac{\Omega}{4\pi} F = \frac{\Omega}{4\pi} \alpha \frac{\mu t}{\mu'_T + \mu_T^F} I_0$  厚く希薄  
or

$$F' = \frac{\Omega}{4\pi} F = \frac{\Omega}{4\pi} \alpha I_0 \mu t \quad \text{薄い}$$

を見積もる。

入射X線強度:  $I_0 = 1 \times 10^{10}$  [cps] と仮定。

半径0.5cm(r)のSSD x 19素子を10cm(R)の位置に置く:

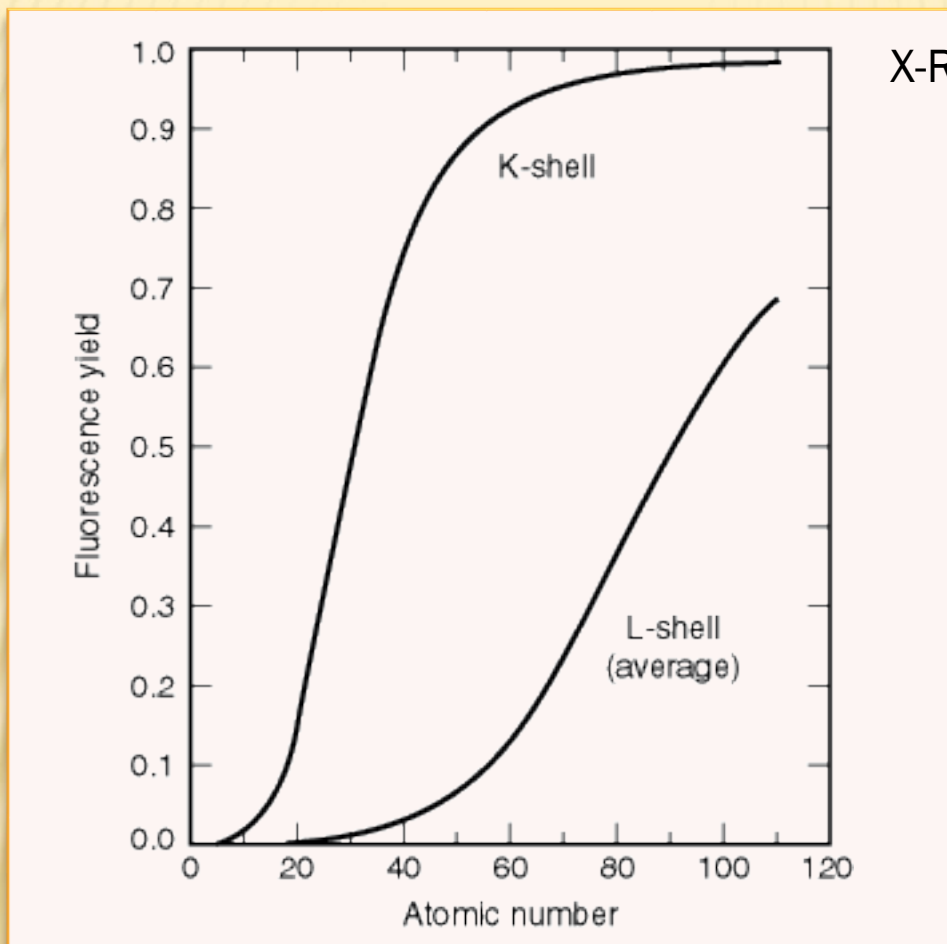
$$\text{立体角 } \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{19\pi r^2}{4\pi R^2} = \frac{19 \times 0.5 \times 0.5}{4 \times 10 \times 10} \simeq 0.012$$

蛍光分岐比  $\alpha = 0.5$



# 蛍光分岐比

コアホールの緩和時に蛍光X線が放出される割合



X-Ray Data Booklet, Section 1.3

1. M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 307 (1979).
2. M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 329 (1979).

# 蛍光法を選択する範囲(2)

$$\frac{\Omega}{4\pi} \alpha I_0 = 0.012 \times 0.5 \times 1 \times 10^{10} = 6.0 \times 10^7$$

$$\frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} := M \quad \text{or} \quad \mu t := M$$

$$F' = 6.0 \times 10^7 \times M \qquad I_0 = 1 \times 10^{10} \text{ [cps]}$$

$M$	総計数率 [cps]	1チャンネル [cps]	積分時間 [s]	総カウント	実験時間 [hour]
X 1	<b>ダメ</b> $6.0 \times 10^7$	$3 \times 10^6$	0.01	$6.0 \times 10^5$	<b>数秒</b>
X 0.1	<b>ダメ</b> $6.0 \times 10^6$	$3 \times 10^5$	0.1	$6.0 \times 10^5$	<b>1分</b>
0.01	<b>怪しい</b> $6.0 \times 10^5$	$3 \times 10^4$	1	$6.0 \times 10^5$	<b>10分</b>
0.001	$6.0 \times 10^4$	3000	10	$6.0 \times 10^5$	1
$1 \times 10^{-4}$	6000	300	100	$6.0 \times 10^5$	10
X $1 \times 10^{-5}$	600	30	1000	$6.0 \times 10^5$	<b>4日いや</b>

「膜厚が薄い」ケースでは、 $M = 0.01$ でも全体の吸収が大きいと良い近似にならない



# 蛍光法を選択する範囲(3) 厚く希薄な場合

CuSO<sub>4</sub> 水溶液 を例に考えてみる。

Cu の K 吸収端で H<sub>2</sub>O の  $\mu'_T$  +  $\mu_T^F$  約 15。

(シリカ : 120, アルミナ: 130, BN: 30... )

$$\frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} := M$$

$$I_0 = 1 \times 10^{10} [\text{cps}]$$

	mol %	$M$	総計数率 [cps]	積分時間 [s]	総カウント	実験時間 [hour]
X	0.1	0.06	$3.6 \times 10^6$	0.1	$3.6 \times 10^5$	1分
	0.01	0.006	$3.6 \times 10^5$	1	$3.6 \times 10^5$	10分
	0.001	$6 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^4$	10	$3.6 \times 10^5$	1
	$1 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$	3600	100	$3.6 \times 10^5$	10
X	$1 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-6}$	360	1000	$6.0 \times 10^5$	4日 <b>いや</b>

# 蛍光法を選択する範囲(3') 厚く希薄な場合

CuSO<sub>4</sub> 水溶液 を例に考えてみる。

Cu の K 吸収端で H<sub>2</sub>O の  $\mu'_T$  +  $\mu_T^F$  約 15。

(シリカ : 120, アルミナ: 130, BN: 30... )

$$\frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} := M$$

$$I_0 = 1 \times 10^{10} \text{ [cps]}$$

	mmol/L	$M$	総計数率 [cps]	積分時間 [s]	総カウント	実験時間 [hour]
X	1000	1 ダメ	$6.0 \times 10^7$	0.01	$6.0 \times 10^5$	数秒
X	100	0.1 ダメ	$6.0 \times 10^6$	0.1	$6.0 \times 10^5$	1分
	10	0.01	$6.0 \times 10^5$	1	$6.0 \times 10^5$	10分
	1	0.001	$6.0 \times 10^4$	10	$6.0 \times 10^5$	1
	0.1	$1 \times 10^{-4}$	6000	100	$6.0 \times 10^5$	10
X	0.01	$1 \times 10^{-5}$	600	1000	$6.0 \times 10^5$	4日 いや

# 蛍光法を選択する範囲(3'') 厚く希薄な場合

CuSO<sub>4</sub> 水溶液 を例に考えてみる。

Cu の K 吸収端で H<sub>2</sub>O の  $\mu'_T$  +  $\mu_T^F$  約 15。

(シリカ : 120, アルミナ: 130, BN: 30... )

$$\frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} := M$$

$$I_0 = 1 \times 10^{10} [\text{cps}]$$

	Wt %	M	総計数率 [cps]	積分時間 [s]	総カウント	実験時間 [hour]
X	1	0.075 <b>ダメ</b>	4.5 x 10 <sup>6</sup>	0.1	3.6 x 10 <sup>5</sup>	1分
	0.1	0.0075	4.5 x 10 <sup>5</sup>	1	3.6 x 10 <sup>5</sup>	10分
	0.01	7.5 x 10 <sup>-4</sup>	4.5 x 10 <sup>4</sup>	10	3.6 x 10 <sup>5</sup>	1
	0.001	7.5 x 10 <sup>-5</sup>	4500	100	3.6 x 10 <sup>5</sup>	10
X	1 x 10 <sup>-4</sup>	7.5 x 10 <sup>-6</sup>	450	1000	6.0 x 10 <sup>5</sup>	4日 <b>いや</b>

# 蛍光法を選択する範囲(4) 薄い場合

Cu 金属箔を例に考えてみる。

$$\mu t := M$$

$$I_0 = 1 \times 10^{10} [\text{cps}]$$

	厚さ [nm]	面密度 [個/cm <sup>2</sup> ]	$M$	総計数率 [cps]	積分時間 [s]	総カウント	実験時間 [hour]
X	5000	$4 \times 10^{19}$	1 <b>ダメ</b>	$6.0 \times 10^7$	0.01	$6.0 \times 10^5$	数秒
X	500	$4 \times 10^{18}$	0.1 <b>ダメ</b>	$6.0 \times 10^6$	0.1	$6.0 \times 10^5$	1分
	50	$4 \times 10^{17}$	0.01 <b>怪しい</b>	$6.0 \times 10^5$	1	$6.0 \times 10^5$	10分
	5	$4 \times 10^{16}$	0.001	$6.0 \times 10^4$	10	$6.0 \times 10^5$	1
	0.5	$4 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{-4}$	6000	100	$6.0 \times 10^5$	10
X	0.05	$4 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{-5}$	600	1000	$6.0 \times 10^5$	4日 <b>いや</b>

$1 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$  の濃度の不純物(対象元素)を含んだ厚さ  $10 \mu\text{m}$  の薄膜：  
 面密度： $1 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}] \times 1 \times 10^{-3} [\text{cm}] = 1 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$

# 蛍光法を選択する範囲(5) 強い光源の利用

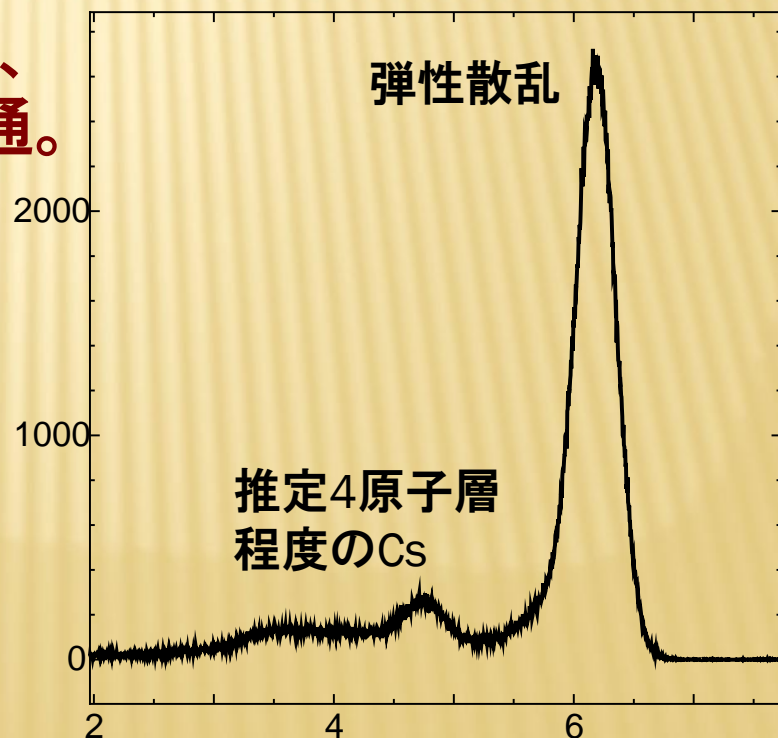
測定の上限を決めるのはXAFSスペクトルが歪まない条件

$I_0$  が強くなると測定可能な下限濃度は下がるか？

弾性散乱や母体の蛍光は、 $I_0$  の数%程度以上あるので検出器の立体角1/100として、 $I_0$  が  $1 \times 10^{10}$  のとき、総計数率で  $1 \times 10^6$  程度あるのも普通。

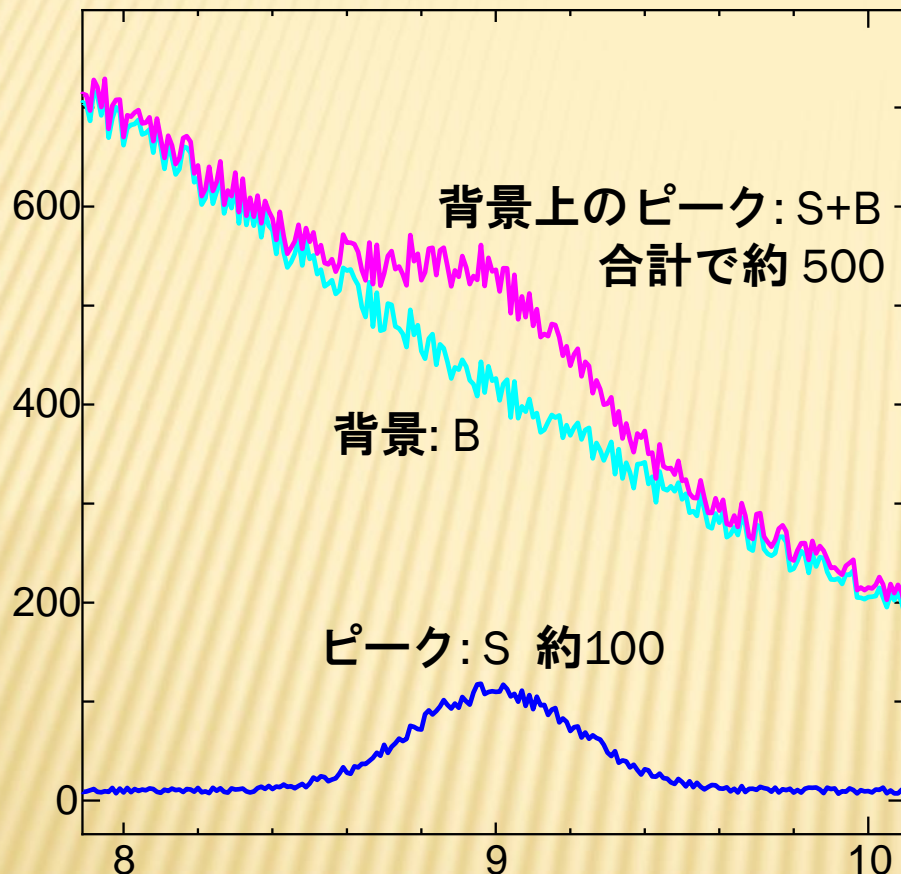


$I_0$  が  $1 \times 10^{11}$  程度なら有効に使える可能性があるが、それ以上では検出器の飽和を招くので無駄になる可能性が高い。  
(現在の SSD の計数率を基準に考えている)





# 統計ノイズ(2)



背景Bが無いとき

Sの揺らぎ:  $\sqrt{S} = 10$  程度  
(約 10%)

背景Bがあると

S+Bの揺らぎ: 約  $\sqrt{S+B} = 22$   
100程度のSに対して約 22%

Bをきれいに差し引けても  
Sの精度は落ちる!

Sの統計ノイズ  $N_1 = \sqrt{S}$

Bの統計ノイズ  $N_2 = \sqrt{B}$  の合計は

$$N = \sqrt{N_1^2 + N_2^2} = \sqrt{S + B}$$

# 統計ノイズ(3)

背景Bがなく、約100のSだけが有るとき

揺らぎを1%にしたければ

100倍のカウントを稼げば良い

$$\text{揺らぎ: } \sqrt{100 \times 100} / (100 \times 100) = 0.01$$

検出器の面積を増やす、  
距離を近づける、  
 $I_0$ の強度を上げる、  
測定時間を延ばす  
積分範囲を広げる(?)....

約400の背景Bの上に、約100のSが有るとき

揺らぎを1%にしたければ

100倍のカウントを稼いでも足りない

$$\text{揺らぎ: } \sqrt{500 \times 100} / (100 \times 100) = 0.022$$

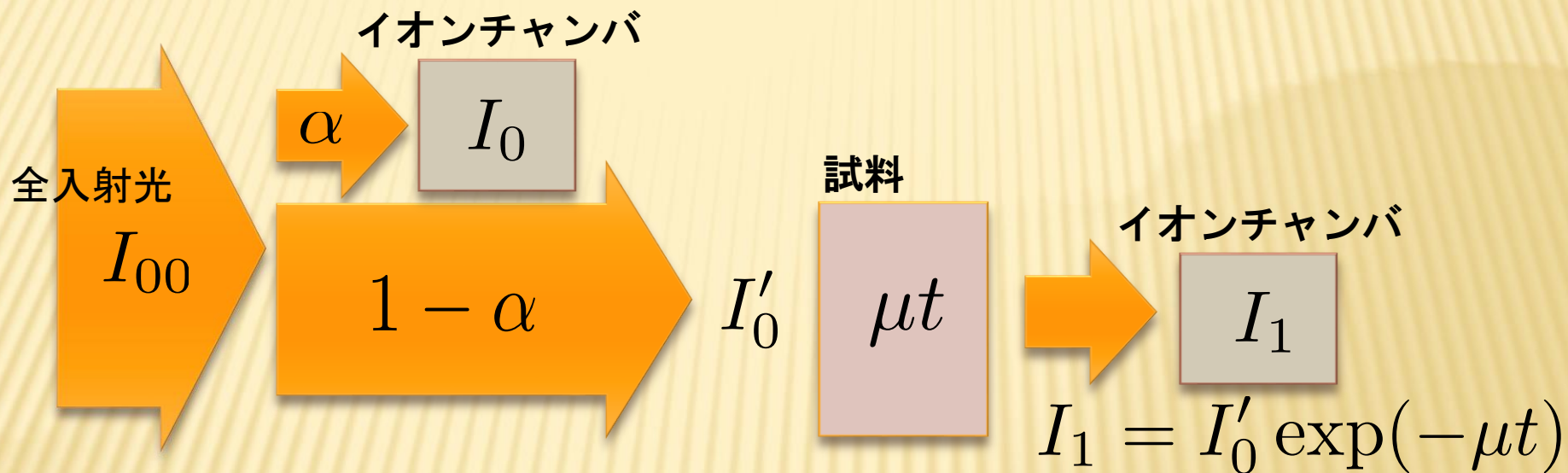
200倍でも

$$\text{揺らぎ: } \sqrt{500 \times 200} / (100 \times 200) = 0.016$$

500倍でようやく

$$\sqrt{500 \times 500} / (100 \times 500) = 0.01$$

# 透過法のS/N



「シグナル」は  $\mu t$  に対応する測定値

$$S = \log\left(\frac{I'_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{\frac{1-\alpha}{\alpha} I_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

通常測定する量

定数分だけ違う

# 透過法のS/N

$$S = \log\left(\frac{I'_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{\frac{1-\alpha}{\alpha} I_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

「ノイズ」は？

測定される  $I_0$  に、 $\Delta I_0$  のノイズが含まれていると、それが「シグナル」及ぼす影響は、

$$N_0 = \left| \frac{\partial S}{\partial I_0} \Delta I_0 \right| = \frac{1}{I_0} \overset{\text{統計ノイズ}}{\sqrt{I_0}} = \frac{1}{\sqrt{I_0}}$$

$I_1$  も同様で、

$$N_1 = \left| \frac{\partial S}{\partial I_1} \Delta I_1 \right| = \frac{1}{\sqrt{I_1}}$$

## 透過法のS/N

$$S = \log\left(\frac{I'_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{\frac{1-\alpha}{\alpha} I_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

$$N = \sqrt{N_1^2 + N_2^2} = \sqrt{\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_1}}$$

$$S/N = \sqrt{\frac{I_0 I_1}{I_0 + I_1}} \left\{ \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \right\}$$

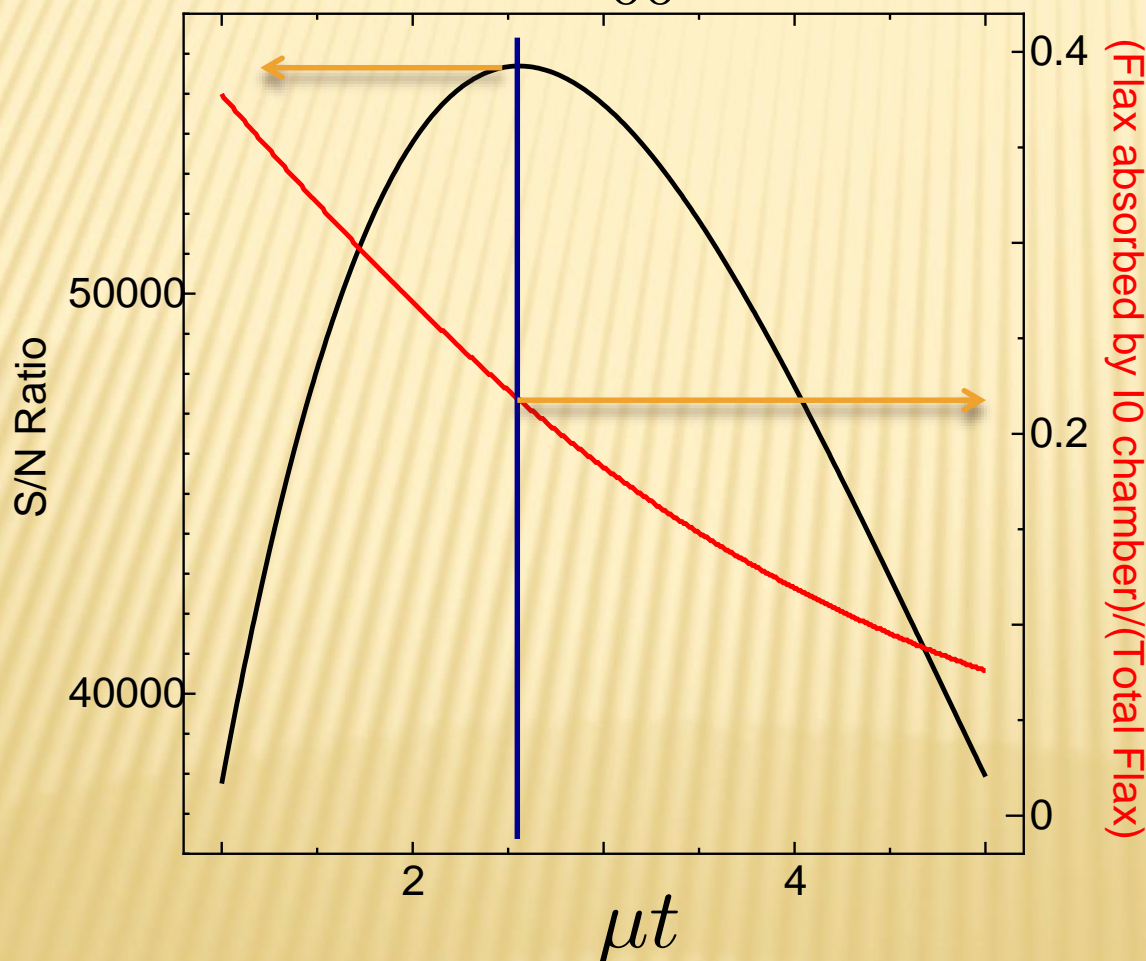
$$I_0 = \alpha I_{00}, \quad I_1 = (1-\alpha) I_{00} \exp(-\mu t)$$

を代入すると、 $I_{00}$ ,  $\mu t$ ,  $\alpha$  の関数になる。

# 透過法のS/N

$I_{00}$ ,  $\mu t$  を固定して  $\alpha$  を変え、S/Nが最大になる  $\alpha$  を探す。

$$I_{00} = 1 \times 10^{10}$$



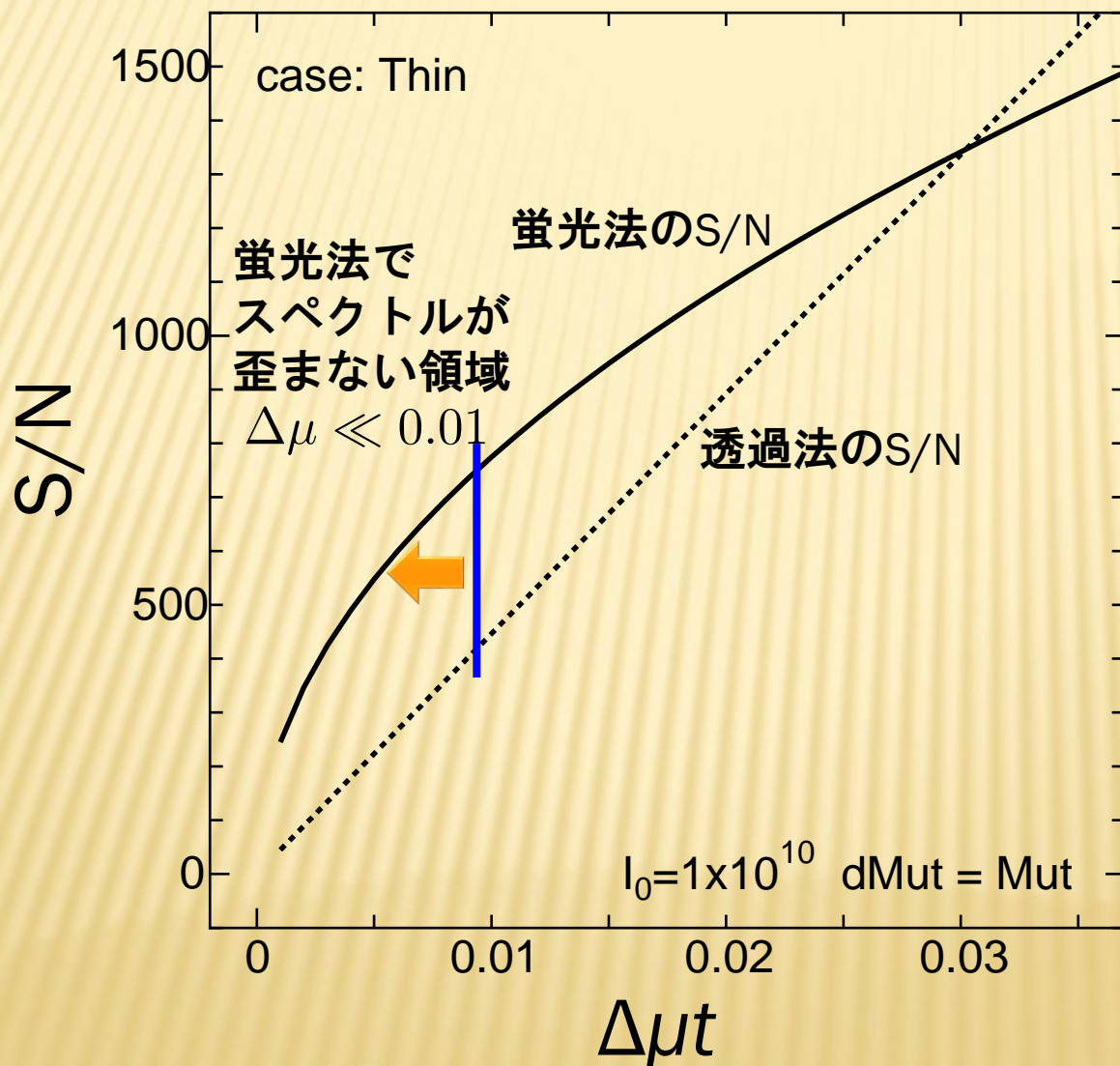
(Flux absorbed by 10 chamber)/(Total Flux)

$$\mu t = 2.55$$

$$\alpha = 0.21$$

でS/Nは最大になる。  
ここでは約  $5.5 \times 10^4$   
( $I_{00}$  が10倍変わると  
 $\sqrt{10} = 3.16$  倍変わる)

# 透過法と蛍光法のS/Nの比較(薄膜)



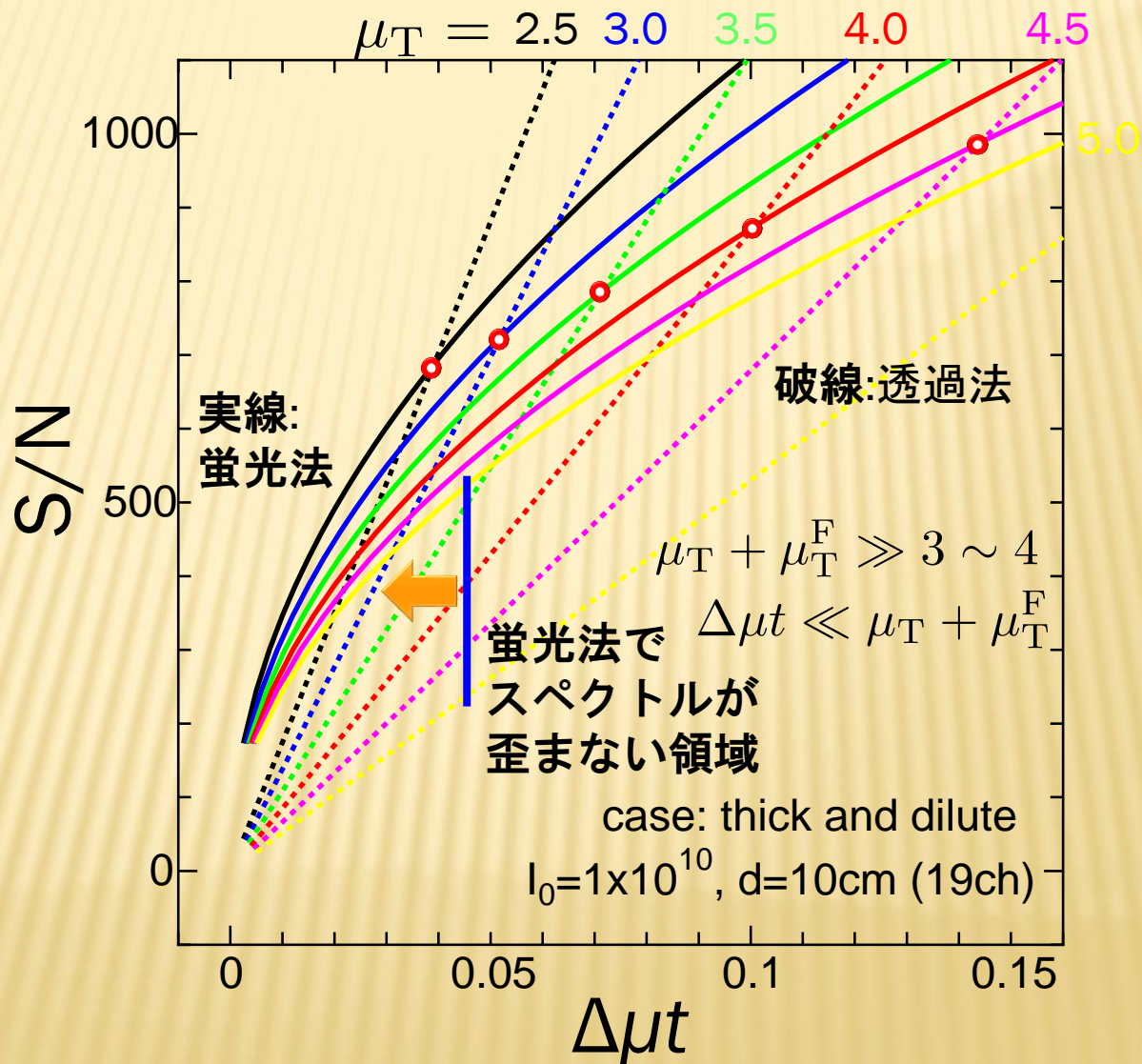
蛍光法のS/Nは

$$S = \frac{F}{I_0} \text{ として}$$

$$\frac{S}{N} = \frac{\sqrt{F}}{\sqrt{1 + \frac{F}{I_0}}}$$

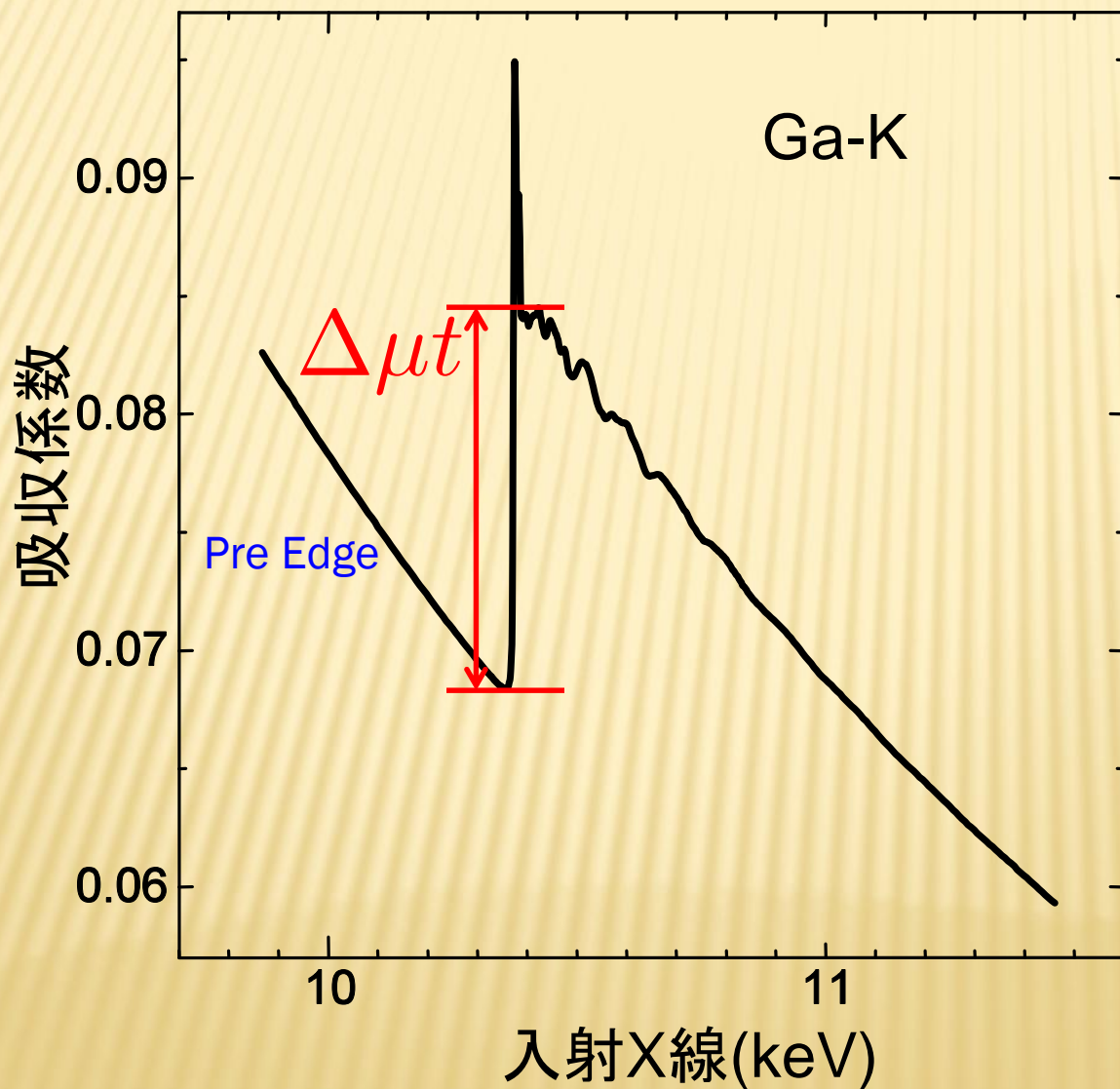
$$\approx \sqrt{F}$$

# 透過法と蛍光法のS/Nの比較(厚く希薄)





# $\Delta\mu t$ の選択

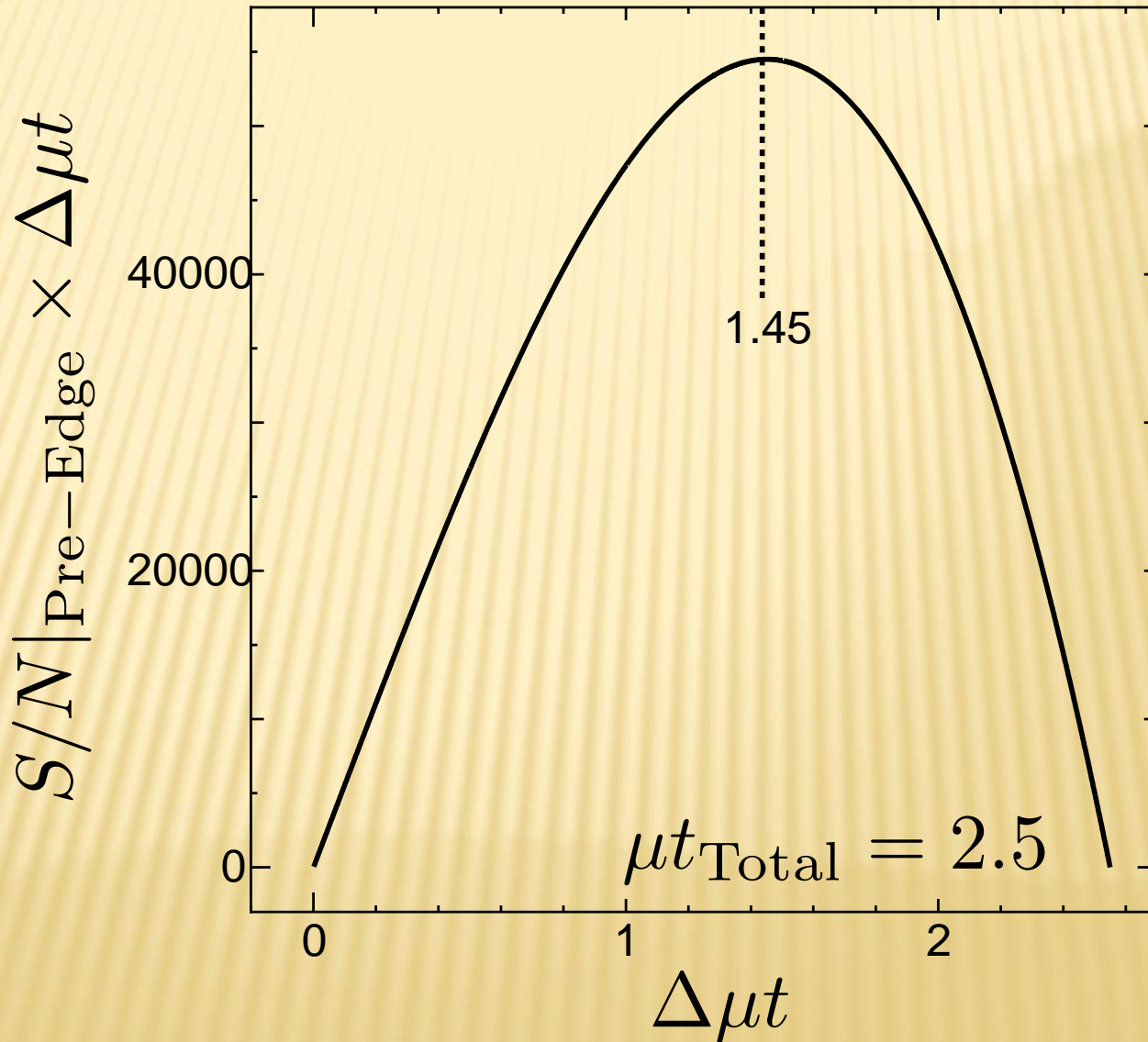


$\Delta\mu t$  を大きくする：  
XAFS振動の精度が上がる



Pre-Edge スペクトルの  
精度が下がる

# $\Delta\mu t$ の選択



# 測定時の配置と妨害信号

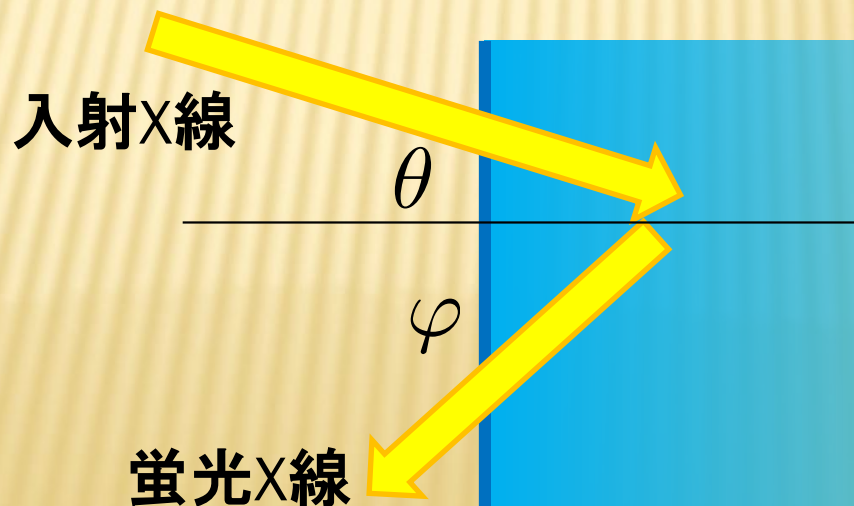
## 蛍光測定の際に考えるべき配置と妨害信号

0. 蛍光収量の角度依存性
  1. 弾性散乱：トムソン散乱
  2. 弾性散乱：回折
  3. 非弾性散乱：コンプトン散乱
  4. 共存元素の蛍光X線
  5. バックグラウンドノイズ (デッドタイム)
  6. 非弾性散乱：ラマン散乱
  7. エスケープピーク：検出器の非弾性散乱、蛍光発生
- 角度依存性がある

# 測定時の配置と妨害信号(1) 配置との関係(1)

## 0. 蛍光収量の角度依存性

試料表面に対して X線が入射する角度  $\theta$  と、  
蛍光 X線を観察する角度  $\varphi$  を考えると、  
深さ  $x$  まで侵入した時の入射、脱出の光路長は  
それぞれ、 $\frac{x}{\cos \theta}$  と  $\frac{x}{\cos \varphi}$

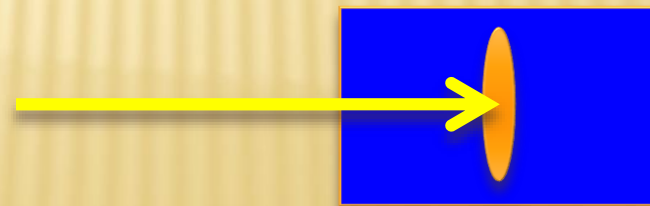


# 測定時の配置と妨害信号(1) 配置との関係(2)

「薄い」ケースでは、 $\cos \theta$ ,  $\cos \phi$ は直接は残らない。

$$F = \alpha \mu t I_0$$

1. 薄膜を支えるベースがある場合、ベースにX線が侵入すると、バックグラウンドを発生するので、低角( $\theta \simeq 90^\circ$ )で入射した方が良い。
2. 放射光は通常、横長の断面形状をしているので、試料を水平置きにしたほうが良い。
3. 入射光をエッジに当てると強い散乱が出るので試料形状にあわせてスリットの開口を調節する。



# 測定時の配置と妨害信号(1) 配置との関係(3)

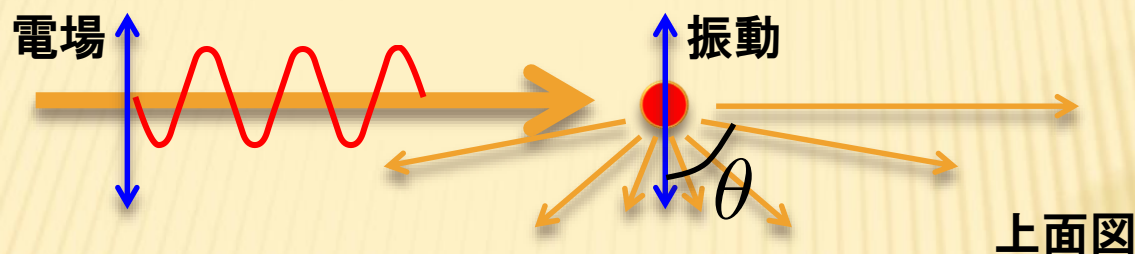
「厚くて希薄」なケースでは、

$$F = \alpha \frac{\mu}{\frac{\mu'_T}{\cos \theta} + \frac{\mu_T^F}{\cos \varphi}} I_0$$

1. 試料の厚み全体が蛍光源になるので、試料形状と配置の仕方にあまり意味は無い。
2.  $\mu_T$  が持つエネルギー異存性の影響を小さくしたいので  $\cos \theta$  を大きく、 $\cos \varphi$  を小さく(垂直入射、面内観察)した方が良いが程度問題。  
(45度入射、検出で特に問題ない)

理想的に「薄い」「厚い」と見なせない場合には角度を検討する価値あり。

# 測定時の配置と妨害信号(2) トムソン散乱(1)

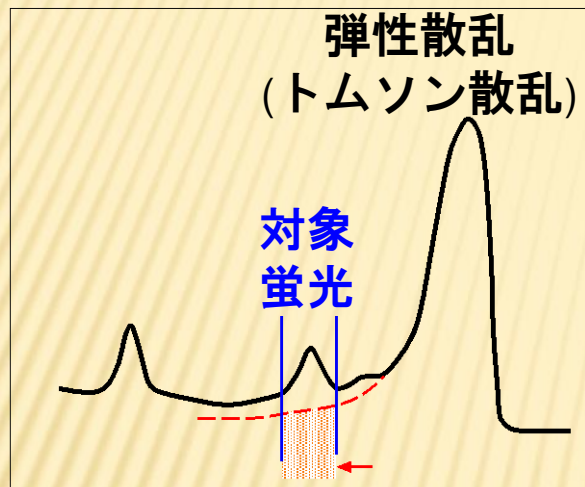


- ・ 入射X線の電場に揺さぶられた電子が新たに放射源となって放射する光
- ・ 振動の周波数が同じなのでエネルギーは同じ
- ・ 微小振動子(ダイポール)が発光源なので振動方向に垂直な面内に最も強い光が出る。
- ・ 振動方向(入射X線の電場方向)には光が出ない。
- ・ 電場ベクトルに対する角度を  $\theta$  とすると、 $\theta$  方向の散乱強度は、 $\sin^2\theta$  比例する。



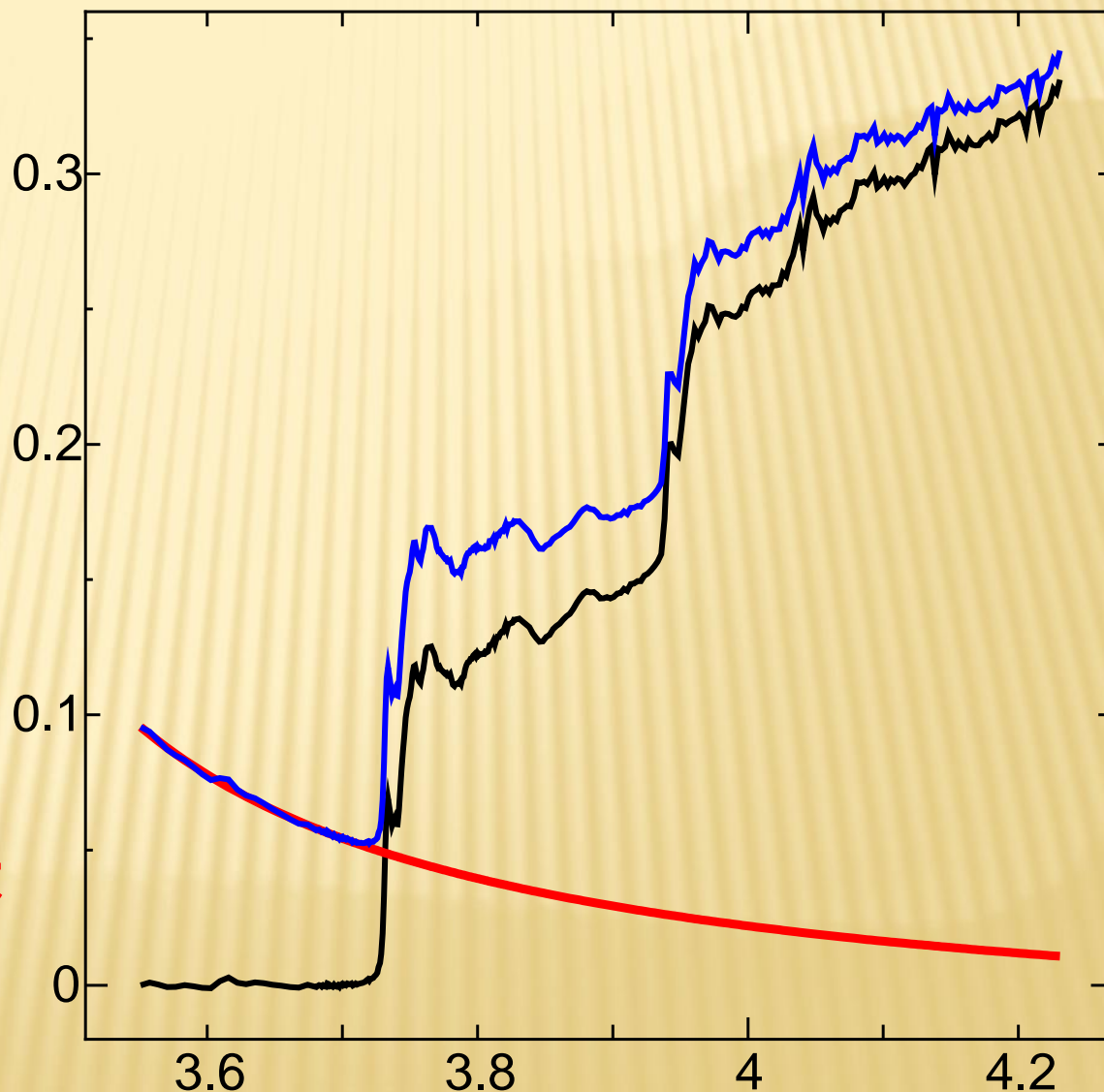
検出器は、試料と同じ高さ、  
入射 X 線と直角の方向に置く！

# 測定時の配置と妨害信号(2) トムソン散乱(2)



ウインドウに入る  
散乱の裾野が  
バックグラウンドになる

このようなタイプの  
バックグラウンドは  
ローレンツ関数で  
良く近似できる



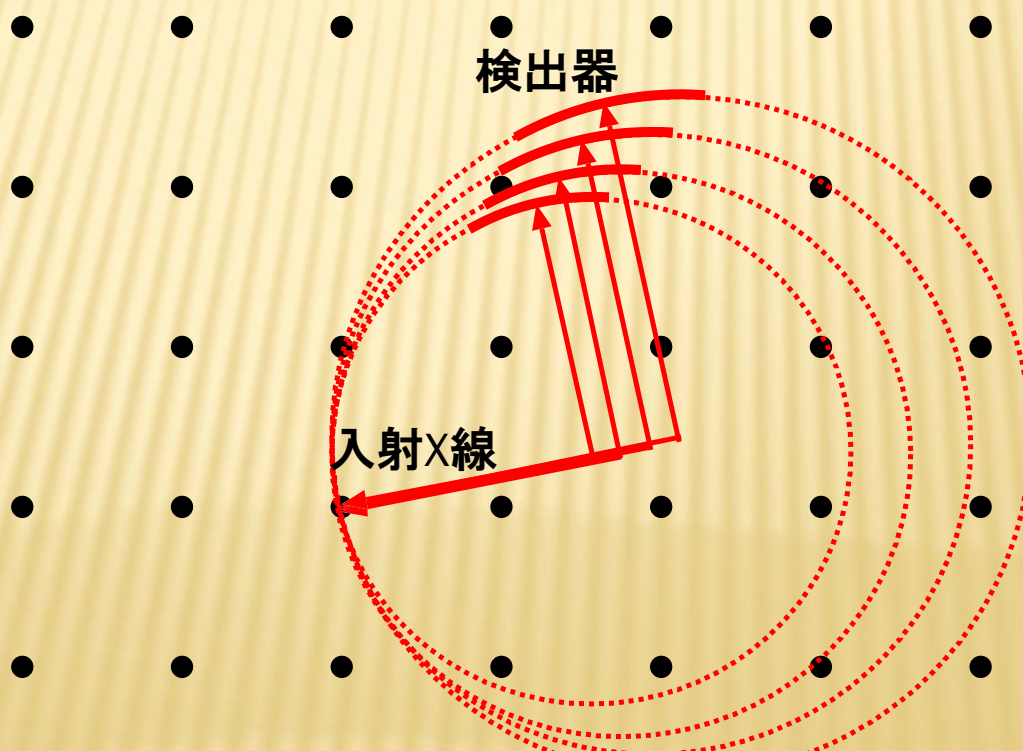


# 測定時の配置と妨害信号(3) 回折(1)

XAFSの測定は、入射X線のエネルギーを変えながら測定しているので、エバルト球の半径を変えながら回折測定をしているのと同じ。(ラウエパタンの測定と同じ)

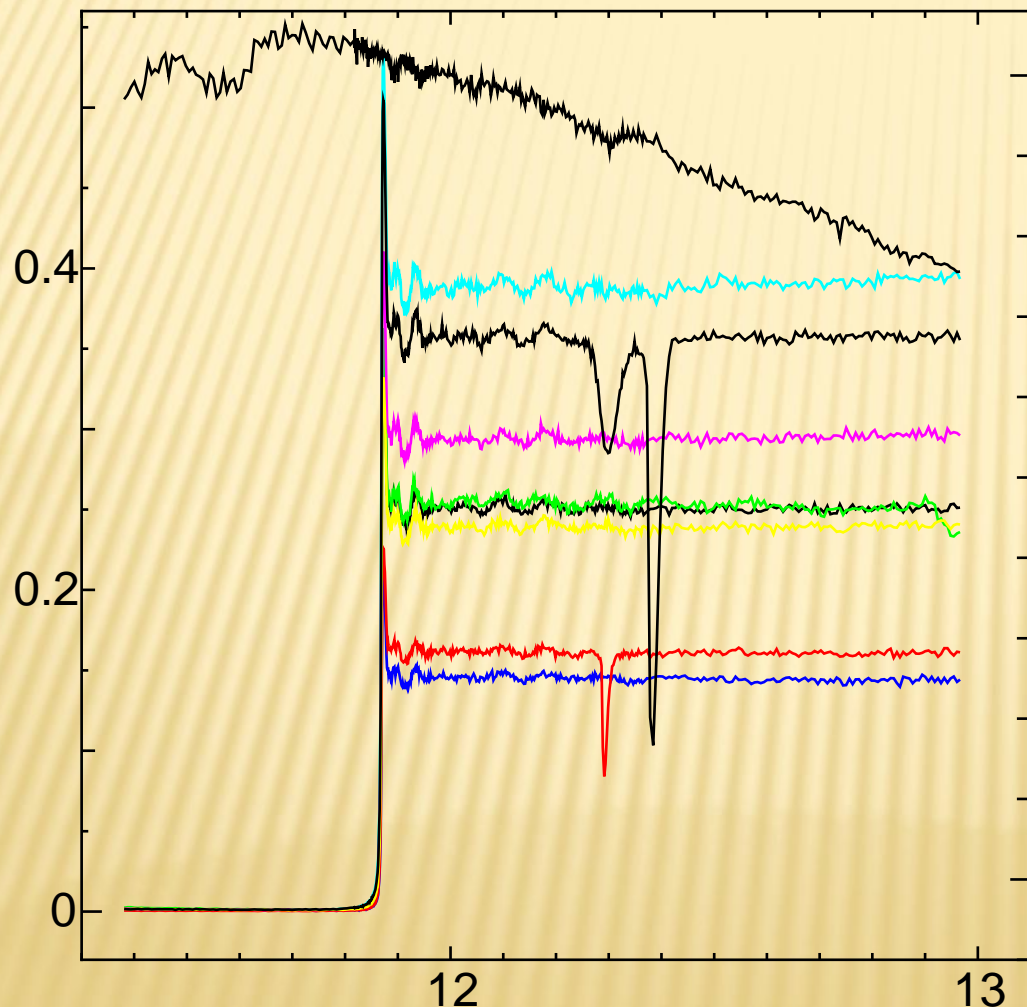


結晶性の材料なら、原理的に必ず(?)回折が起こる。



# 測定時の配置と妨害信号(3) 回折(2)

## 回折が起こった時の測定例



- IOと無関係に、鋭いピーク状のノイズが出る
- 一部の検出器だけに出る(時々全部に出ることも)
- 試料や検出器の角度を変えると現れ方が変わる。

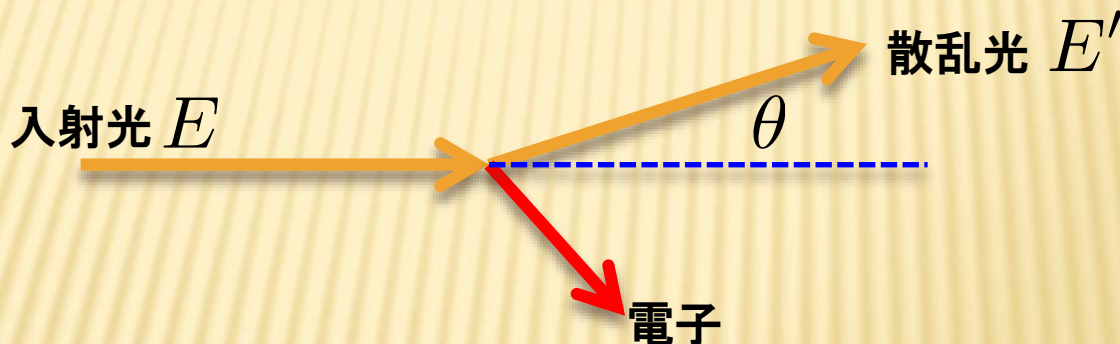


- 配置を変えて必要なエネルギー範囲に入らないようにする
- 回折の入った検出器は諦める。
- 試料を回転させる

# 測定時の配置と妨害信号(4) コンプトン散乱(1)

## 3. 非弾性散乱：コンプトン散乱

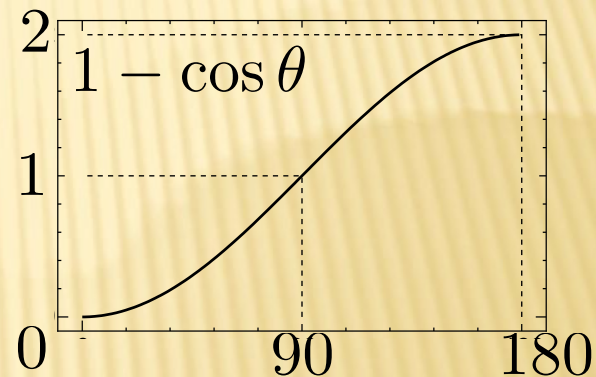
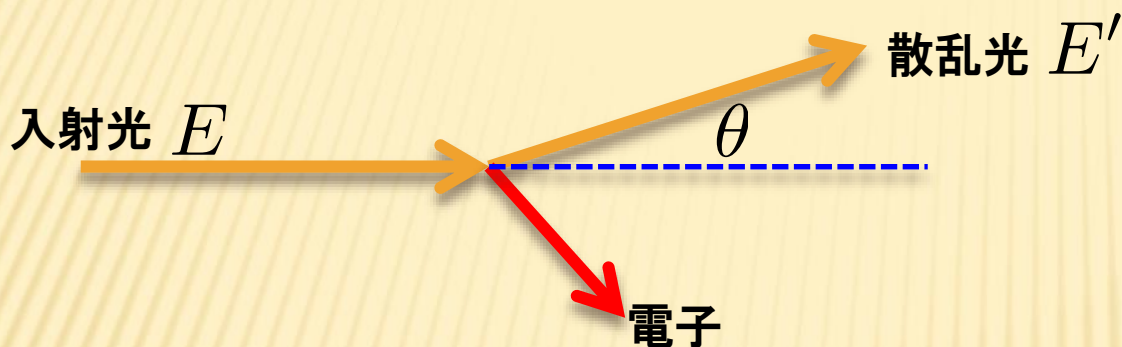
粒子としての光が電子と衝突した時の散乱。  
光と電子のエネルギーと運動量の保存だけを考えてと  
光のエネルギー変化の角度依存性が正しく決まる。



$$\frac{1}{E'} - \frac{1}{E} = \frac{E - E'}{EE'} = \frac{1}{mc^2} (1 - \cos \theta) = \frac{1 - \cos \theta}{512} \quad [1/\text{keV}]$$

$$E - E' = \frac{EE'}{mc^2} (1 - \cos \theta) \simeq \frac{E^2}{mc^2} (1 - \cos \theta)$$

# 測定時の配置と妨害信号(4) コンプトン散乱(2)

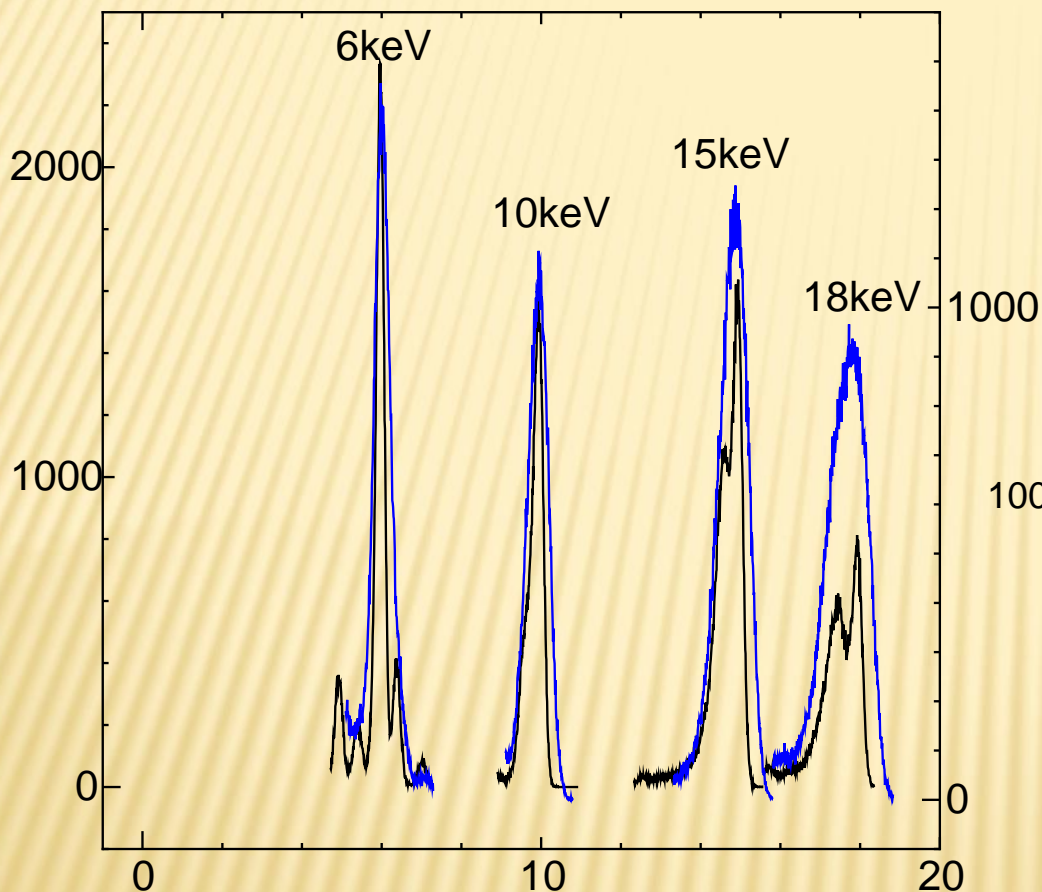


$$\frac{1}{E'} - \frac{1}{E} = \frac{1 - \cos \theta}{512}$$

$$E - E' \simeq \frac{E^2}{512} (1 - \cos \theta)$$

$E$ [keV]	$E'$ (真)	$E'$ (近似)	$\Delta E$ (真)	$\Delta E$ (近似)
5	4.95	4.95	0.05	0.05
10	9.81	9.80	0.19	0.20
15	14.57	14.56	0.43	0.44
20	19.25	19.22	0.75	0.78
25	23.84	23.78	1.16	1.22
30	28.34	28.24	1.66	1.76

# 測定時の配置と妨害信号(4) コンプトン散乱(3)



Al箔からの弾性散乱とコンプトン散乱。

青線 : Peaking Time = 0.26 $\mu$ s

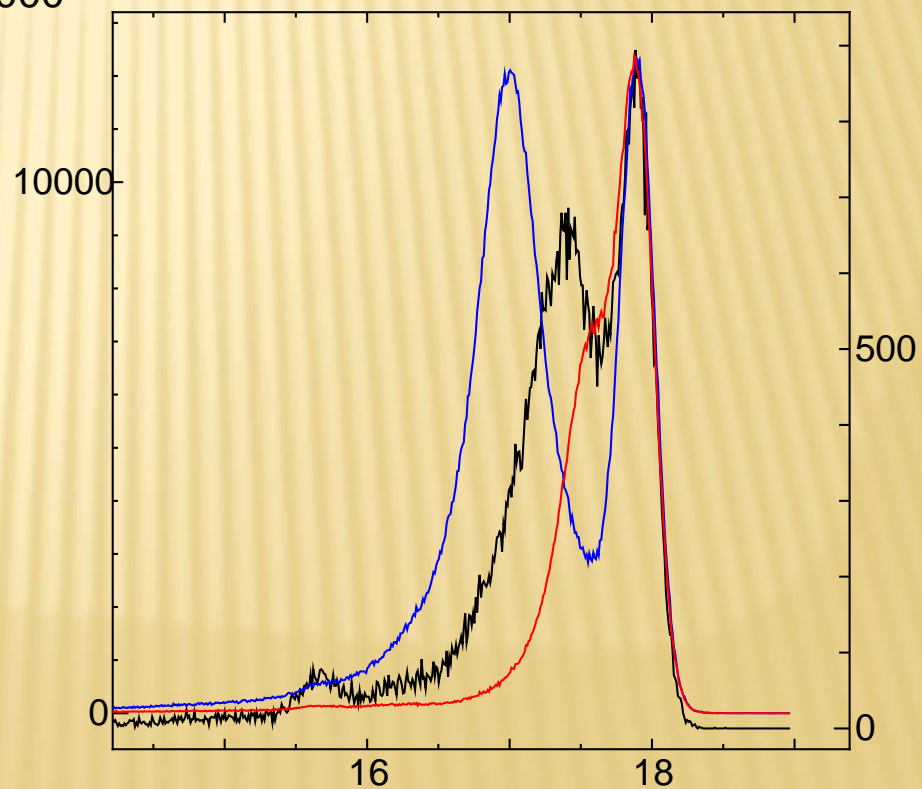
黒線 : Peaking Time = 1.0 $\mu$ s

コンプトン散乱の角度依存性

赤線 : 54 度方向 (前方散乱)

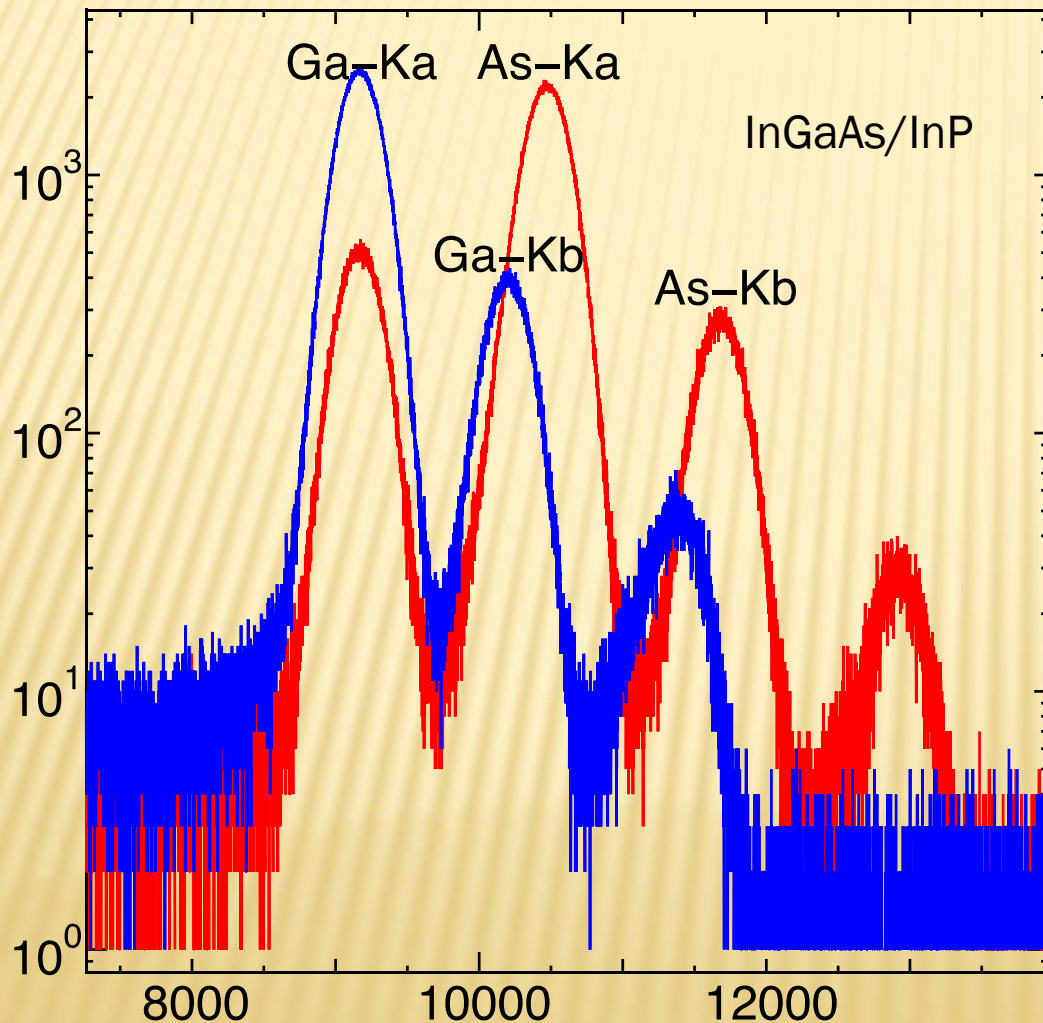
黒線 : 90 度方向

青線 : 126 度方向 (後方散乱)



# 測定時の配置と妨害信号(5) 共存元素(1)

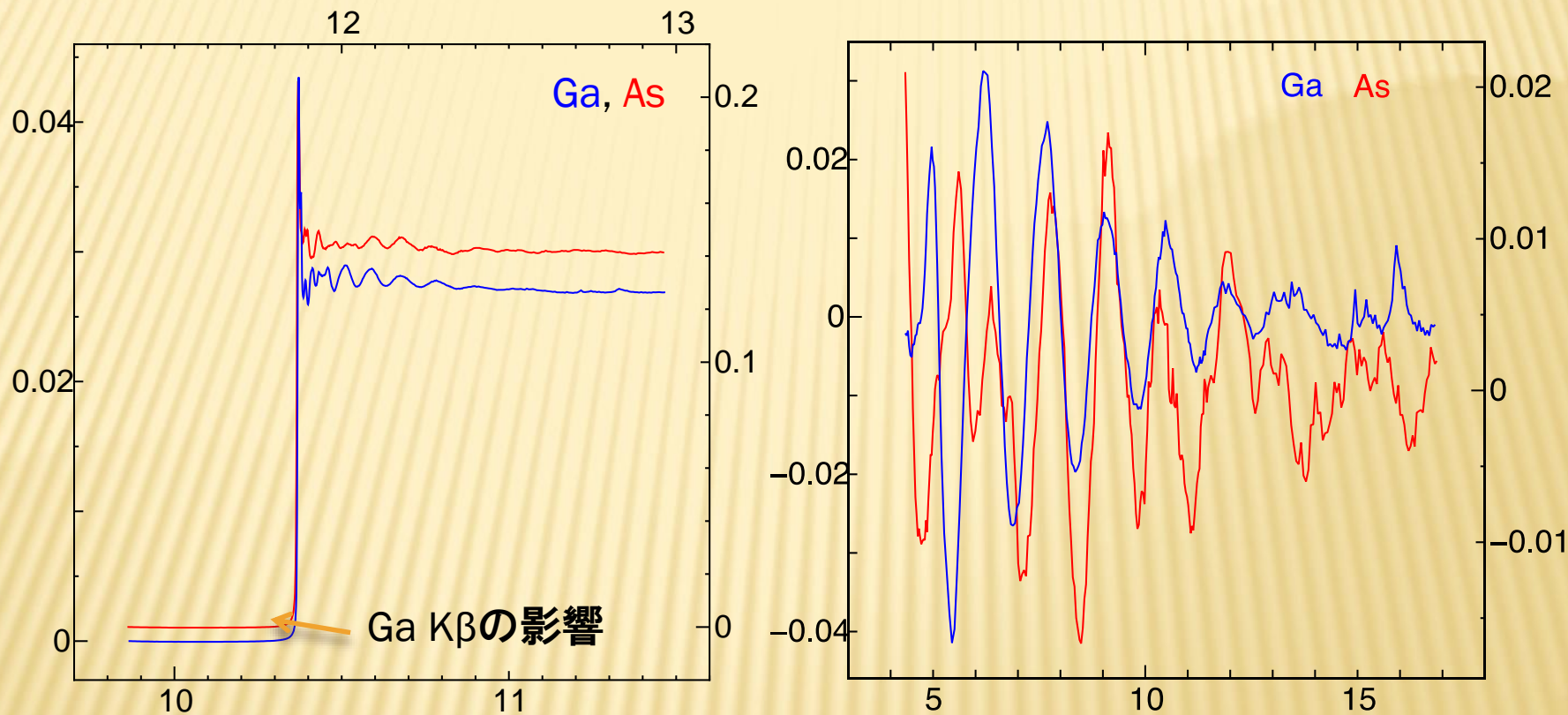
## 4. 共存元素の蛍光X線



測定対象の元素より  
低エネルギーに吸収端  
を持つ共存元素があると  
問題になる。

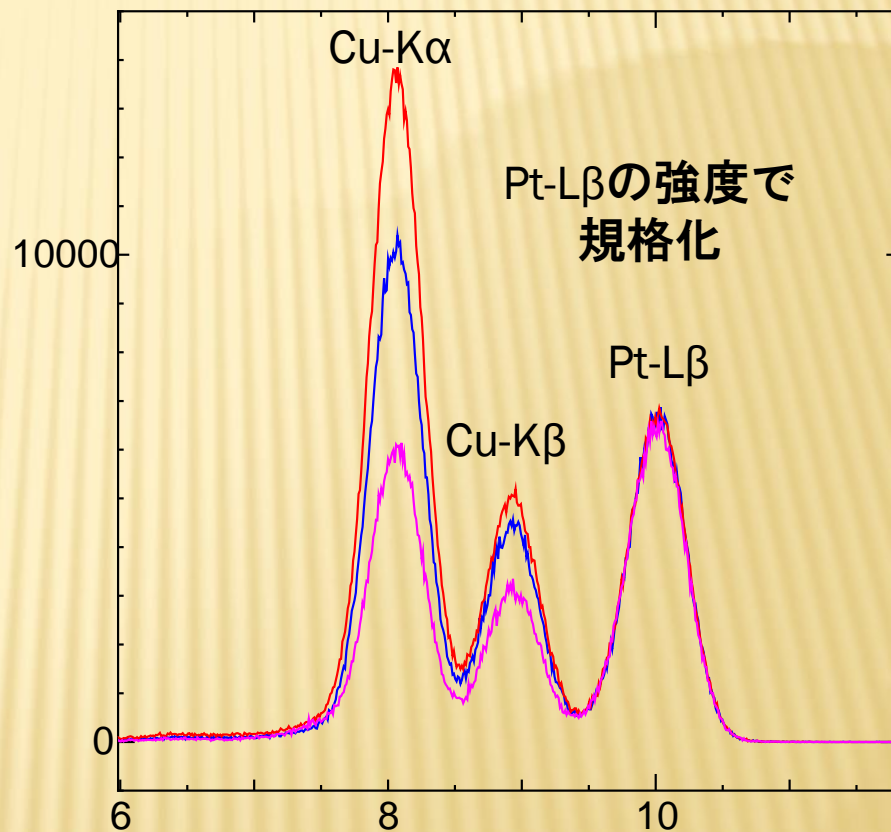
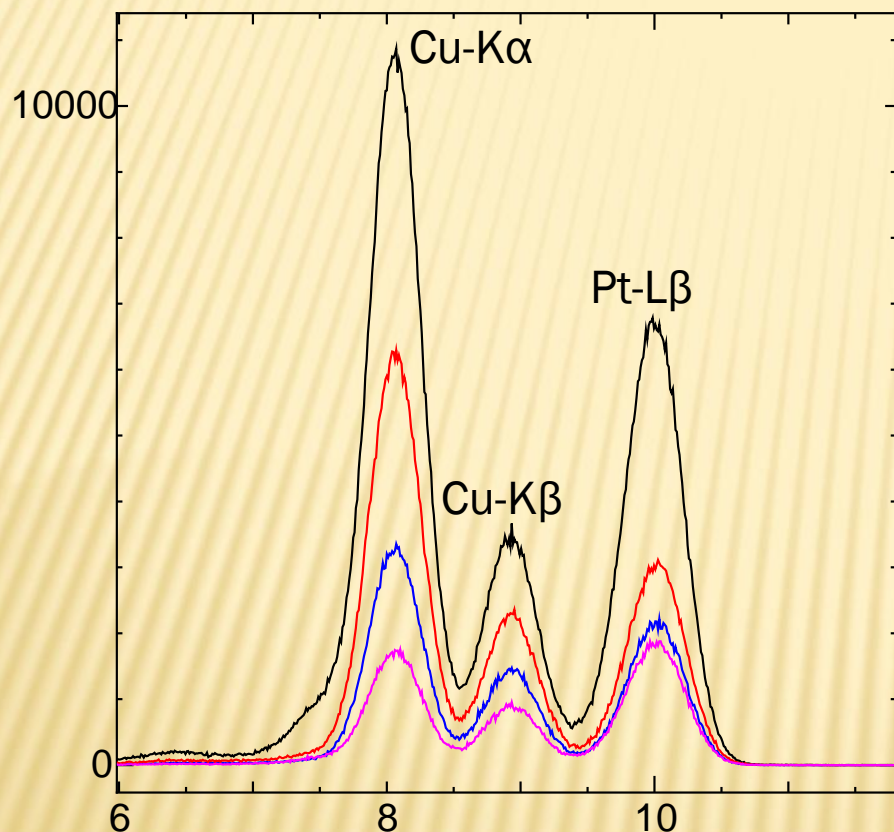
フotonカウント型の  
検出器ではエネルギー  
分解能があっても  
総カウントレートに  
制限があるため  
問題となる。

# 測定時の配置と妨害信号(5) 共存元素(2)



- Z-1フィルタを入れてみる
- Al 箔等、低エネルギーカットのフィルタを入れてみる
- 諦めて実験計画の段階で考慮に入れる

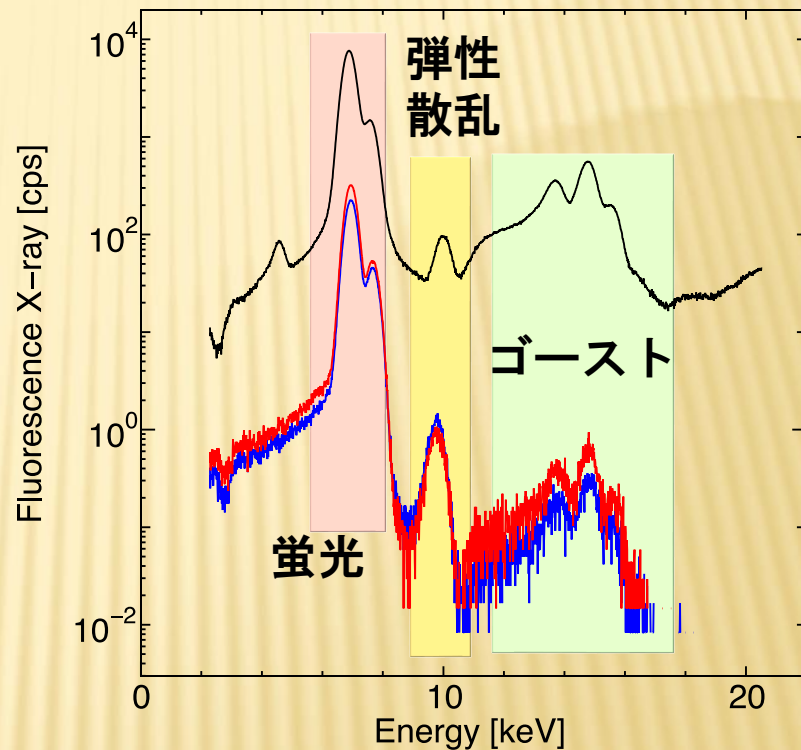
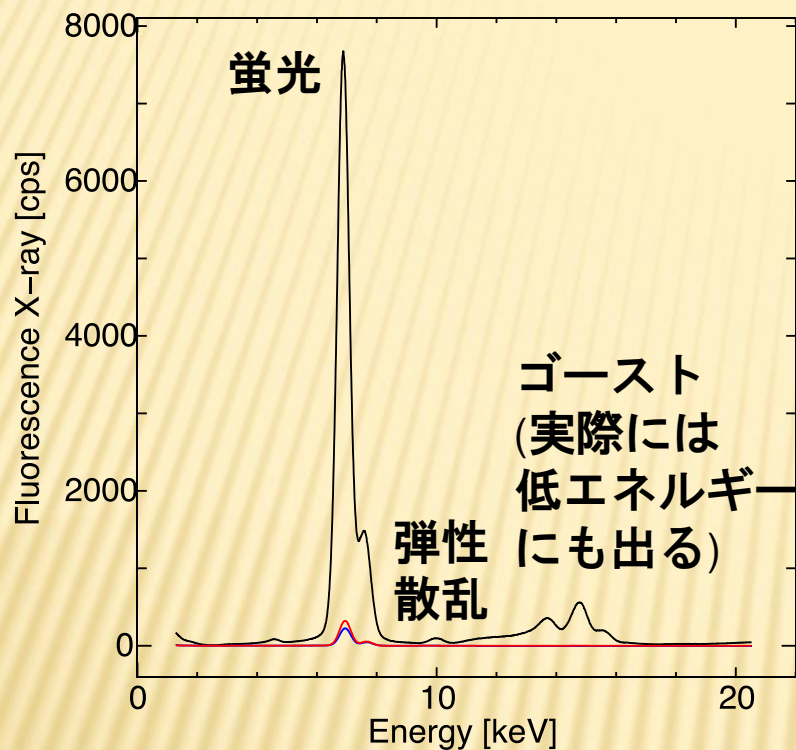
# 測定時の配置と妨害信号(5) 低エネルギーフィルター



Al箔を入れることで、相対的に低エネルギー側の蛍光を抑制できる。



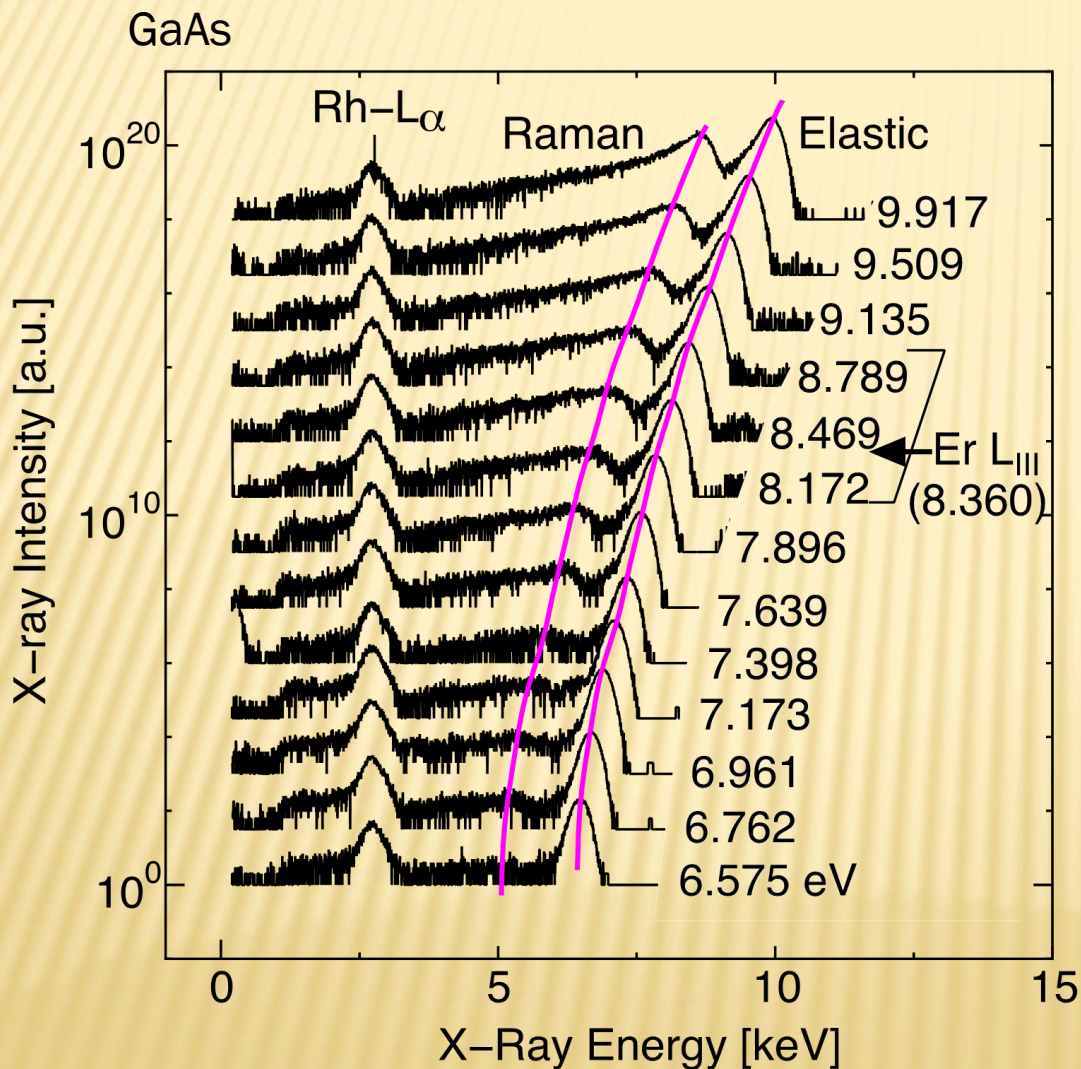
# 測定時の配置と妨害信号(6) デッドタイム



計数型の検出器は、ひとつの信号を処理(数える)している間、別の信号が来ても数えられない : dead time

ほぼ同時に信号が来ると、間違った大きさの信号として計数される。dead time が大きい時ほど頻繁に起こる。

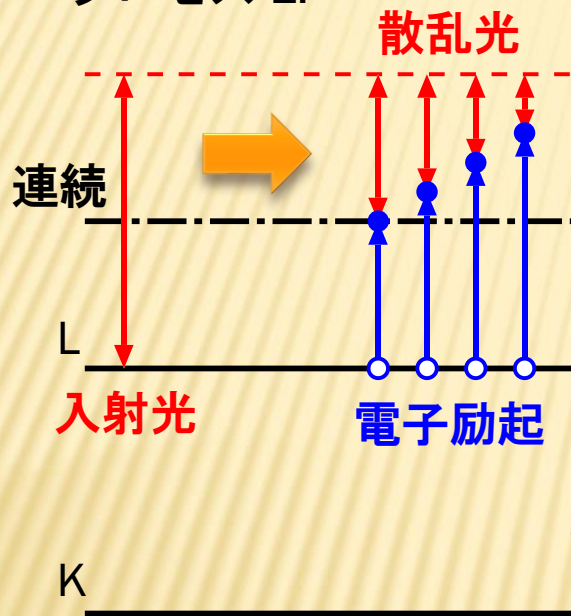
# 測定時の配置と妨害信号(7) ラマン散乱(1)



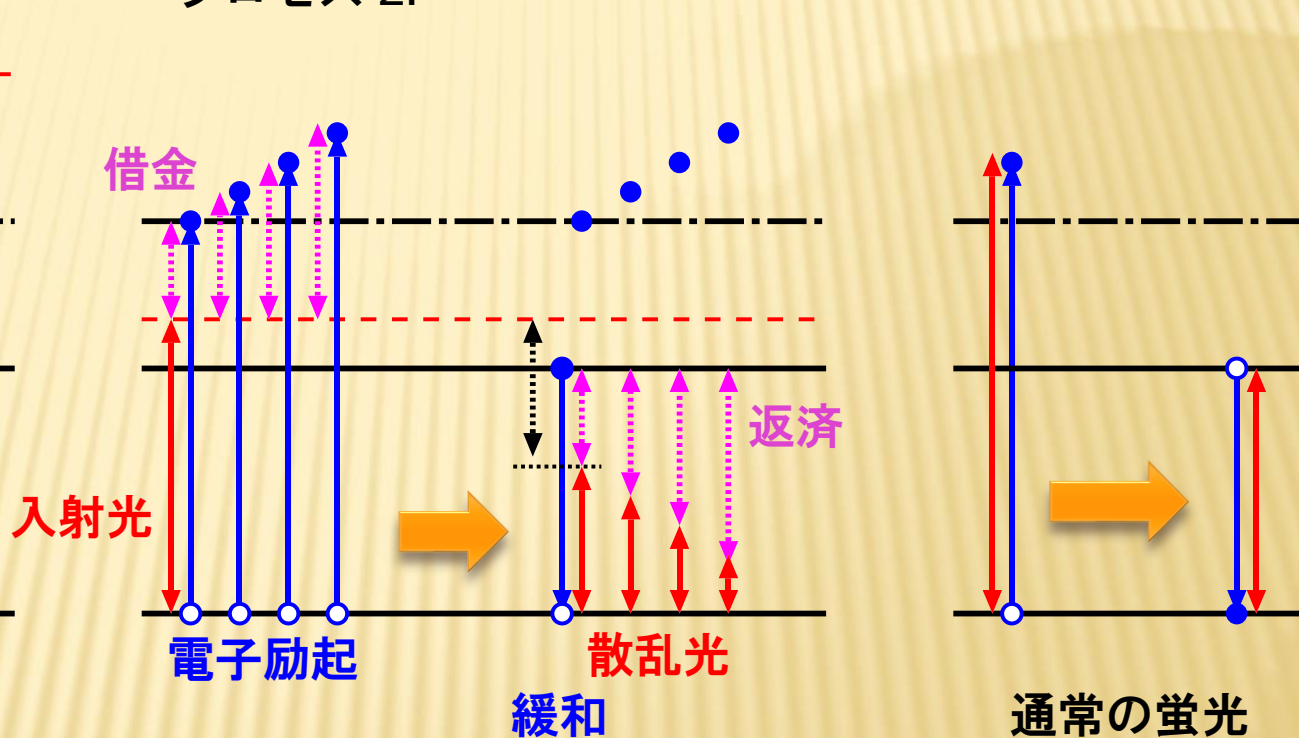
励起光のエネルギー変化に  
追隨してピーク位置が  
変化する散乱

# 測定時の配置と妨害信号(7) ラマン散乱(2)

プロセス 1.



プロセス 2.

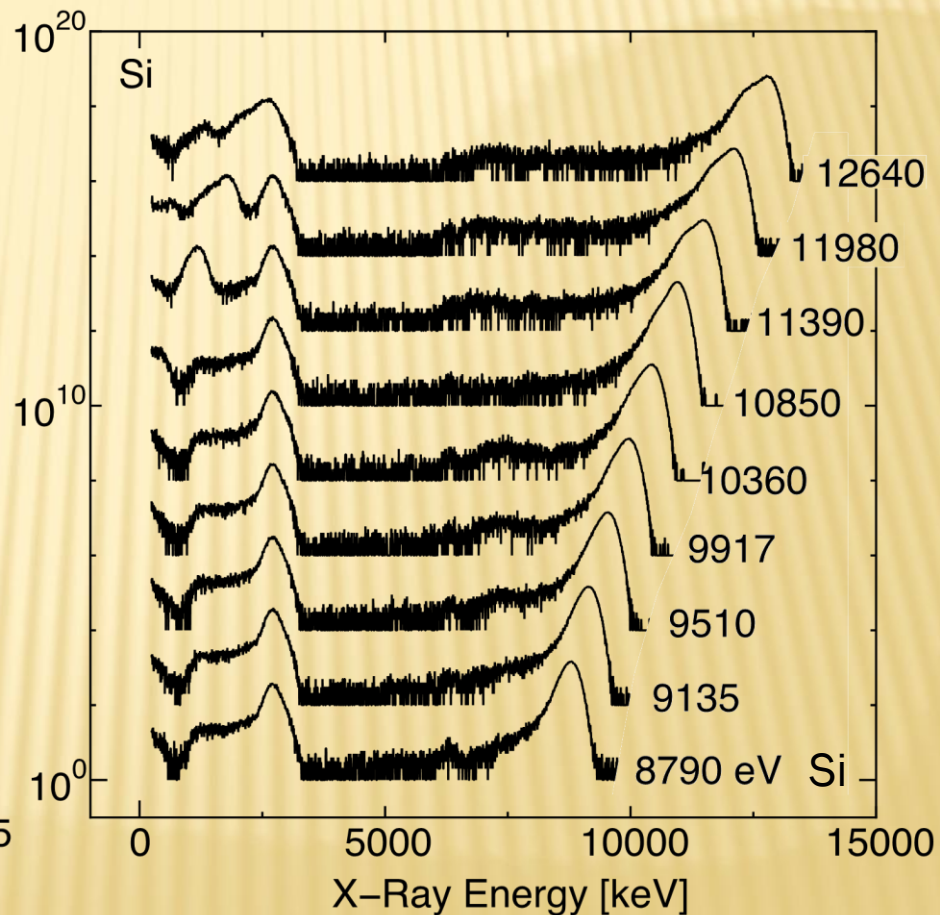
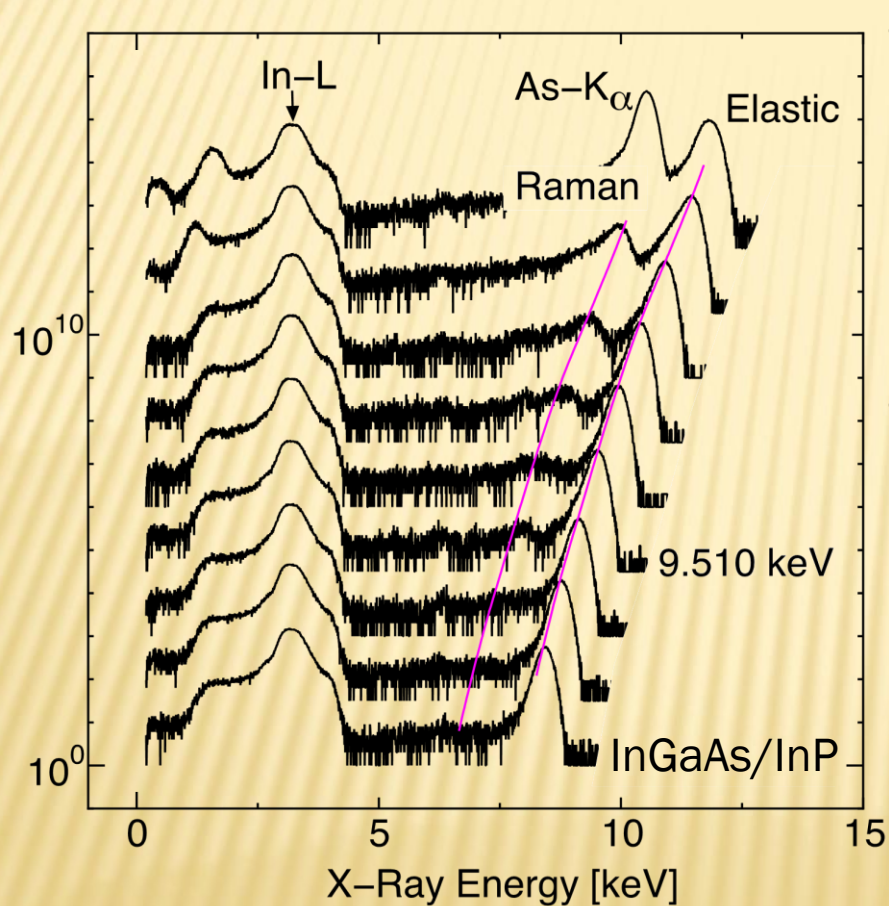


X線のエネルギー領域で起こるラマン散乱

散乱光は、最大で「入射光 - L殻の深さ」のエネルギーを持つ。

プロセス1の散乱光は XAFS スペクトルと同じ情報を持つ

# 測定時の配置と妨害信号(7) ラマン散乱(3)



# 測定時の配置と妨害信号(まとめ)

## 0. 蛍光収量の角度依存性

大きくは効かない。

## 1. 弾性散乱：トムソン散乱

試料と同じ高さ、入射X線に直角方向に検出器を置く。

## 2. 弾性散乱：回折

出たら試料の角度を変えて逃げる。(or 連続回転させる)

## 3. 非弾性散乱：コンプトン散乱

実際の測定に影響はあまりない。

あると知っておく。見ても驚かない。

## 4. 共存元素の蛍光X線

Z-1、Al フィルタ等。ダメなら諦める。

## 5. バックグラウンドノイズ (デッドタイム)

計数率を下げる。入射X線を弱める。検出器を遠ざける

## 6. 非弾性散乱：ラマン散乱

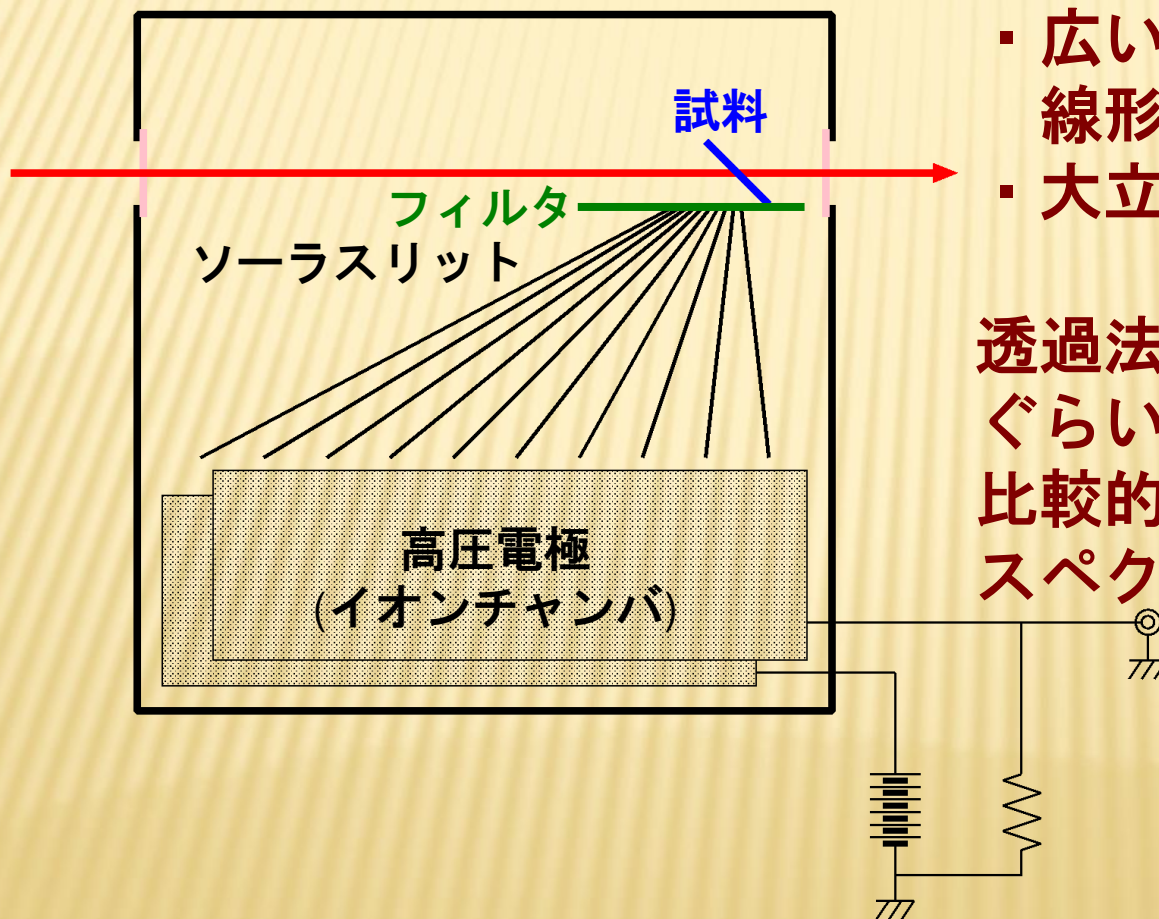
あると知っておく。見ても驚かない。

# 検出器の種類、原理

---

1. ライトル検出器
2. SSD (Solid State Detector)
3. SDD (Silicon Drift Detector)
4. シンチレーションカウンタ

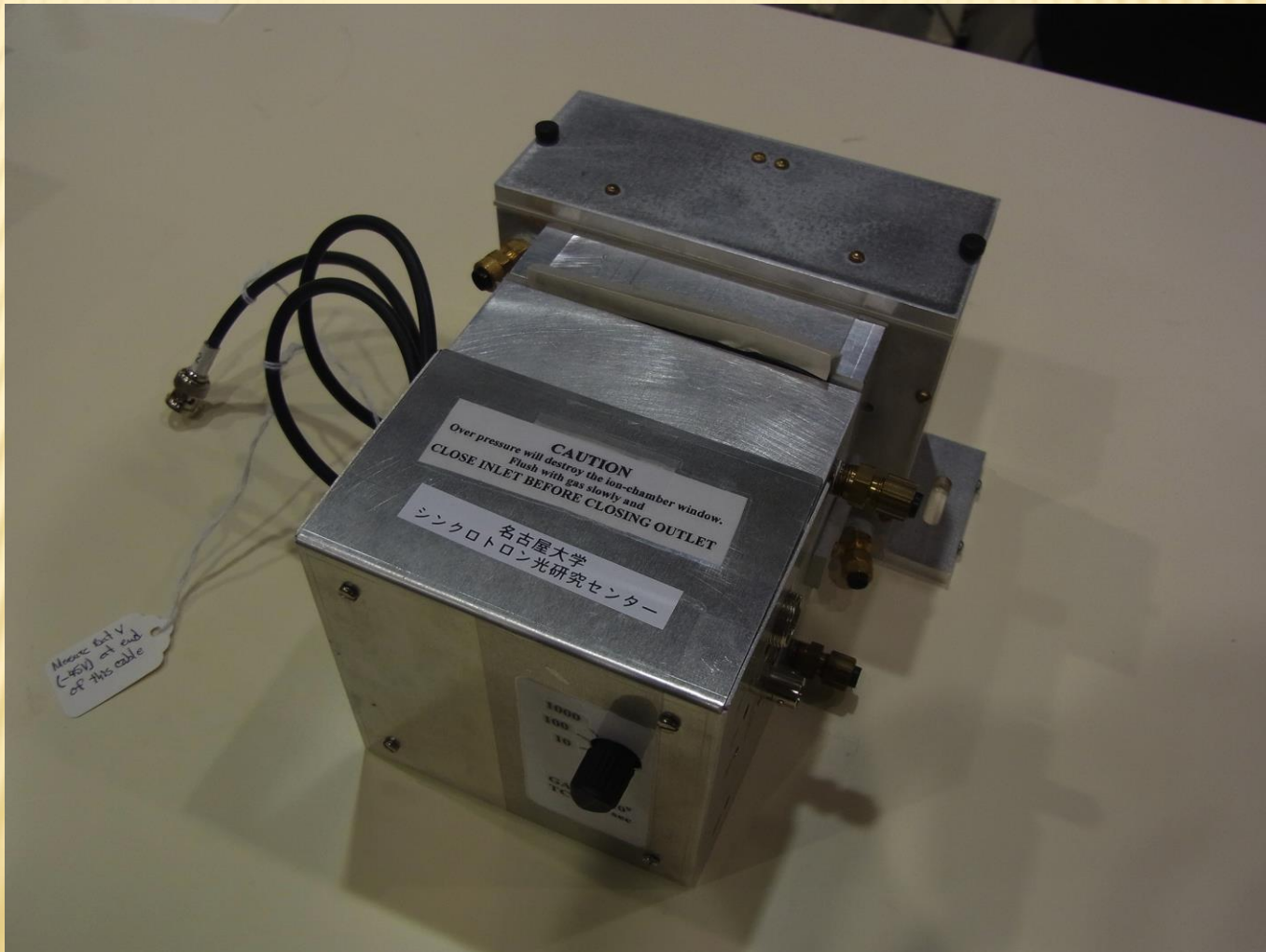
# 検出器の種類、原理(1) ライトル検出器(1)



- ・ 積分型検出器
- ・ エネルギー分解能は無い
- ・ 広い範囲で線形性の良い出力
- ・ 大立体角

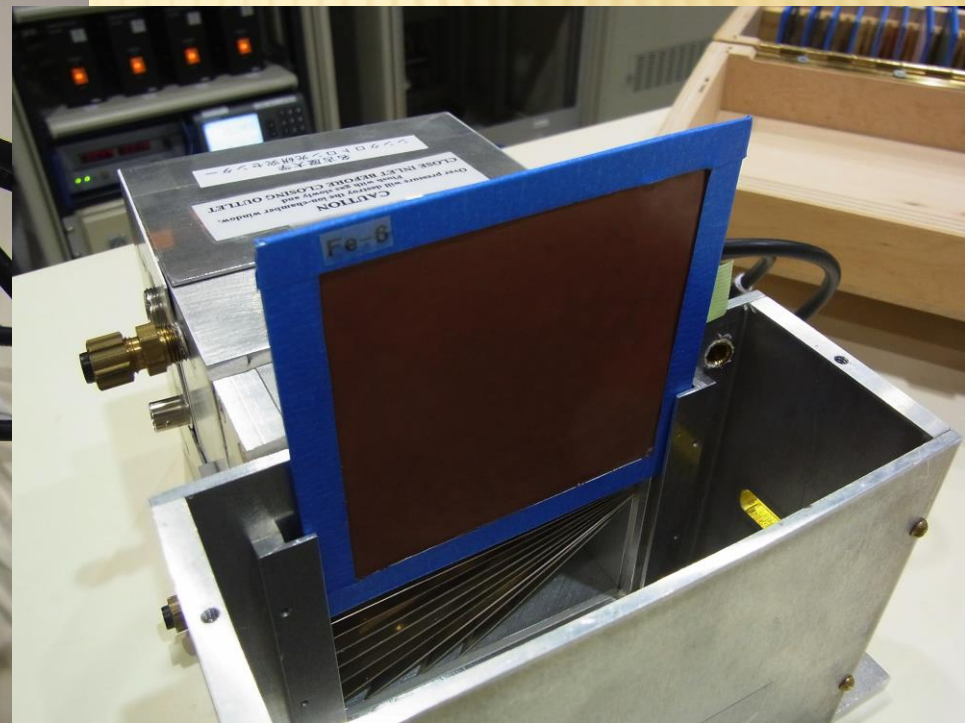
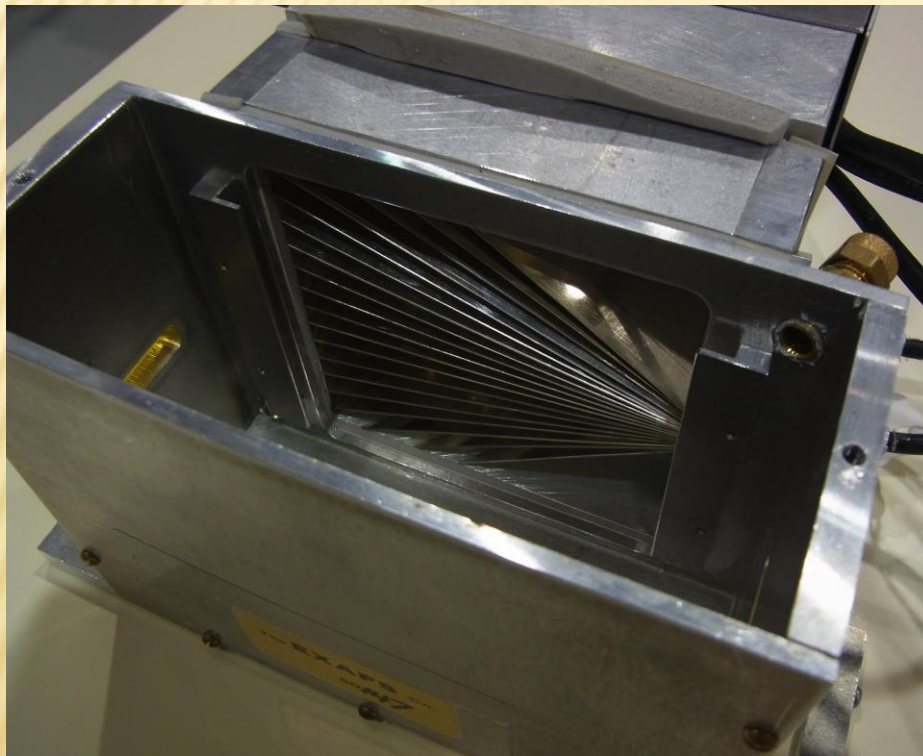
透過法ではちょっと苦しい、  
ぐらゐの試料の測定に適當。  
比較的短時間で高品位の  
スペクトルが期待できる。

# 検出器の種類、原理(1) ライトル検出器(2)

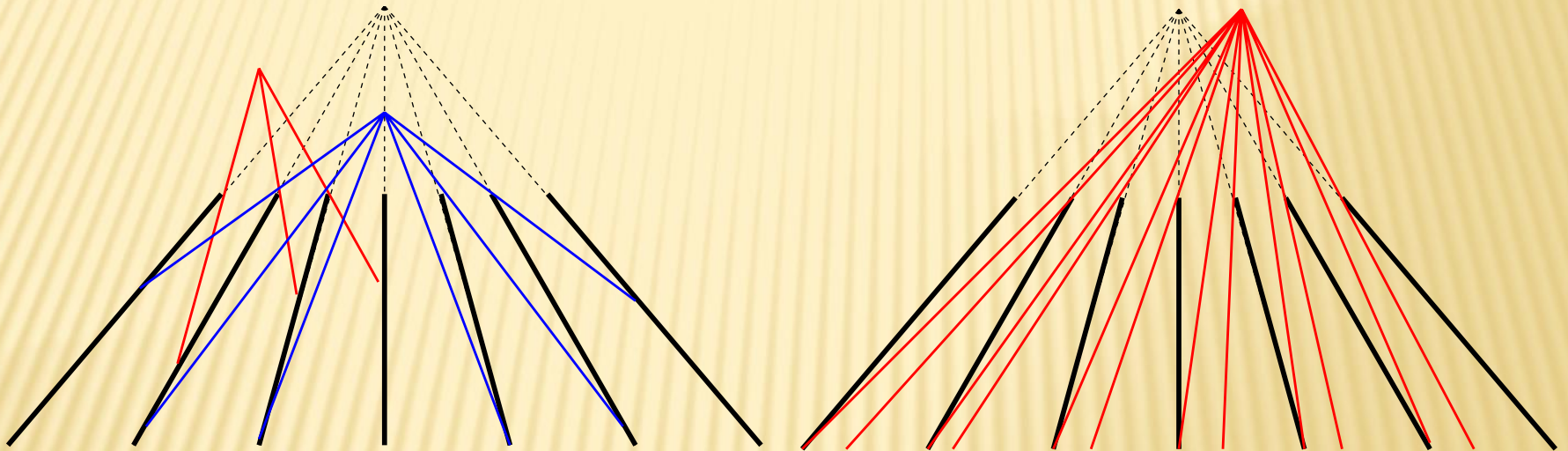




# 検出器の種類、原理(1) ライトル検出器(3)

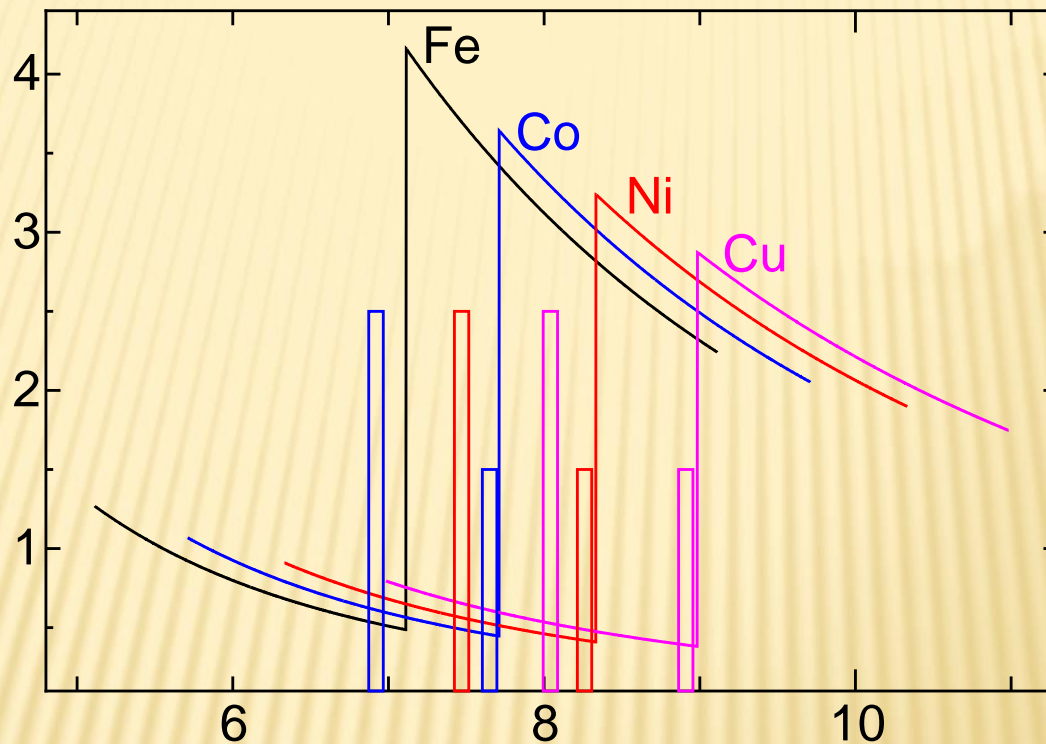


# 検出器の種類、原理(1) ソーラスリット(1)



焦点を持つように(又は平行に)配置された多数の吸収板。  
焦点位置以外からくる光を遮断する。

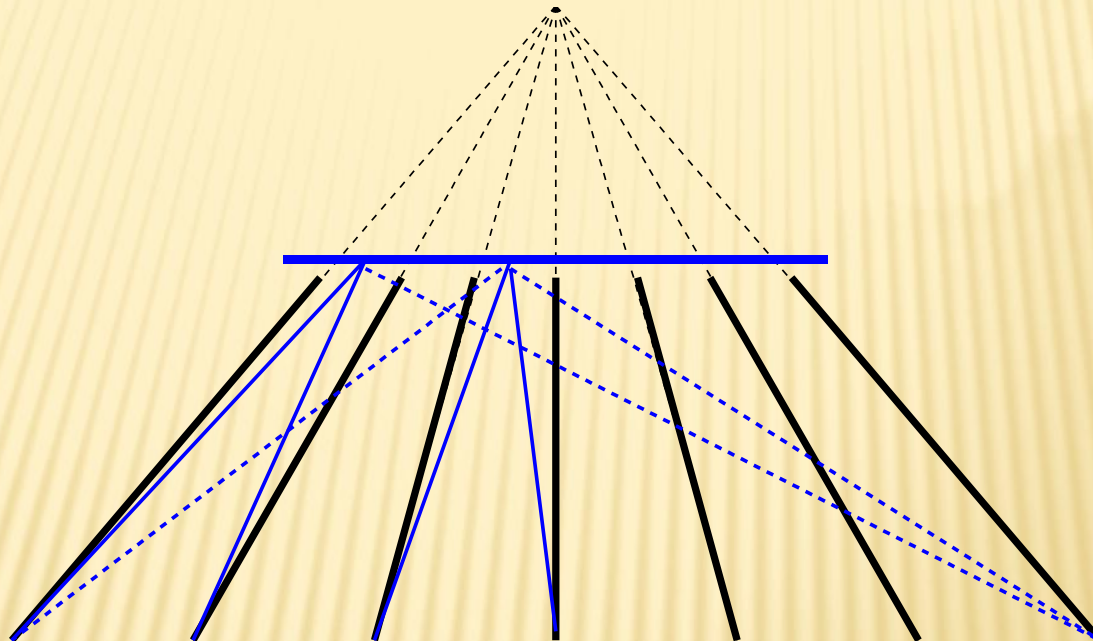
# 検出器の種類、原理(1) Z-1フィルター



多くの場合、測定対象の元素(Z)よりひとつ原子番号の小さい元素(Z-1)は、測定対象の元素の蛍光X線の直後に吸収端を持つ。

高エネルギーカットフィルター/バンドパスフィルター

# 検出器の種類、原理(1) ソーラスリット(2)



Z-1 フィルターは試料から来る高エネルギーの散乱X線を減衰させるが、自身が新たな散乱源、蛍光源になる。

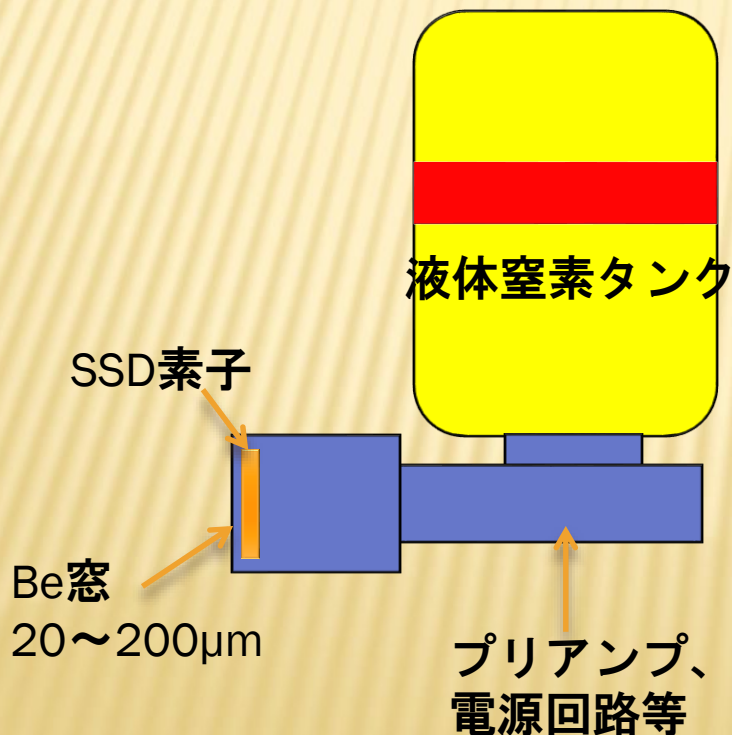


ソーラスリットと組み合わせることでより良い効果を得られる。

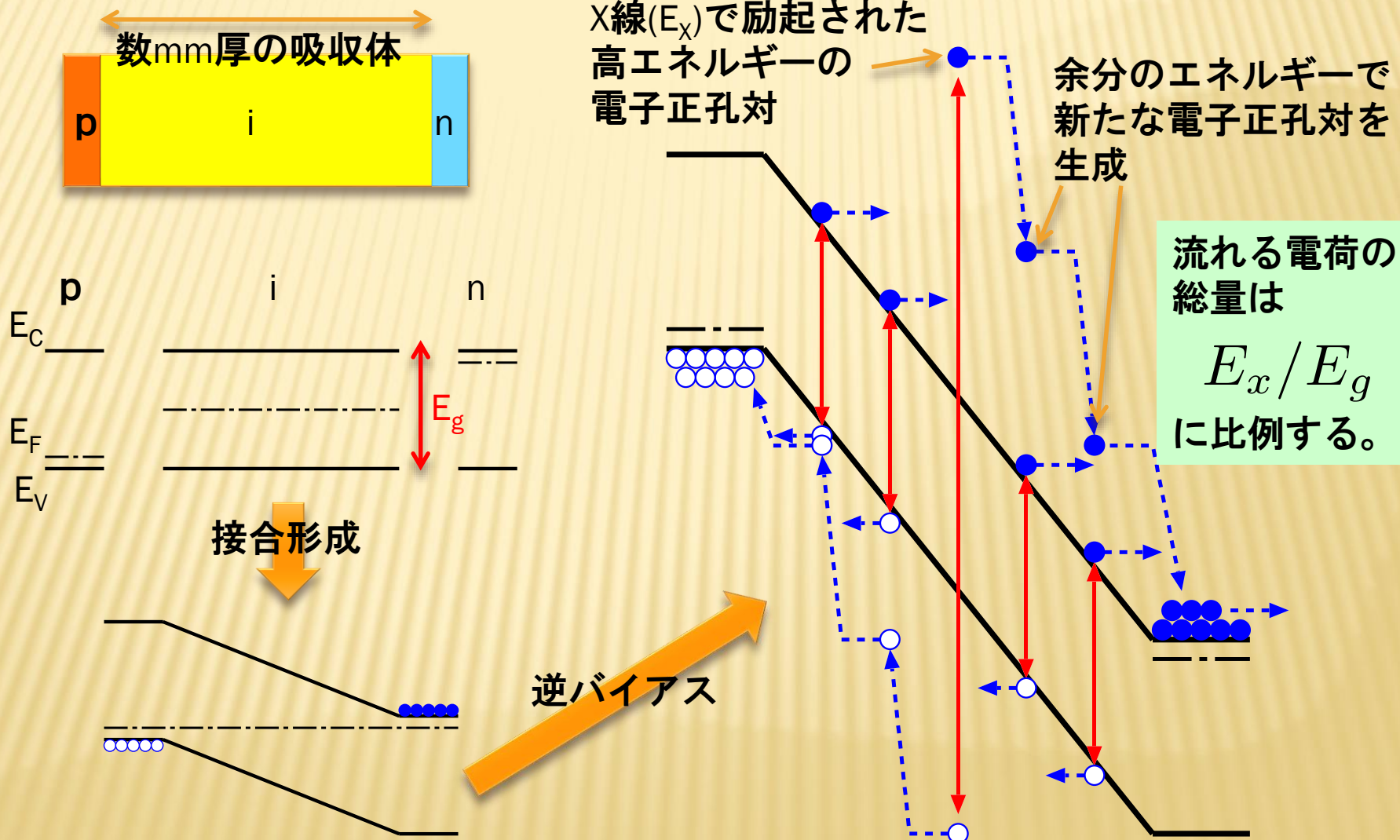
# 検出器の種類、原理(2) SSD(1)

SSD (Solid State Detector)

- ・ 計数型検出器
- ・ エネルギー分解能有り
- ・ 半導体 p-i-n 接合(p型-半絶縁層-n型)デバイス
- ・ 多素子(ex. 19素子)化して立体角をかせぐ
- ・ S/N比を上げ、接合を守る目的で液体窒素冷却

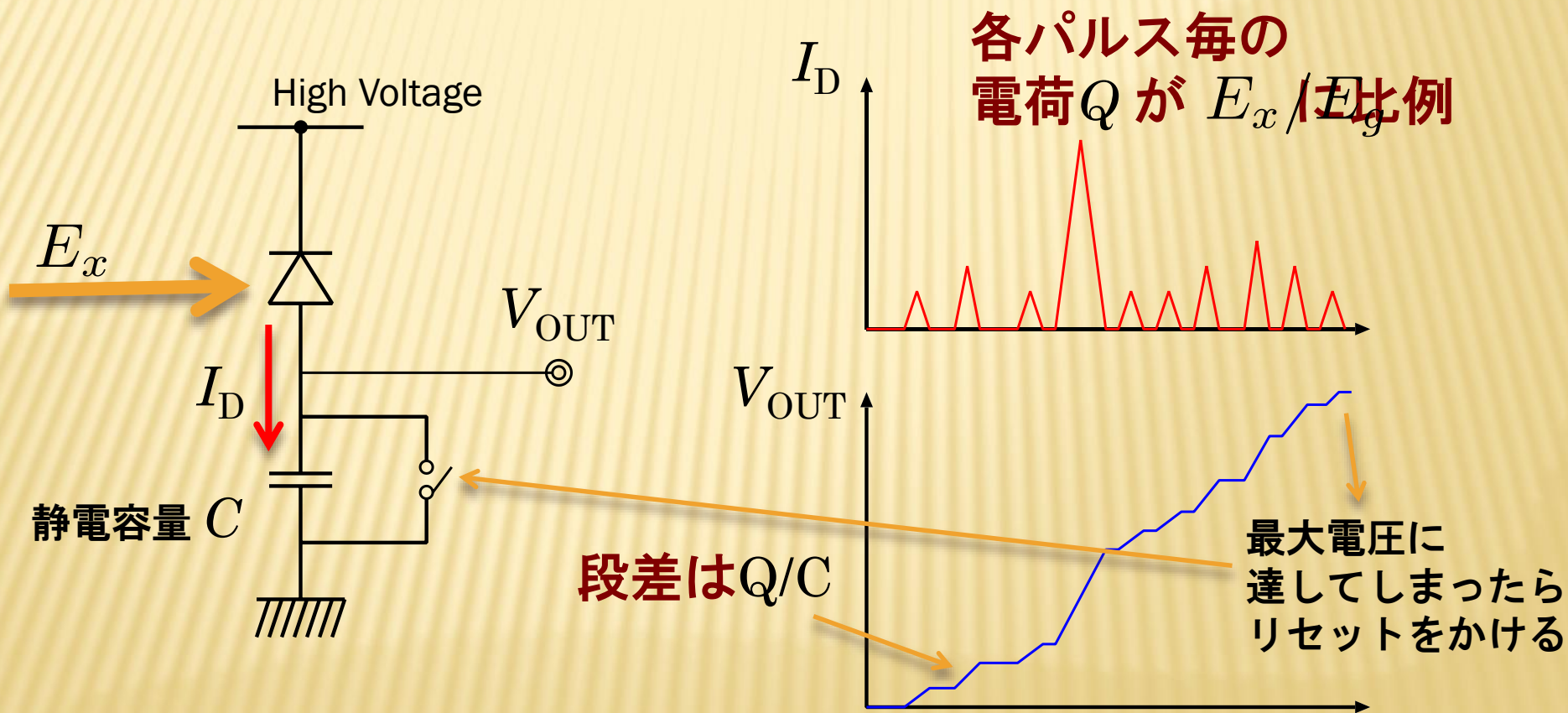


# 検出器の種類、原理(2) SSD(2)



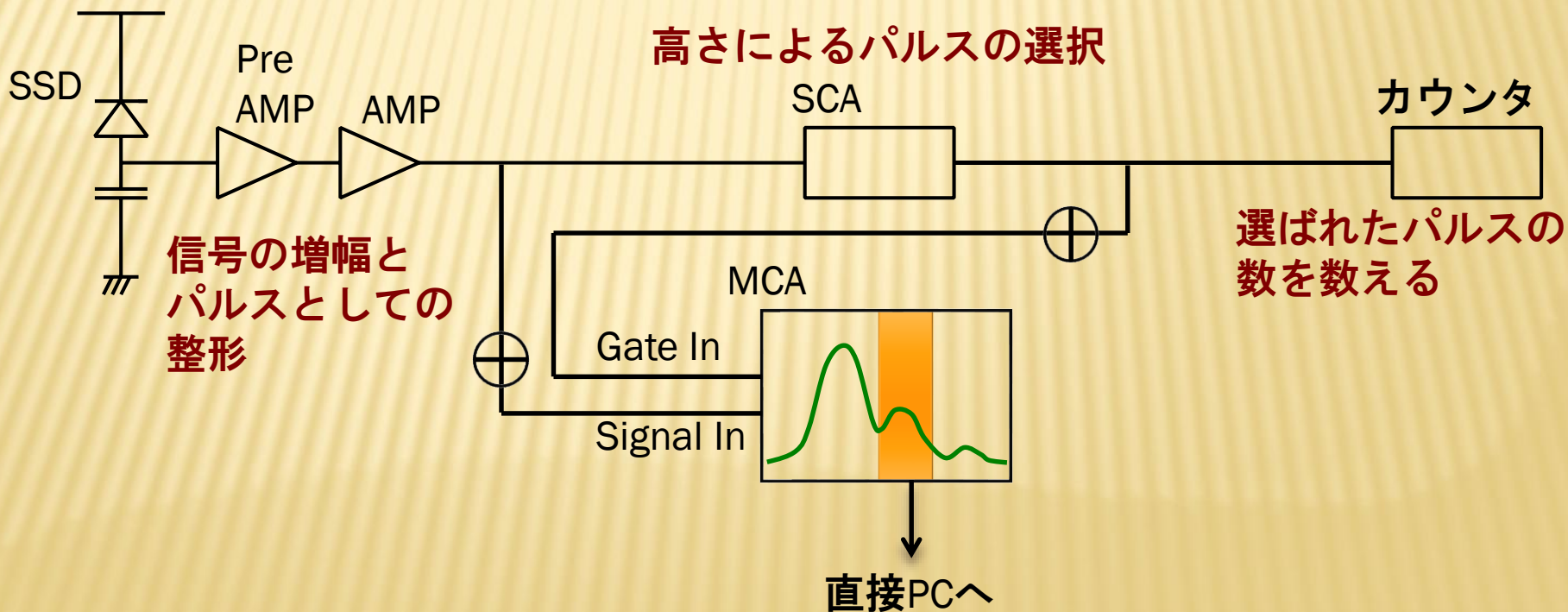
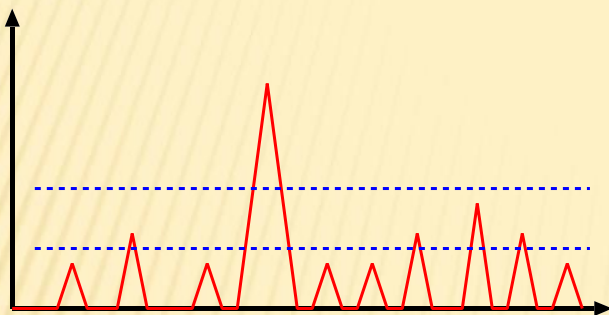
# 検出器の種類、原理(2) SSD(3)

SSDの素子本体に、エネルギー  $E_X$  の光子が入るたびにパルスがひとつ発生する。



プリアンプ出力は入射したX線のエネルギーの積分。  
(アンプでは、微分をとってから増幅する)

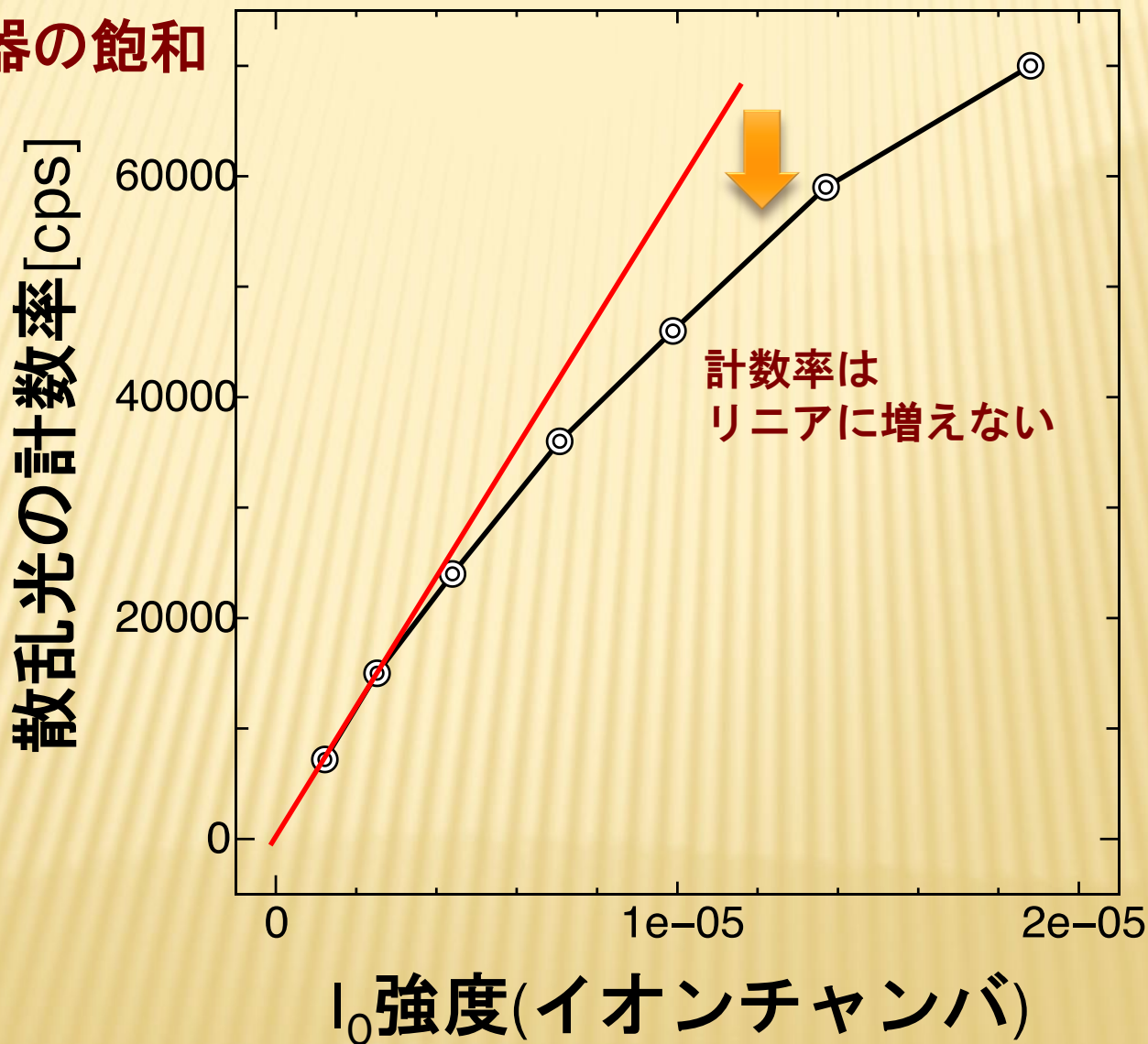
# 検出器の種類、原理(2) SSD(4)





# 検出器の種類、原理(2) 計数率の飽和(1)

## 検出器の飽和



# 検出器の種類、原理(2) 計数率の飽和(2)

1. 測定器にパルスが一つはいった時、その処理を終わるまで  $\tau$  秒間次の測定ができない。  
( $\tau$  は装置の設定や性能で決まる定数)
2. 測定器に1秒間に総数  $N_0$  のパルスが流れ込む。
3.  $N_0\tau$  の時間は次のパルスの計測ができなくなるので計測効率が  $1 - N_0\tau$  下がる。

4. 計測器が処理できる総パルス数  $N$  は

$$N = N_0(1 - N_0\tau) \text{ に減る。}$$

→ これを測定して  $N$  を知ることができる。

5. 一部のパルス  $n_0$  が興味のあるパルスの場合、これも同じ割合で妨害を受けるので、

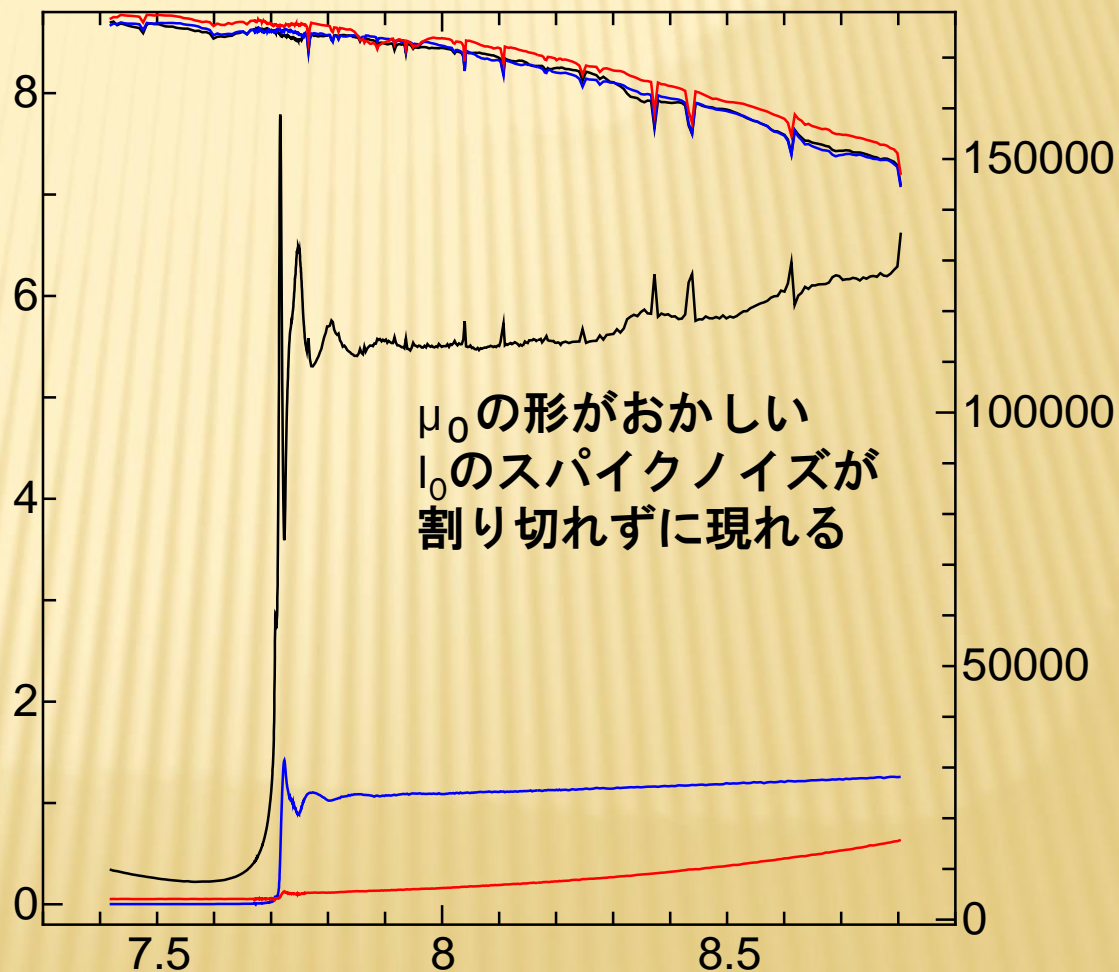
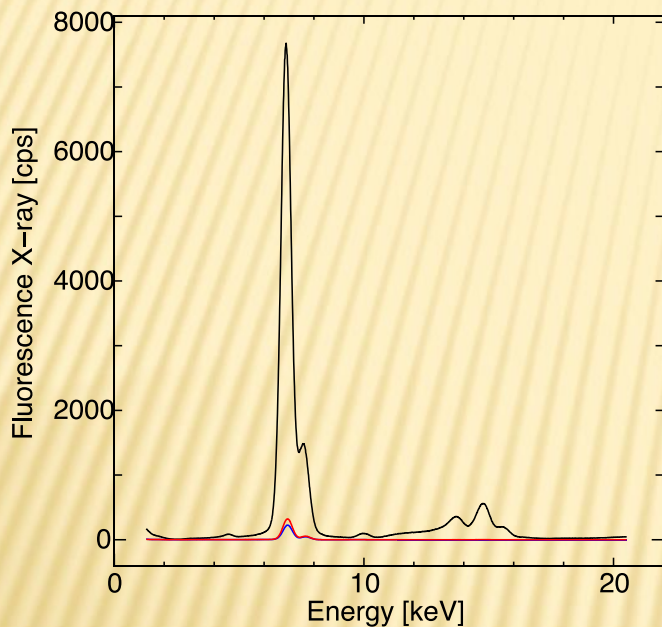
$$n = n_0(1 - N_0\tau)$$

6.  $N_0$  と  $\tau$  が分かっているならば、補正して真の  $n$  が求まる。

$$n_0 = \frac{n N_0}{1 - N_0\tau} \quad \text{はその都度計測するICRとか。}$$

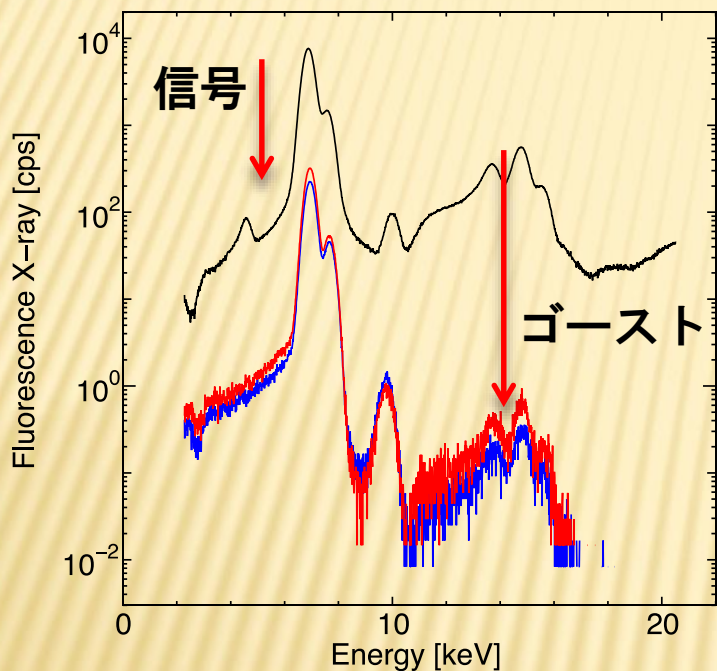
# 検出器の種類、原理(2) SSD(5)

## 高計数率(デッドタイムが大きい)の場合の異常

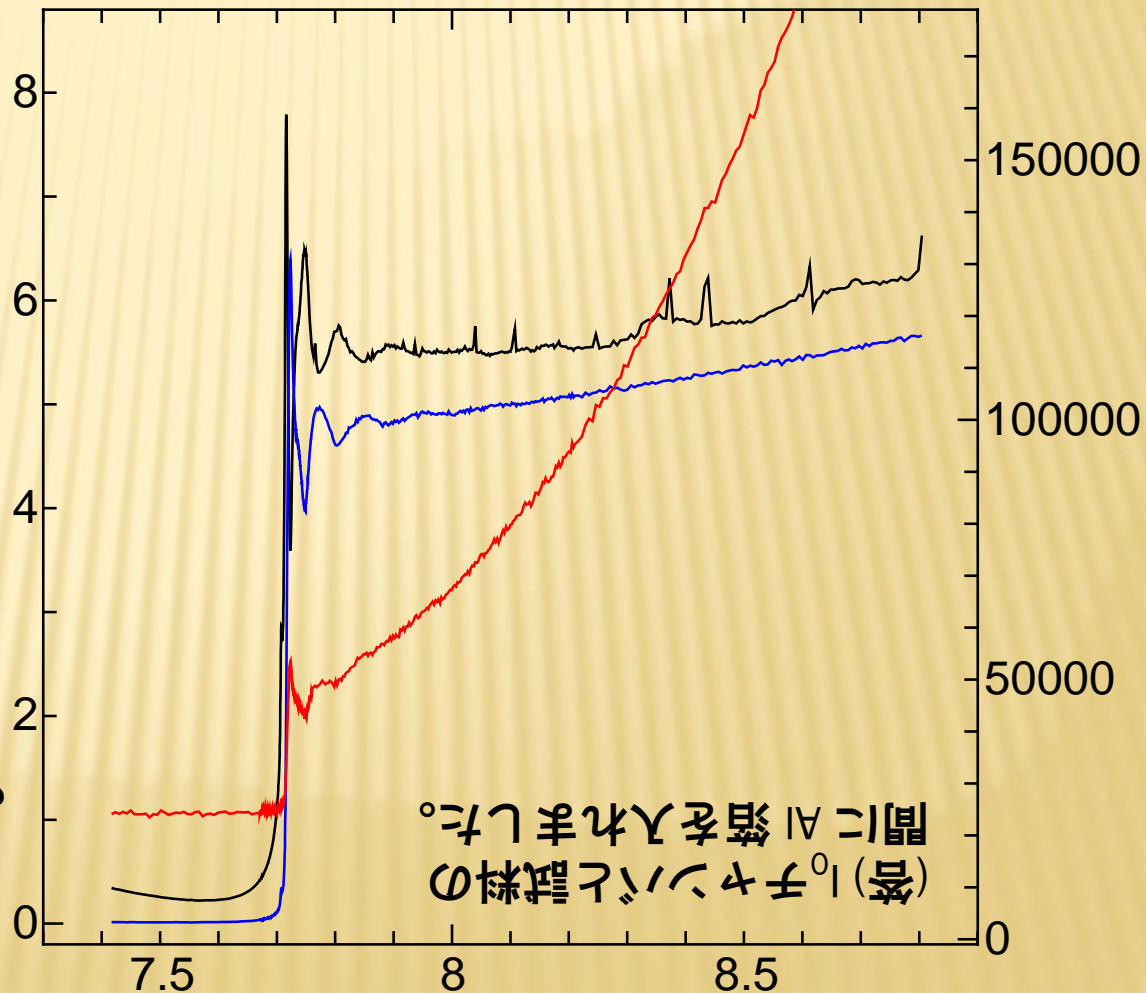


# 検出器の種類、原理(2) SSD(6)

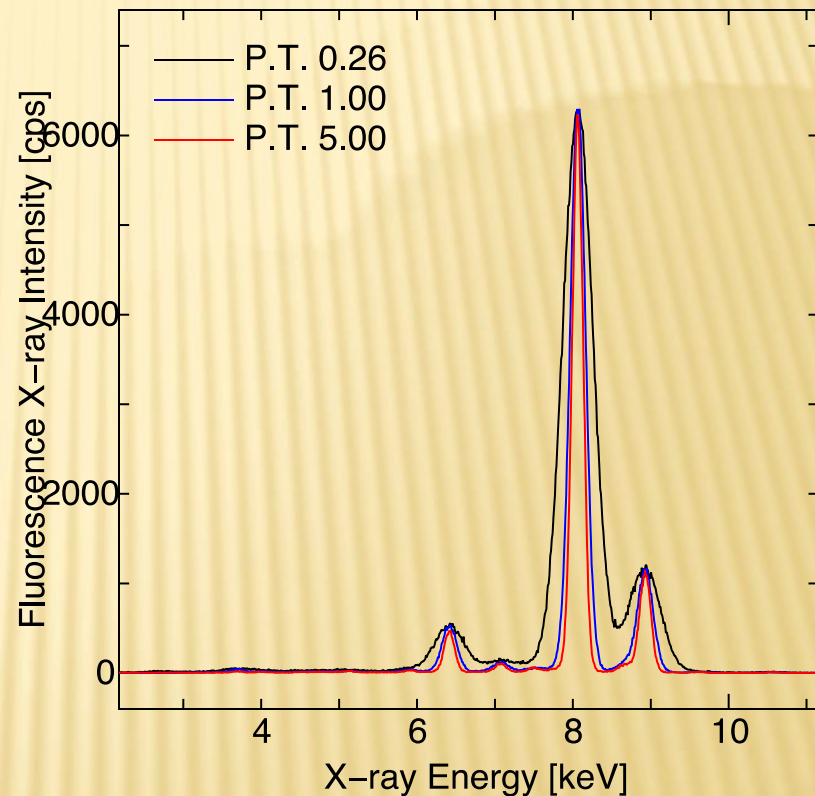
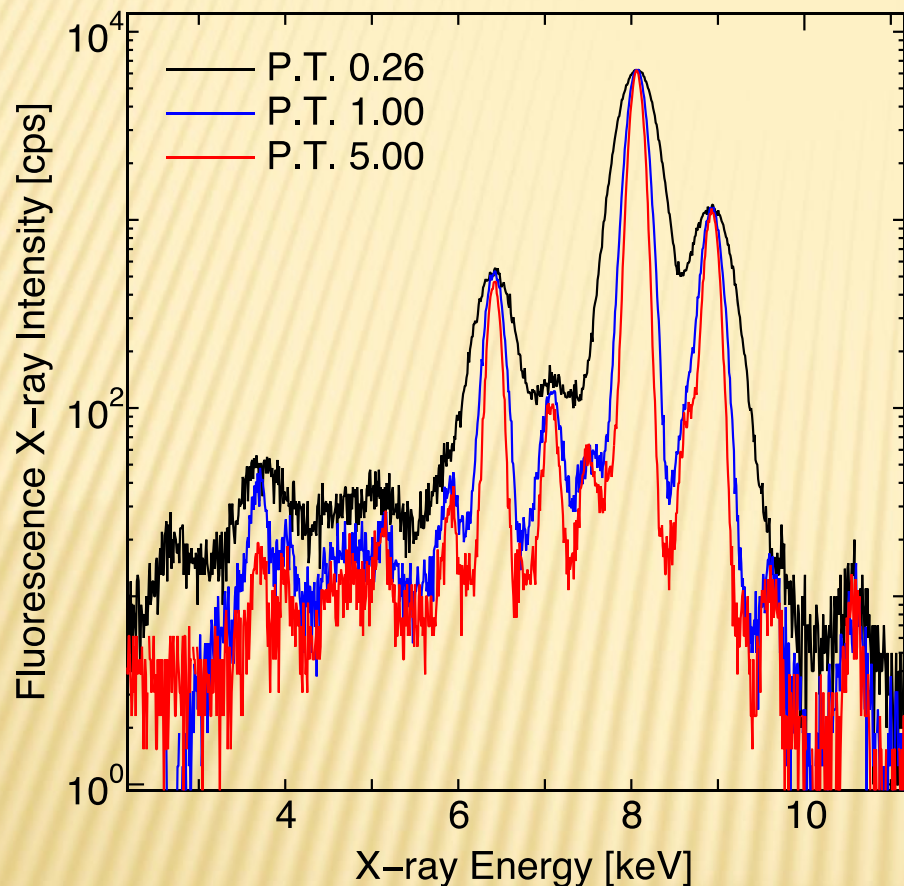
## 計数率の誤った下げ方



赤のスペクトルは  
どんな条件で測定したでしょう？



# SSDのエネルギー分解能と速さ

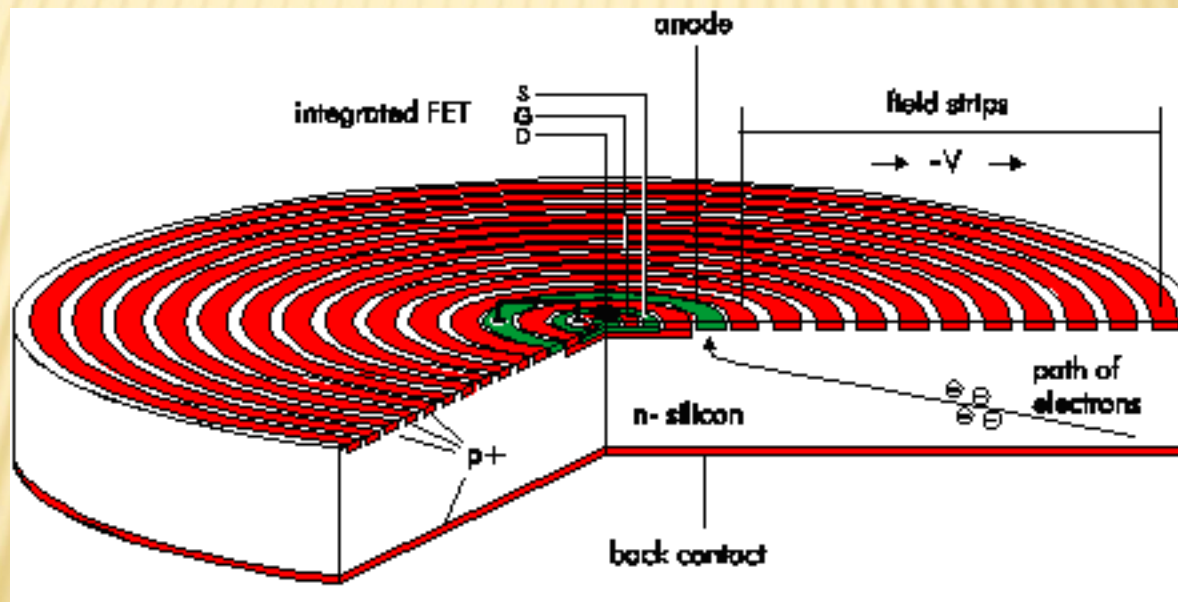


SSDの処理速度を下げる(アンプのレスポンス時間を伸ばす)と分解能が上がる。XAFS測定には向かないが、ピークの間定には重要。

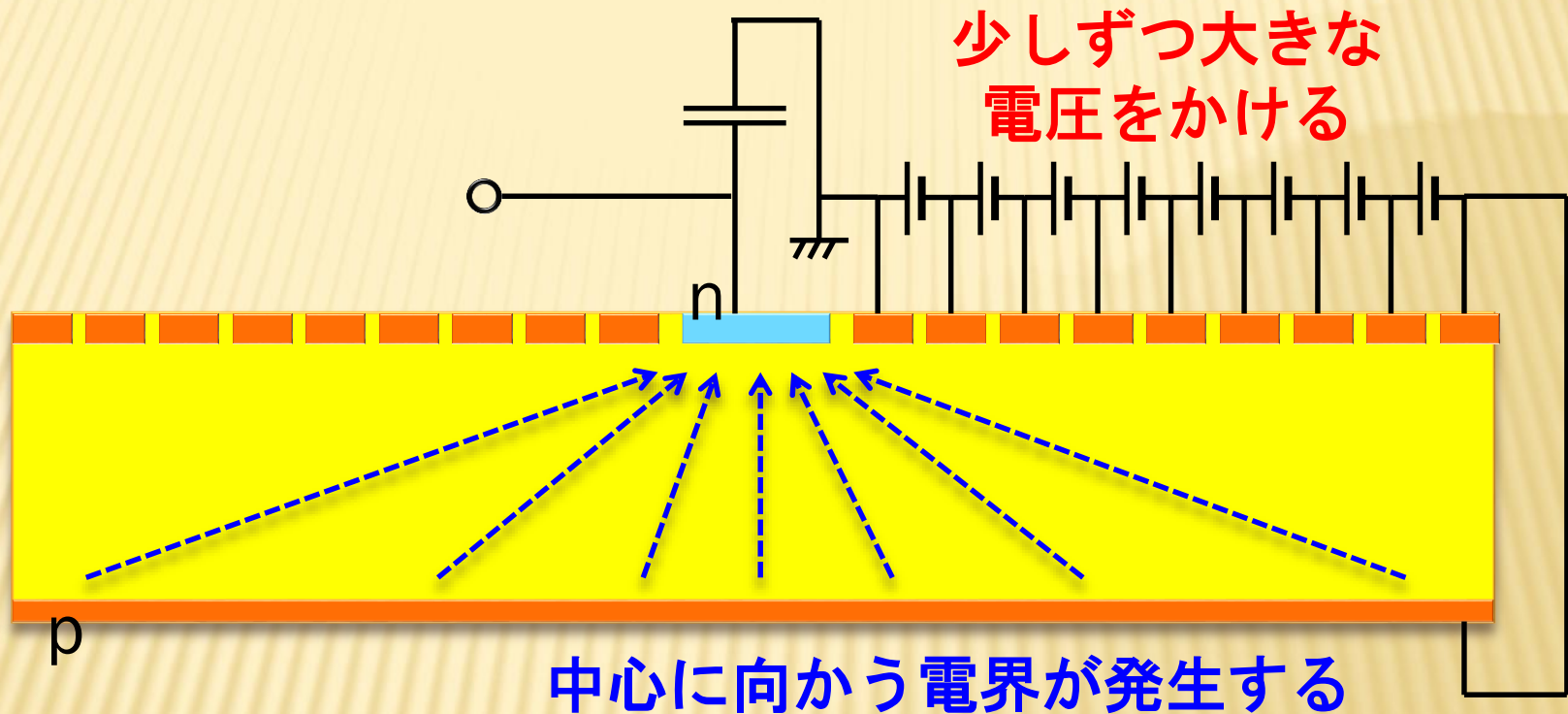
# 検出器の種類、原理(3) SDD(1)

SDD (Silicon Drift Detector)

「逆バイアスのかかった半導体 PIN 接合を使った検出器」  
という意味で SSD と同じもの。  
違いは電極の構造。



# 検出器の種類、原理(3) SDD(2)



中心の電極が小さいので、静電容量  $C$  が小さい！

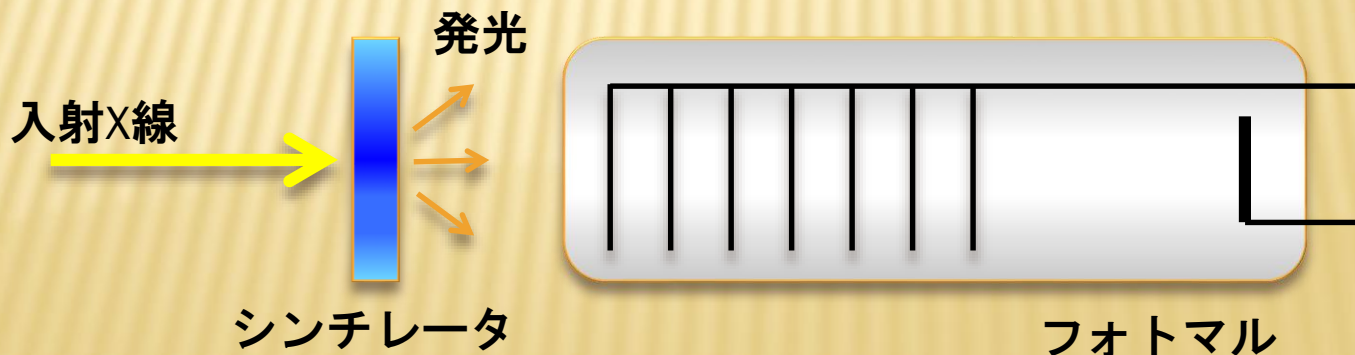
- ・ 高速動作
- ・ 高S/N (同じ量の  $Q$  が発生すると、 $Q/C$  が大きい)、高分解能
- ・ 簡単な冷却
- ・ 素子厚が薄いので高エネルギーの検出効率が落ちる

# 検出器の種類、原理(4) シンチレーションカウンタ

X線が入射すると発光する「シンチレータ」と  
光電子増倍管(フォトマル)の組み合わせ

1. フォトンカウントモードでも積分モードでも使える
2. フォトンカウントモードでは、分解能は悪いがエネルギー分解能もある。
3. 比較的安価なので、多数集めて広立体角の検出系を構成することも可能。

(1本の受光面積を増やすこともできるが、  
最大カウントレートは変わらないので不利)





# 検出器の種類、原理(5)まとめ

検出器は種々あるが、通常「積分型」(ライトル等)か「計数型」(SSD)等に分類できる。

1. 積分型は、エネルギー分解能が無いことに気をつける
2. 係数型は、計数率の飽和に気をつける

というのが基本。

# 複数検出器、複数スキャンの信号加算(1)

複数回スキャン、多素子のデータをどう扱うか。

データ 1: 信号強度  $S_1$  ノイズ強度  $N_1$

データ 2: 信号強度  $S_2$  ノイズ強度  $N_2$

データ 2に、 $\omega$ の重みを付けて加算するとしたら、  
 $\omega$ はどのようにとるのが適当か？

$$\frac{S}{N} = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{N_1^2 + \omega^2 N_2^2}} := R$$

を最大にする、 $\omega$ はどんな値か？

# 複数検出器、複数スキャンの信号加算(2)

## 1. ノイズが統計ノイズの場合

$$N_1 = \sqrt{S_1}, \quad N_2 = \sqrt{S_2}$$

$$R = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{N_1^2 + \omega^2 N_2^2}} = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{S_1 + \omega^2 S_2}}$$

これが極小になる条件

$$\frac{\partial R}{\partial \omega} = \frac{S_2 \sqrt{S_1 + \omega^2 S_2} - (S_1 + \omega S_2) \frac{\omega S_2}{\sqrt{S_1 + \omega^2 S_2}}}{S_1 + \omega^2 S_2} = \frac{S_1 S_2 (1 - \omega)}{(S_1 + \omega S_2)^{3/2}} = 0$$

$$\Rightarrow \omega = 1$$

**何もせずにそのまま加算するべし!**

# 複数検出器、複数スキャンの信号加算(3)

## 2. 信号強度と無関係に一定強度のノイズが出る場合

$$N_1 = \alpha, N_2 = \alpha \quad \text{計測系の最終段に近い所でノイズが入る場合}$$

$$R = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{N_1^2 + \omega^2 N_2^2}} = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2 \alpha^2}} = \frac{S_1 + \omega S_2}{\alpha \sqrt{1 + \omega^2}}$$

これが極小になる条件

$$\frac{\partial R}{\partial \omega} = \frac{\alpha S_2 \sqrt{1 + \omega^2} - \alpha(S_1 + \omega S_2) \frac{\omega}{\sqrt{1 + \omega^2}}}{\alpha^2(1 + \omega^2)} = \frac{S_2 - \omega S_1}{\alpha(1 + \omega^2)^{3/2}} = 0$$

$$\Rightarrow \omega = \frac{S_2}{S_1}$$

$S_2$  が  $S_1$  より小さければ更に小さくして加算するべし。  
(未練たらしく足し算するより、捨てたほうが早いかも)

# 複数検出器、複数スキャンの信号加算(4)

## 3. 信号強度と比例した強度のノイズが出る場合

$$N_1 = \beta S_1, N_2 = \beta S_2 \quad \text{計測系の初段に近い所でノイズが入る場合}$$

$$R = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{N_1^2 + \omega^2 N_2^2}} = \frac{S_1 + \omega S_2}{\sqrt{\beta^2 S_1^2 + \omega^2 \beta^2 S_2^2}} = \frac{S_1 + \omega S_2}{\beta \sqrt{S_1^2 + \omega^2 S_2^2}}$$

これが極小になる条件

$$\frac{\partial R}{\partial \omega} = \frac{S_1 S_2 (S_1 - \omega S_2)}{\beta (S_1^2 + \omega^2 S_2^2)^{3/2}} = 0$$

$$\Rightarrow \omega = \frac{S_1}{S_2}$$

$S_2$  が  $S_1$  と同じ大きさになるように  
(規格化して)加算すべし。

# 複数検出器、複数スキャンの信号加算(5)

現実には、全部のタイプのノイズがあるのでは？

➡ ノイズの加算は2乗加算  $N = \sqrt{N_a^2 + N_b^2 + N_c^2}$

弱いノイズの寄与は2乗で小さくなる。

主たるノイズの強度 1 に対して、

弱いノイズの強度が変わるとその寄与は

$$\sqrt{1 + 0.5^2} = 1.12, \quad \sqrt{1 + 0.3^2} = 1.04, \quad \sqrt{1 + 0.1^2} = 1.005$$

a. 統計ノイズを見積もる(測定値のルート)

b. それと同等以上のバックグラウンドがあるか？

無い ➡ そのまま足せば良い。(ケース1)

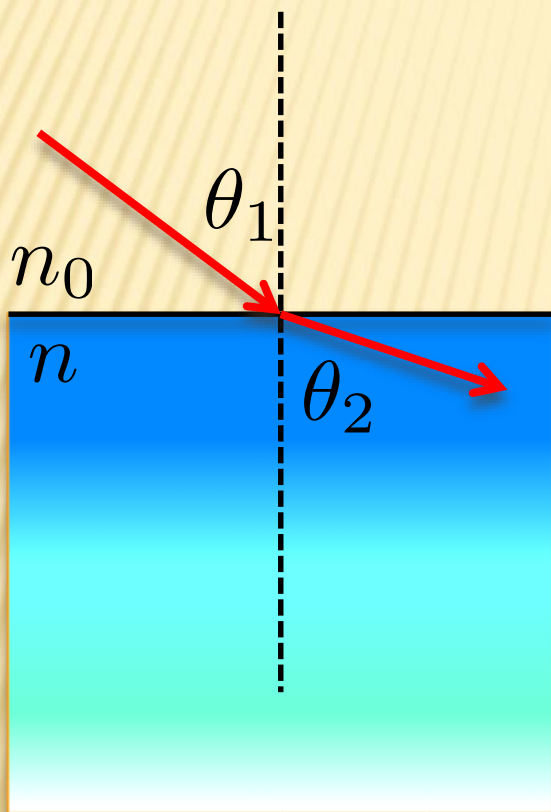
c. 有る：アンプのゲインを変えてみて強度が変わるか？

変わらない ➡ 弱い信号は捨てる(ケース2)

比例して変わる ➡ 規格化して足す(ケース3)

# 全反射測定(1)

X線の屈折率  $n$  は、物質中で1よりわずかに小さくなる。



$$n_0 \sin \theta_1 = n \sin \theta_2, \quad n < n_0 = 1$$

$$\sin \theta_2 = \frac{n_0}{n} \sin \theta_1$$

$\theta_1$ が90度に近い時、右辺が1より大きくなり。等号を満たす $\theta_2$ が存在しなくなる。



全反射を起こす

表面敏感、超薄膜の測定可能  
高S/N(試料深部からの散乱が無い)  
XAFS測定が可能

# 全反射測定(2)

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \text{複素屈折率}$$

$$\delta_i = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} (Z_i + f'_i), \quad \beta_i = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} f''_i$$

$$\delta = \rho \sum \frac{N}{A_i} \delta_i W_i, \quad \beta = \rho \sum \frac{N}{A_i} \beta_i W_i$$

$N$ : アボガドロ数、 $\lambda$ : X線の波長、 $r_e$ : 古典電子半径

$\rho$ : 密度、 $A_i$ : 原子量、 $W_i$ : 構成元素の重量比

$\beta \ll 1$  なら(普通そうなるので大丈夫)、

$$\text{全反射臨界角 } \theta_c = \sqrt{2\delta}$$

$\delta$  は、電子密度に比例し、X線のエネルギーの逆数の2乗に比例する。



# 全反射測定(3)

具体的な角度は？

Rh (密度  $12.4\text{g/cm}^3$ 、原子量103、原子番号 45)、20keV のX線

$$\delta = 5.73 \times 10^{-6}, \theta_c = 0.194 \text{ [deg]}$$

Si (密度  $2.33\text{g/cm}^3$ 、原子量 28、原子番号 14)の上の  
Cu (吸収端約 9keV, 後端 10keV)を測りたい。

電子密度比:  $(14 \times 2.33 / 28) / (45 \times 12.4 / 103) = 0.215$

エネルギー比:  $20/10 = 2$

なので、概算で  $\delta = 5 \times 10^{-6}, \theta_c = 0.19$

多くの場合、臨界角は  $0.2 \sim 0.3$ 度程度

$\delta$  は、電子密度に比例し、X線のエネルギーの逆数の2乗に比例する。

# 蛍光X線の分光(1)

---

もし、蛍光X線の分光ができると  
(自分が欲しいエネルギーのX線だけを拾えると)

1. S/N 比が上がる。
2. 検出器のカウントレートの制限が大幅に緩和される。