

# 硬X線XAFS実験

名古屋大学 シンクロトン光研究センター

田淵雅夫

ご協力頂いた方々

スプリングエイトサービス

竹田晋吾、加藤弘泰、廣友稔樹

名古屋大学シンクロトン光研究センター 高濱謙太郎、塚田千恵

# 得たい量

- XAFS スペクトルは「X線の吸収係数:  $\mu$ 」のスペクトル (ここでは  $\mu$  は、線吸収係数。単位[ $\text{cm}^{-1}$ ])
- 通常、試料厚さ  $t$  をかけた量  $\mu t$  (吸光度)として取り扱い、 $\mu$  や  $t$  を単独では扱わない(単独で考えなくて良い)。
  1. 試料前後の光の強度  $I_0, I_1$  からすぐに求まる。

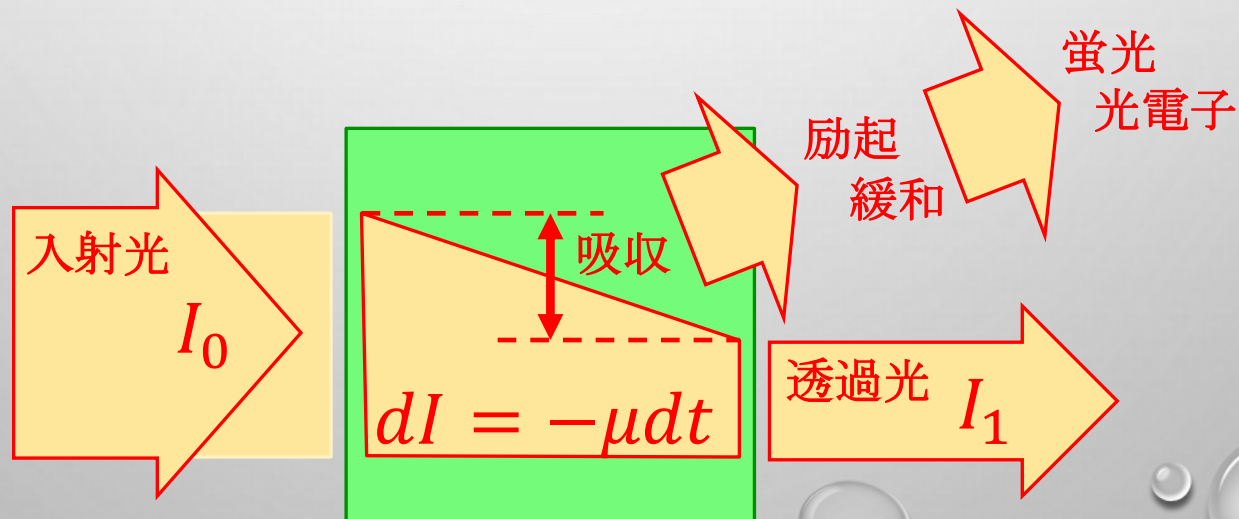
$$I_1 = I_0 \exp(-\mu t)$$

$$\mu t = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right)$$

2. 無次元量なので、例えば  $\mu t = 1$  と言えば、 $\exp(-\mu t) = 0.368$  倍(約 1/3)になることを意味する。  
(但し測定値から計算した  $\mu t$  については注意が必要...それは後ほど)
3. 規格化XAFS:  $\chi(k)$  を計算する時には、分子分母に  $t$  があるので、 $t$  は勝手に消える。

# 測定する量

- $I_0, I_1$  が測定できるなら直接的で良い。  
代わりに吸収の結果二次的に発生する 蛍光や光電子を測定することもある。
- 測定すべきものは、
  1. 入射光強度
  2. 透過光強度、蛍光強度、光電子電流...



# 今日の話の構成

光の準備	
	光源(ベンディングマグネット、ウイグラ)
	光学系(ミラー、分光器)
	スリット(視野制限、集光、分解能...)

測定	透過法	蛍光法	電子収量法
特徴			
試料準備			
測定機器			
注意点			
その他...			

これを真面目にやると...

# 今日の話の構成

光の準備	
	光源(ベンディングマグネット、ウイグラ)
	光学系(ミラー、分光器)
	スリット(視野制限、集光、分解能...)

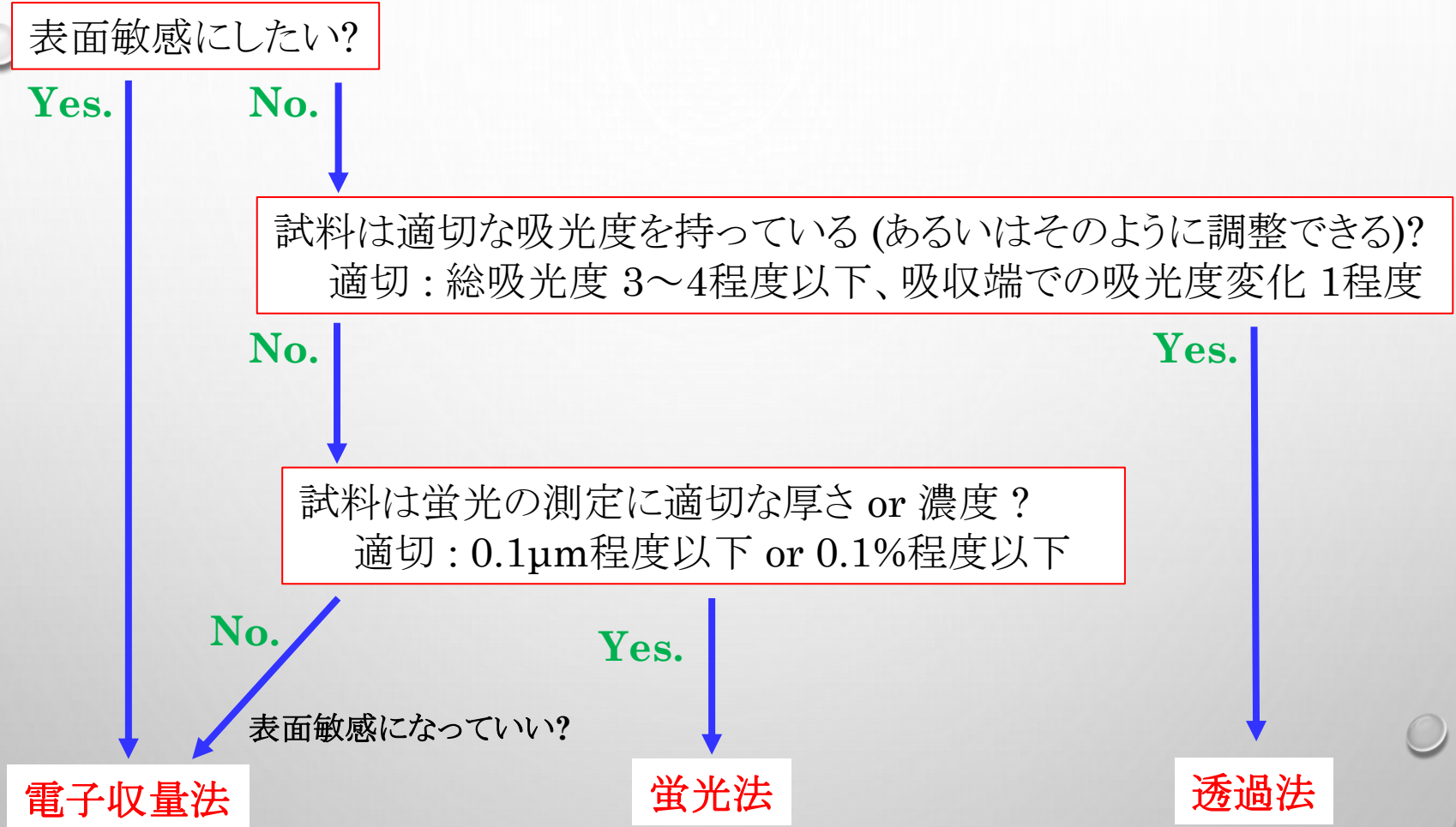
測定	透過法	蛍光法	電子収量法
特徴	1. ざっと特徴を比較		
試料準備	2. 基本 原点		
測定機器			
注意点			
その他...			

# 測定法

# 測定法

- 透過法：透過光強度
  1. 基本の測定
  2. 光が透過しないといけない
  3. 適切な吸収量になる様に試料調整が必要
- 蛍光法：蛍光強度
  1. 光が透過しない場合、または、対象元素濃度/量が小さく透過法ではシグナルが弱い場合
  2. 正しいXAFSスペクトルが得られる条件がある  
( $0.1\mu\text{m}$ 程度以下の薄さ or  $0.1\%$ 程度以下の希薄さ)
- 電子収量法：光電子/二次電子強度
  1. 光が透過しない場合でも OK
  2. 正しいXAFSスペクトルになる条件が緩い(大体なんでも OK)
  3. 表面敏感(数十nmオーダー)

# 測定法の選択



蛍光法は、  
共存元素の発光の重なり、回折等  
他にもまだ制限要素がある

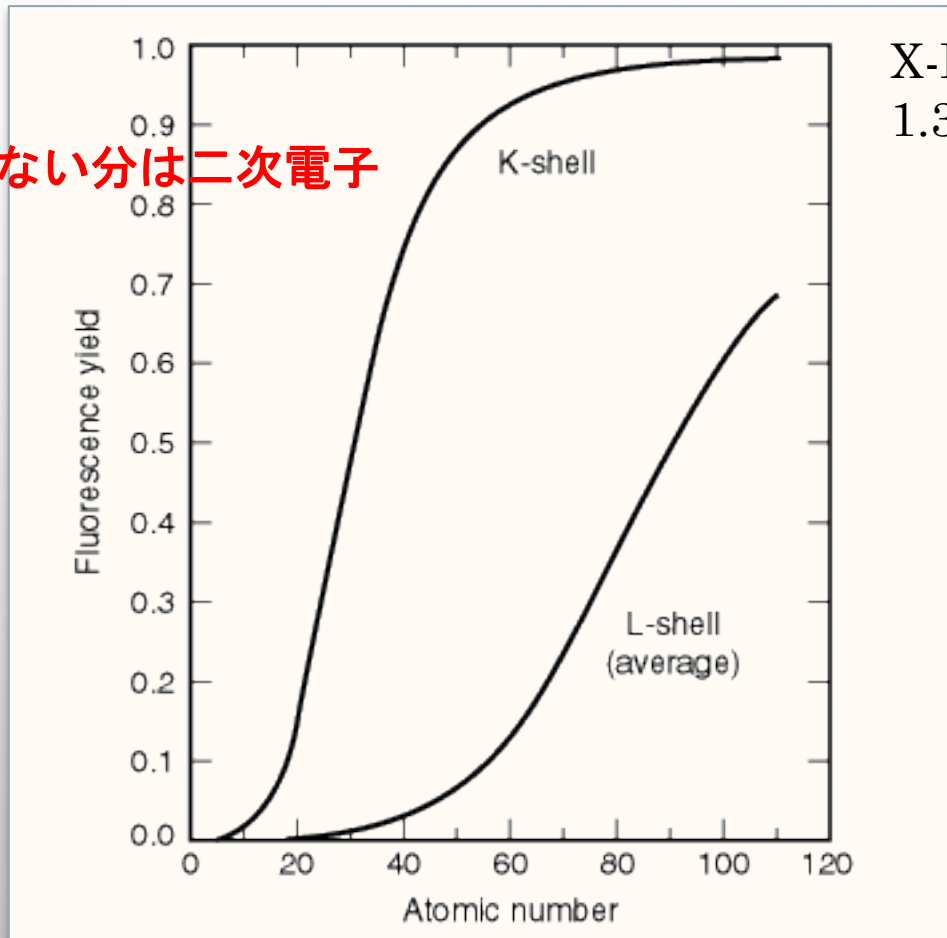
基本は透過法! を忘れずに。  
(ここにたどり着くよう工夫する)



# 蛍光法か電子収量法か — 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

蛍光にならない分は二次電子



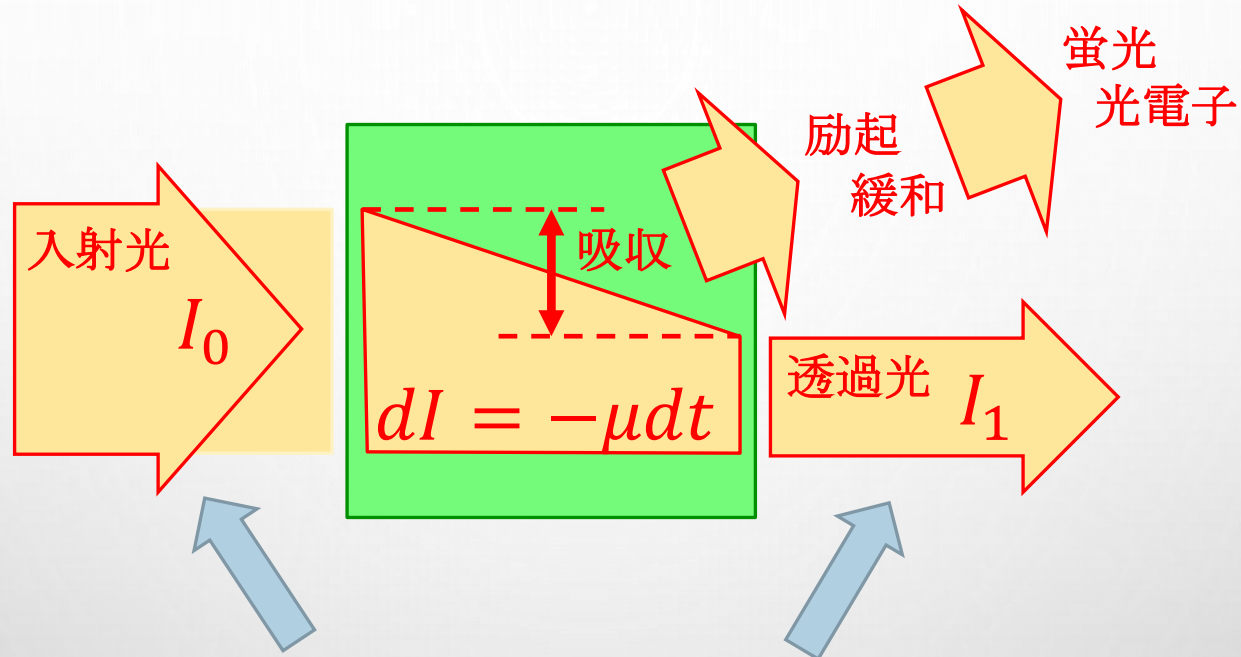
X-Ray Data Booklet, Section 1.3

原子番号 30ぐらいより軽い原子の K端、L端全般は本当は、電子収量の方が効率が良い。

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).

# 透過法

# 透過法の測定



この二つの量を測定し

$$\mu t = \log \frac{I_0}{I_1}$$

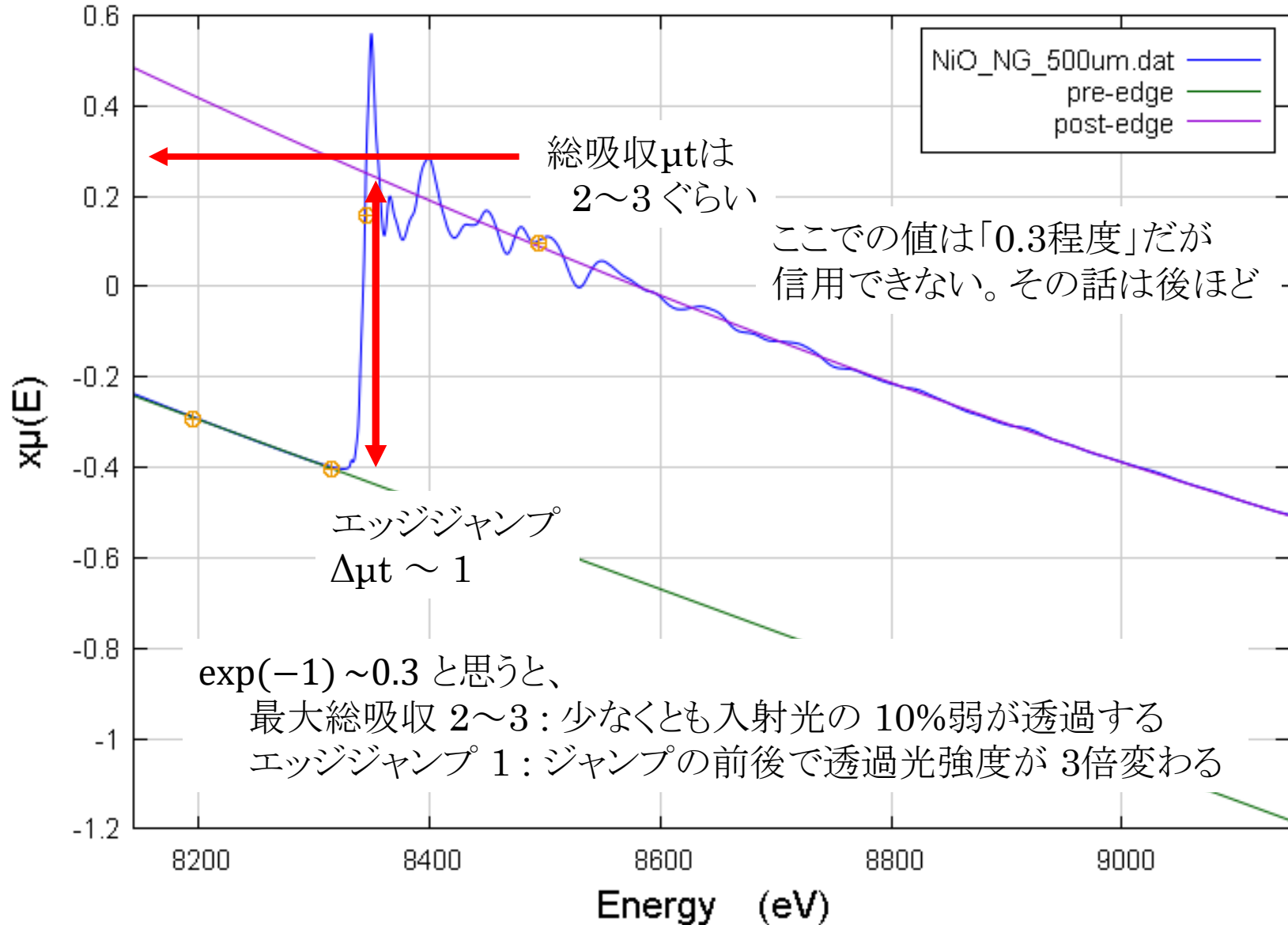
を得る。

# 透過法のための試料準備

- 透過法では適切な試料の準備がとても大切  
(適当な試料でも測れてしまうが、キチンと準備することの効果が大い)
1. 適切なエッジジャンプ
  2. 適切な総吸光度
  3. 十分な均質性、むら、厚さ
  4. 変動しない試料

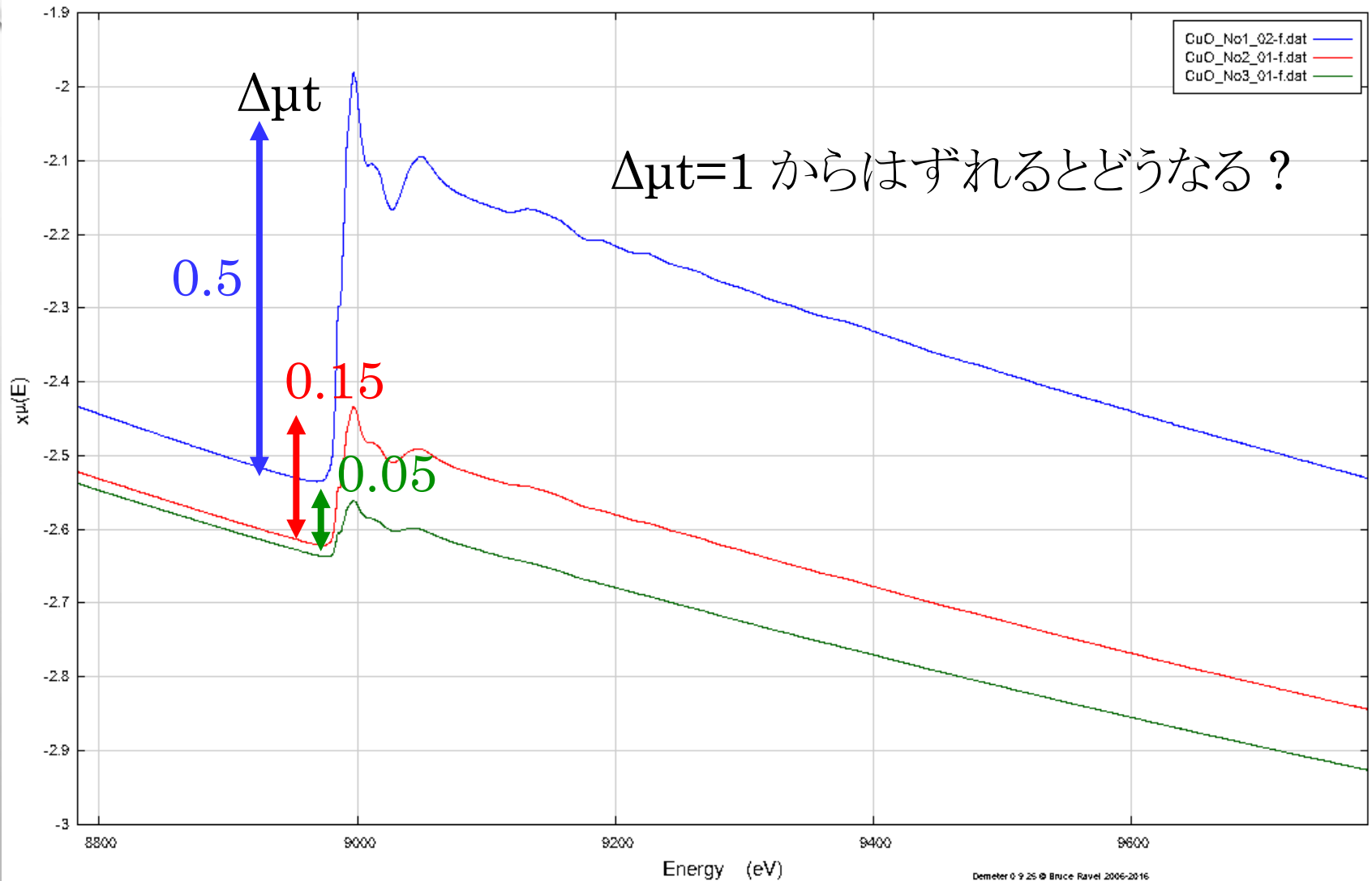
# 透過法のための試料準備

総吸光度とエッジジャンプ

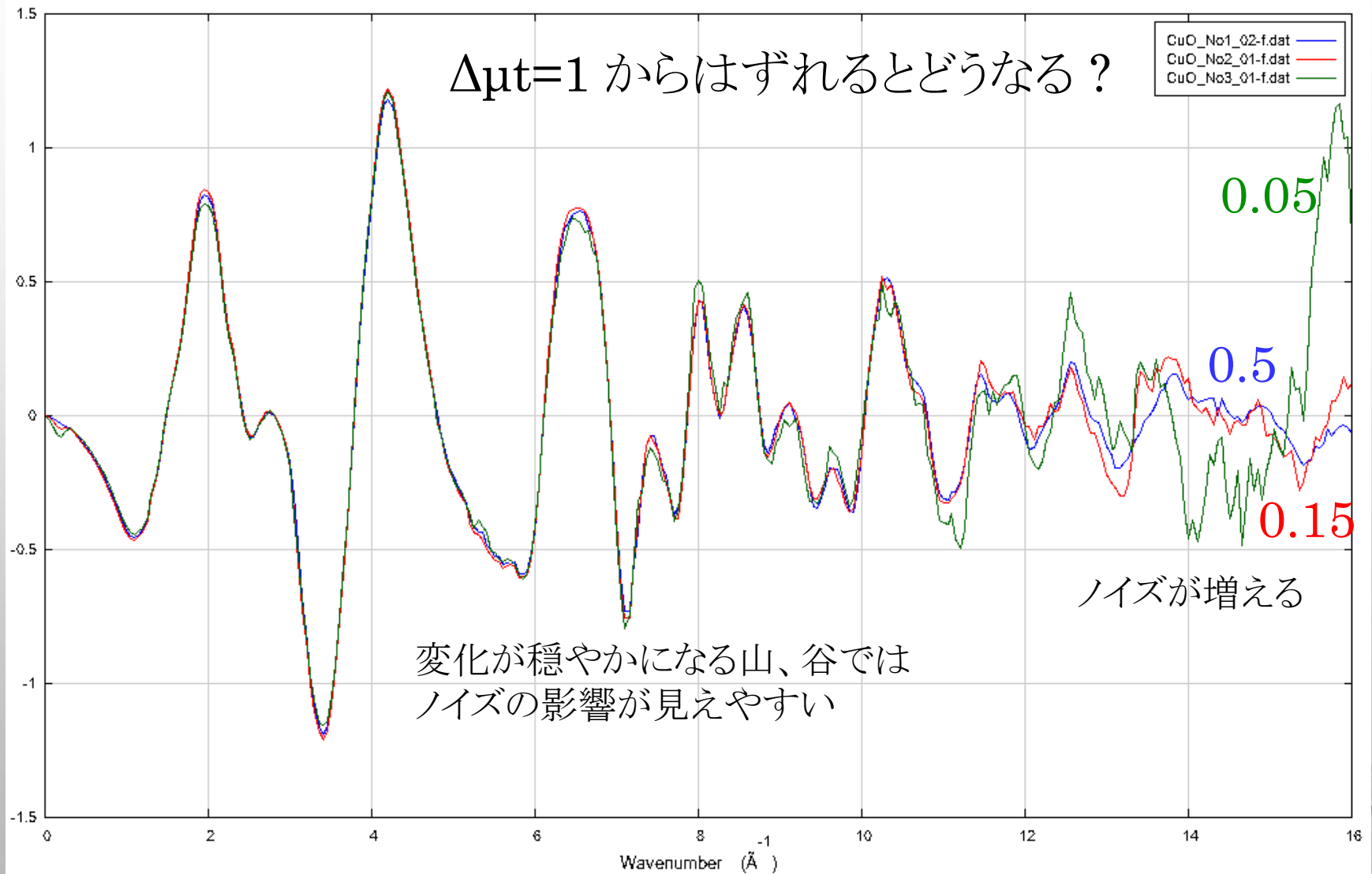


# 透過法の測定

エッジジャンプ



# 透過法の測定



# 透過法のための試料準備

- 透過法では適切な試料の準備がとても大切  
(適当な試料でも測れてしまうが、キチンと準備することの効果が大い)

1. 適切なエッジジャンプ
2. 適切な総吸光度

適切なエッジジャンプと適切な総吸光度の「試料を準備」する？

- 粉末状、破砕可能： 適切な量を粉砕(必要なら希釈剤と混合して)  
適切な厚さ(単位面積上の試料の量)を持った  
ペレットにする
- 液状： 適切な厚さになるセルを準備するとか、工夫する
- X線が透過する膜状： 何枚か重ねてみる

破砕できなくてX線が透過しないぐらい厚い  
どんなケースであれ希薄すぎる

(十分なエッジジャンプにすると総吸光度が大きすぎる)

→ 諦めて透過法以外の方法を検討する



# 透過法の測定

## 適切な総吸収(～3)と $\Delta\mu t=1$ の試料を準備するには？

$S$ は条件、 $m$ が決めたい量

1.  $m$ [g]の試料で、面積 $S$ [cm<sup>2</sup>]のペレットを作る。結果的に厚さが  $t$ [cm] ( $t$ は具体的にわからなくてもいい)なら試料の密度は  $\rho = \frac{m}{tS}$ [g/cm<sup>3</sup>]
2. 試料に含まれる各元素 T, A, B, C,...の原子量を $N_t, N_a, N_b, \dots$  モル比を  $t, a, b, c, \dots$  とする (T, t は、対象元素 : Target のつもり)
3. 原子量の合計  $N = \sum_{i=t,a,b,c,\dots} iN_i = tN_T + aN_a + bN_b + \dots$  を計算しておく
4. 試料に含まれる各元素の(吸収端前後での)質量吸収係数  $\mu_\rho^i$  を得る (例えば Victoreen のテーブルの係数から計算する)
5. 試料中の各元素  $i$  の密度[g/cm<sup>3</sup>]は  $\rho_i = \frac{N_i}{N} \rho$  なので、  
各元素由来の線吸収係数は  $\mu_i = \mu_\rho^i \frac{N_i m}{N t S}$
6. 対象元素以外の吸収は、吸収端前後であまり変化しないので

$$\Delta\mu = \mu_t^{\text{Post}} - \mu_t^{\text{Pre}} \Rightarrow (\Delta\mu t)S = \frac{mN_t}{N} (\mu_\rho^{t \text{ Post}} - \mu_\rho^{t \text{ Pre}})$$

$m$ 以外の量は全部きまっているので、必要な試料の量  $m$  が決まる。

7. 決まった $m$  で吸収端直後の総吸収(各元素の線吸収係数の合計)は OK ?  
線吸収係数( $\mu_\rho \rho$ )の合計  $\mu = \frac{m}{tS} \sum_i \mu_\rho^i \frac{N_i}{N} \Rightarrow \mu t = \frac{m}{S} \sum_i \mu_\rho^i \frac{N_i}{N}$  を計算してみる。
8. 良くなかったら、 $\Delta\mu t$  が多少理想から外れたとしても、総吸収を適当にできるか検討

# 透過法の測定

適切な総吸収( $\sim 3$ )と  $\Delta\mu t=1$  の試料を準備するには？

$S$ は条件、 $m$ が決めたい量

1.  $m$ [g]の試料で、面積 $S$ [cm<sup>2</sup>]のペレットを作る。結果的に厚さが  $t$ [cm]  
( $t$ は具体的にわからなくてもいい)なら試料の密度は  $\rho = \frac{m}{S \cdot t}$ [g/cm<sup>3</sup>]

こんな計算やってられない!!!!

という方には... 計算してくれるプログラムがあります。

- Spring-8 : <https://support.spring8.or.jp/xafs.html>  
にある「試料調整ガイドプログラム」



- 田渕版 : <http://titan.nusr.Nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=tabuchi:absc>



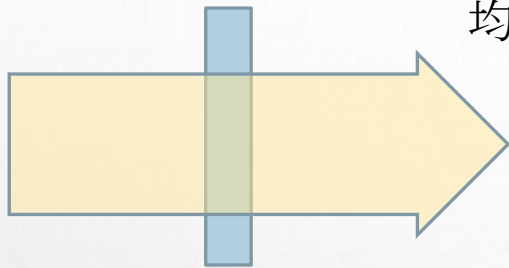
お試しください。

# 透過法のための試料準備

- 透過法では適切な試料の準備がとても大切  
(適当な試料でも測れてしまうが、キチンと準備することの効果が大い)
1. 適切なエッジジャンプ
  2. 適切な総吸光度
  3. 十分な均質性、むら、厚さ
  4. 変動しない試料

# 透過法の測定

試料の均質性：試料が均質でないとは良好なスペクトルが得られない

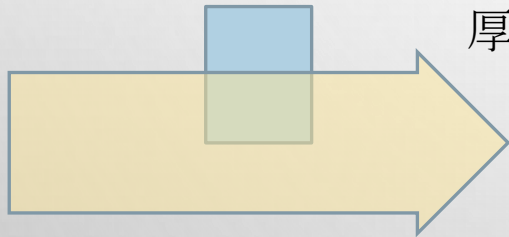


均一な  $\mu t$  の試料が光を全部受けた場合

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

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp -\mu t$$

$$\log \frac{I_1}{I_0} = -\mu t \rightarrow \mu t = \log \frac{I_0}{I_1}$$



厚さ2倍の試料が光の半分を受けた場合

$$I_1 = \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \exp -2\mu t$$

$$= \frac{I_0}{2} (1 + \exp -2\mu t)$$

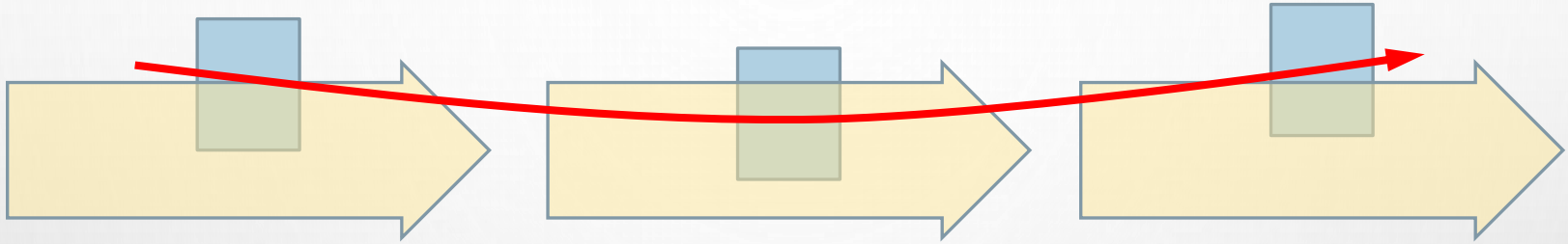
$$\rightarrow \frac{I_1}{I_0} = \frac{1}{2} (1 + \exp -2\mu t)$$

**logをとっても  $\mu t$  に比例した量にはならない！**

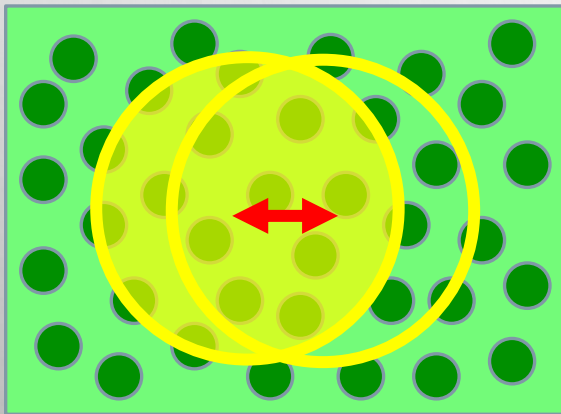
# 透過法の測定

試料の均質性：試料が均質でないとき良好なスペクトルが得られない

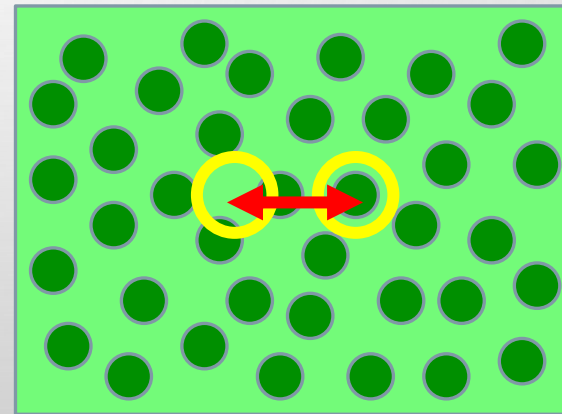
不均質さがもたらすもう一つの効果



時間とともに、光 or 試料 位置が変動すると測定結果も変動してしまう。

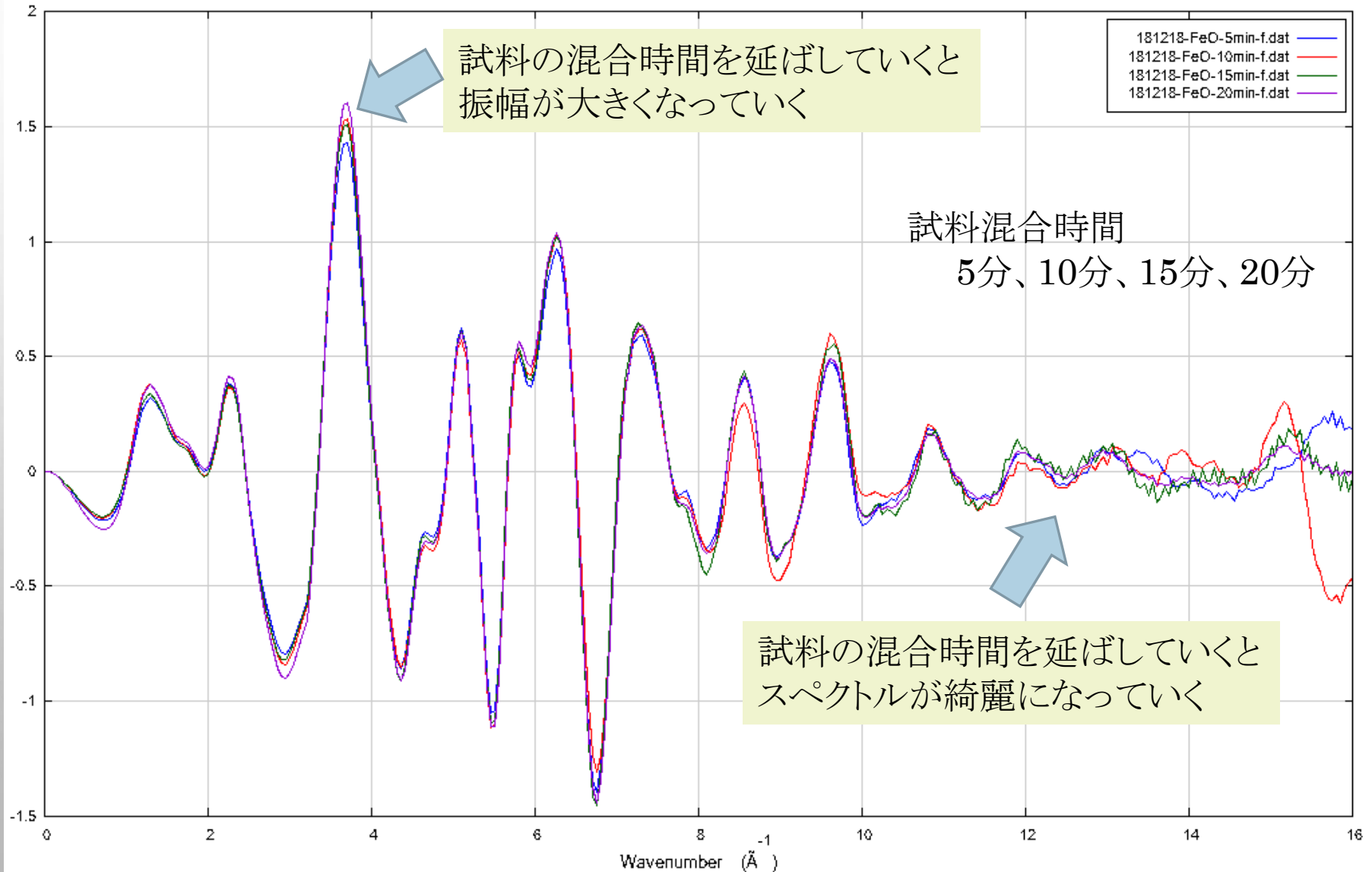


「ムラ」に対して光のサイズが大きければあまり気にならない可能性もある

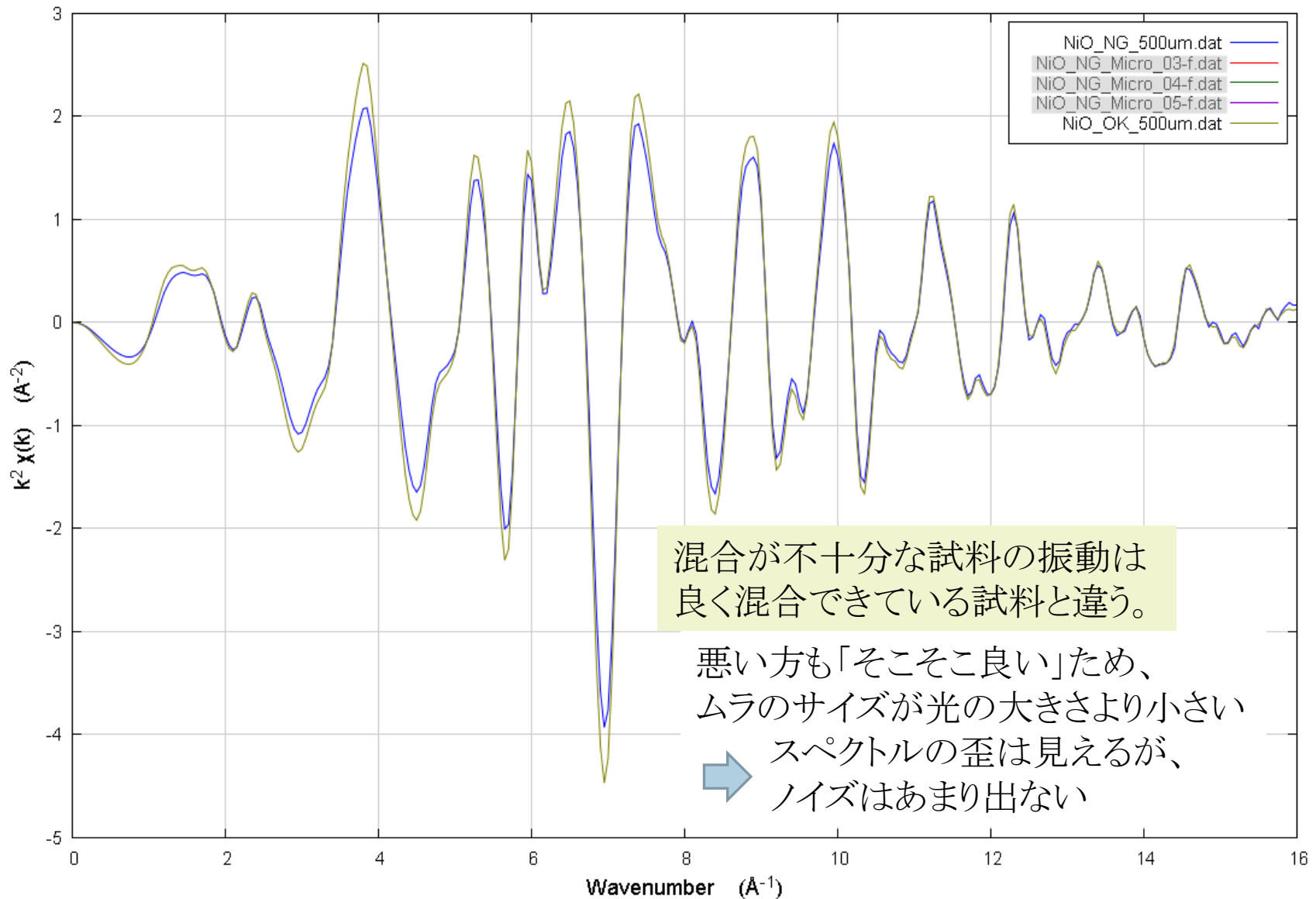


昨今の光はよく集光できていて小さいので小さなスケールのムラが気になるかも

# 透過法の測定

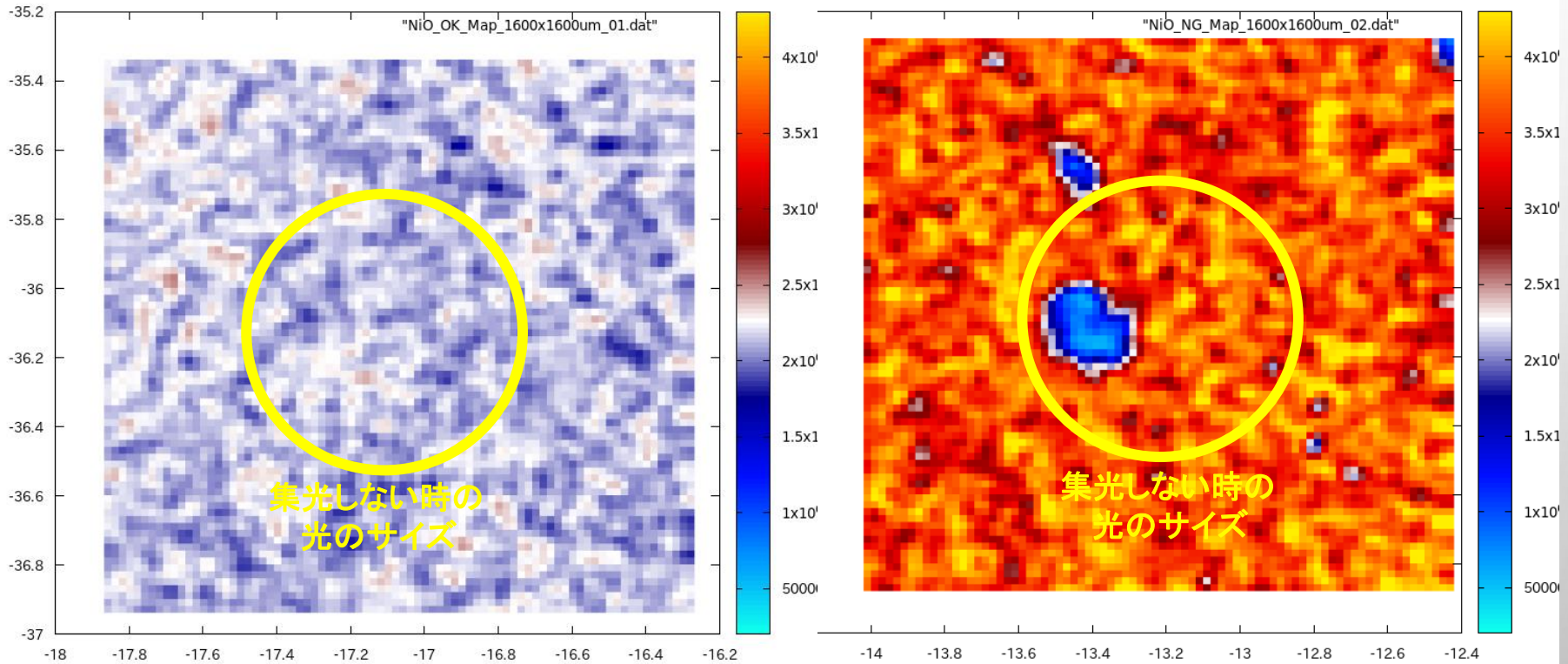


# 透過法のための試料準備



# 透過法のための試料準備

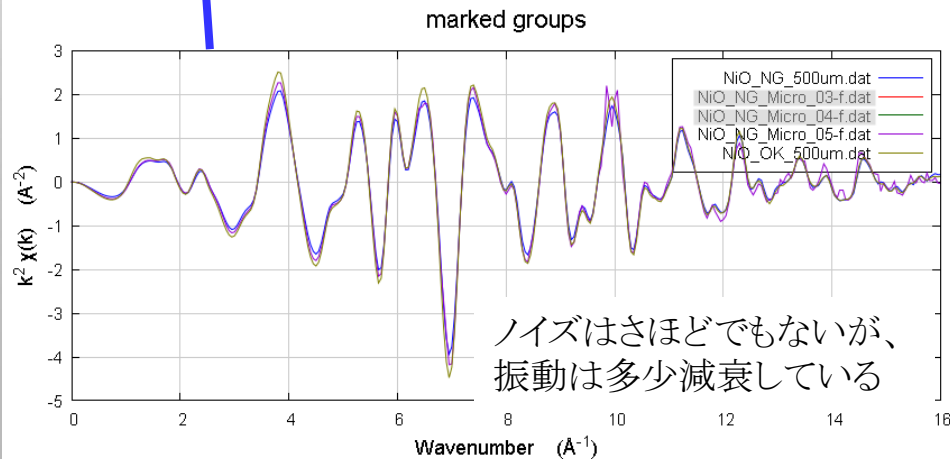
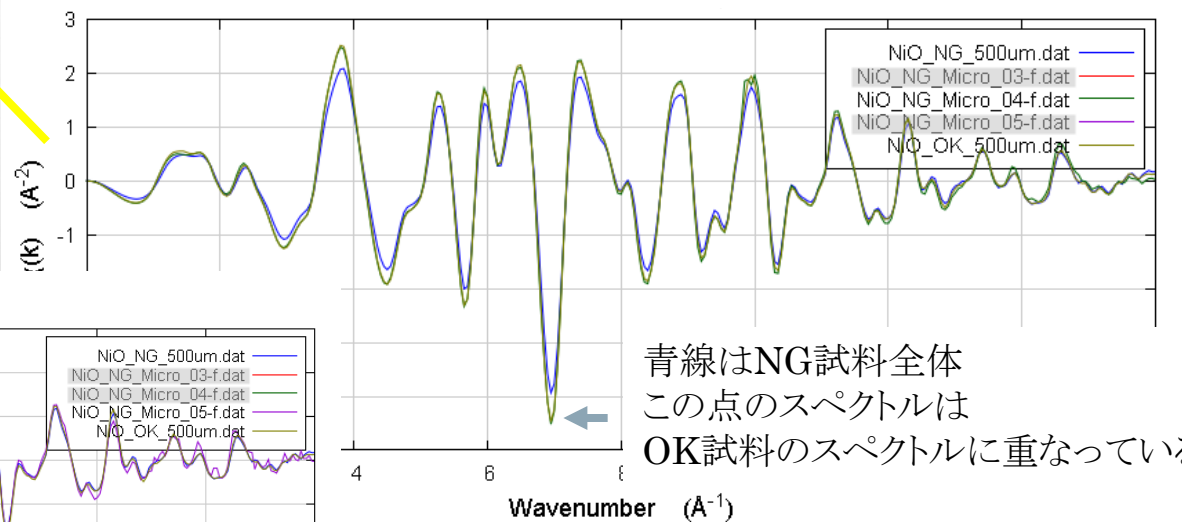
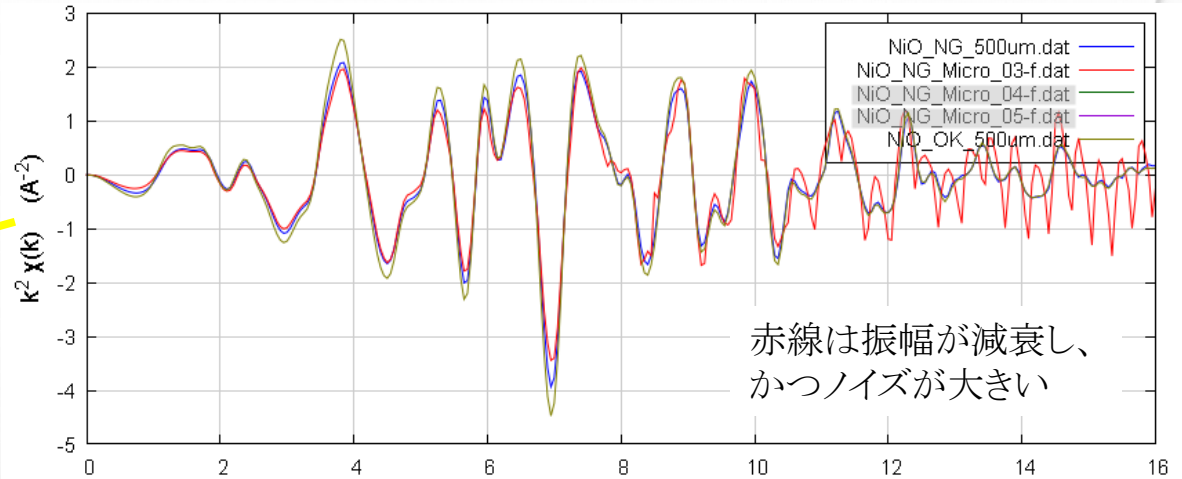
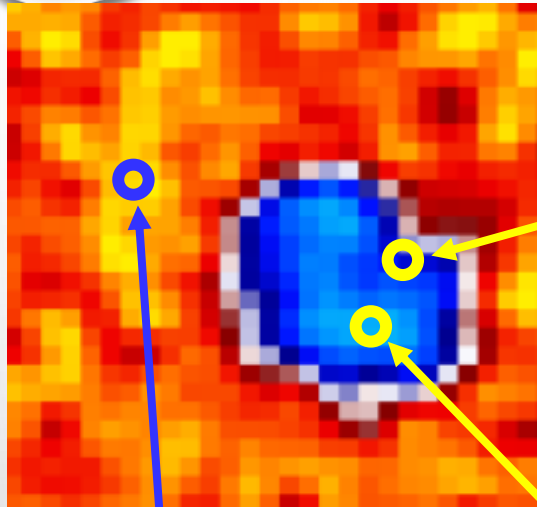
透過光強度の2次元マップ(1.6mm x 1.6mm) : ビームサイズ~20 $\mu$ m



- 二つの図は同じカラースケール
- 左は  $1.9 \sim 2.3 \times 10^6$  約20%の変動、  
右は  $0.3 \sim 4.3 \times 10^6$  10倍以上変動 (青の粒子が無ければ 30%程度)



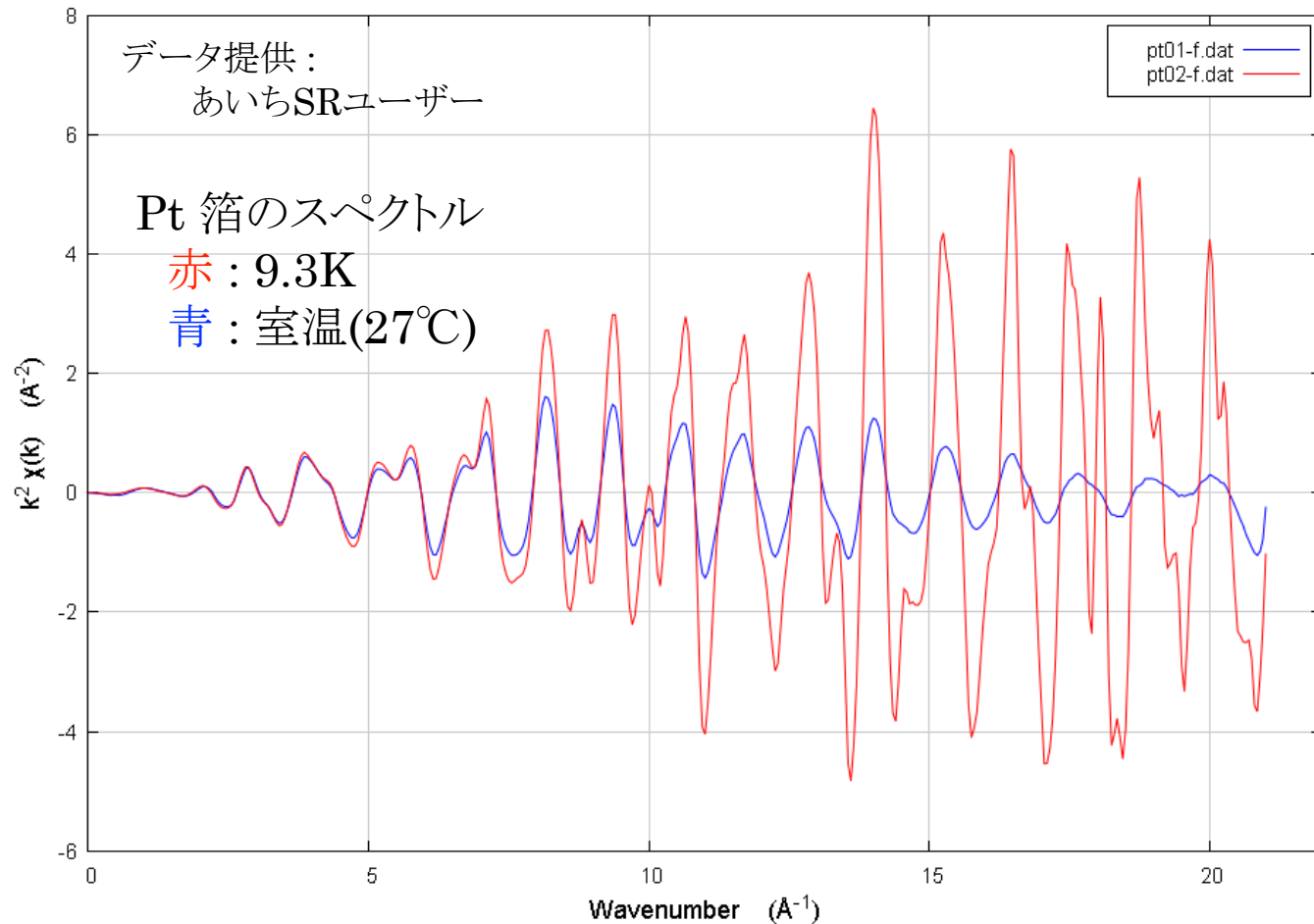
# 透過法のための試料準備



集光系の効果の一つは、光が動きにくくなること

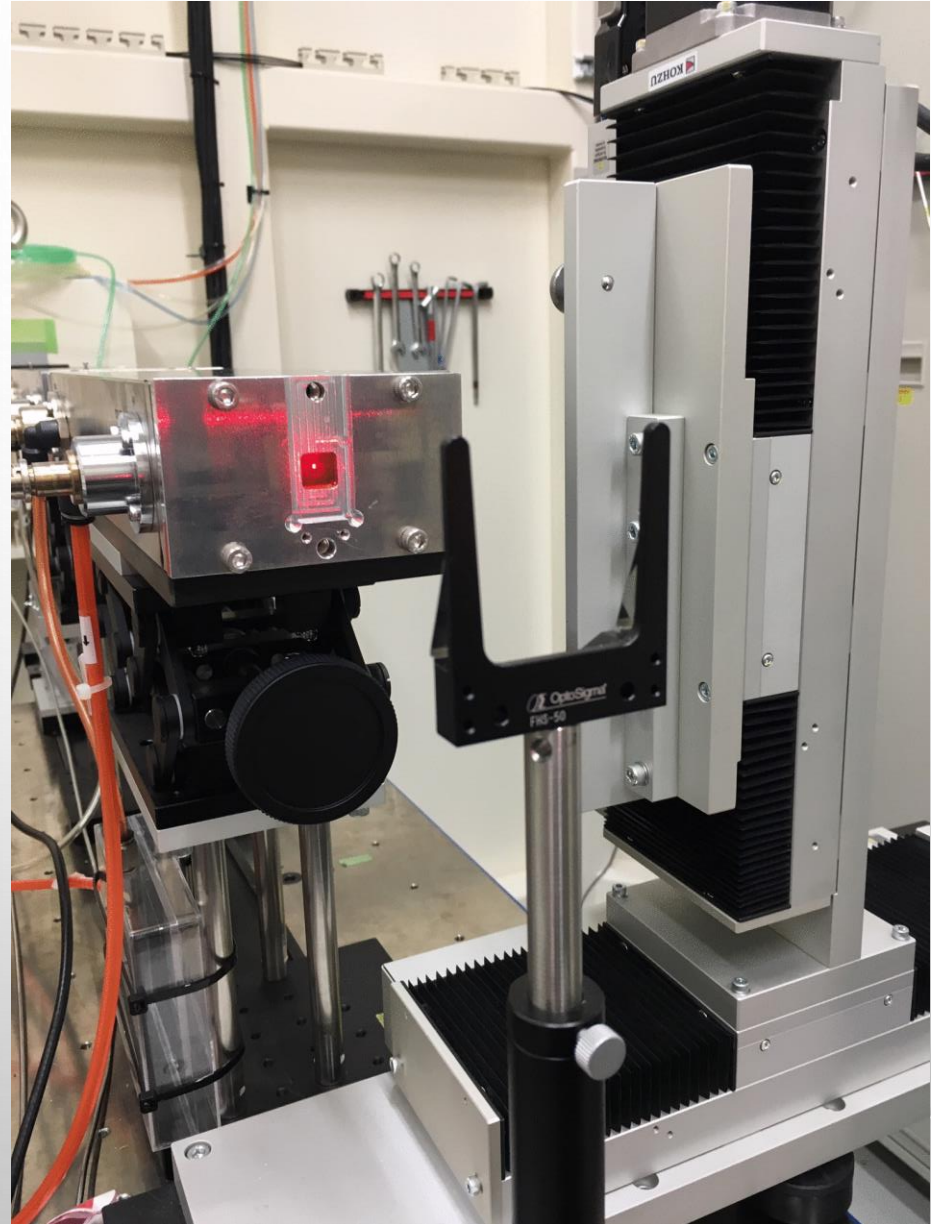
# 透過法のための試料準備？

- 試料温度を下げることはスペクトルの質を上げるのに有効。
- クライオスタットが利用できるビームラインは多いので是非検討を。



# 透過法の測定の手順

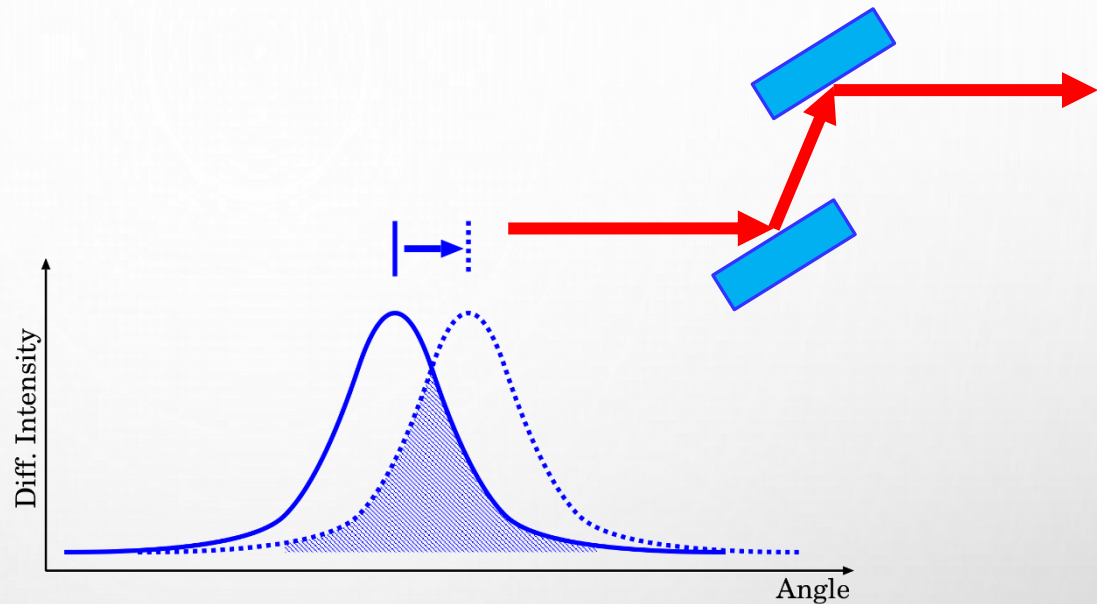
1. 試料設置
2. チューニング確認
3. ダーク確認
4. 計測器レンジ確認
5. 結果の判断



in-situ、特別な形態の試料等  
特別なことが無い限りとても簡単

# 透過法の測定の手順

1. 試料設置
2. チューニング確認
3. ダーク確認
4. 計測値の範囲確認
5. 結果の判断



- 通常、XAFS測定に使う分光器は、平行に配置した2枚の結晶でできている。この結晶の平行度を揃えることを「チューニング」と呼ぶ。(第一結晶で選択された光と同じ波長の光を第二結晶でも選択するようにする。)
- チューニングがずれていると、光をロスする
- (ピークの)エネルギーがずれる
- 回折角の幅 (1/1000deg 程度) 以下の非常に細かい調整が必要。  
結晶ホルダーを押すピエゾ(圧電)素子の電圧を変えることで無段階の微調整も可能。

# 透過法の測定の手順

1. 試料設置

2. チューニング確認

検出器の出力  $I_0^M, I_1^M$  に定数成分  $I_0^0, I_1^0$  が加わって、

3. **ダーク確認**

$$I_0^M = I_0 + I_0^0$$

$$I_1^M = I_1 + I_1^0$$

4. 計測値の範囲確認

になっていると、

5. 結果の判断

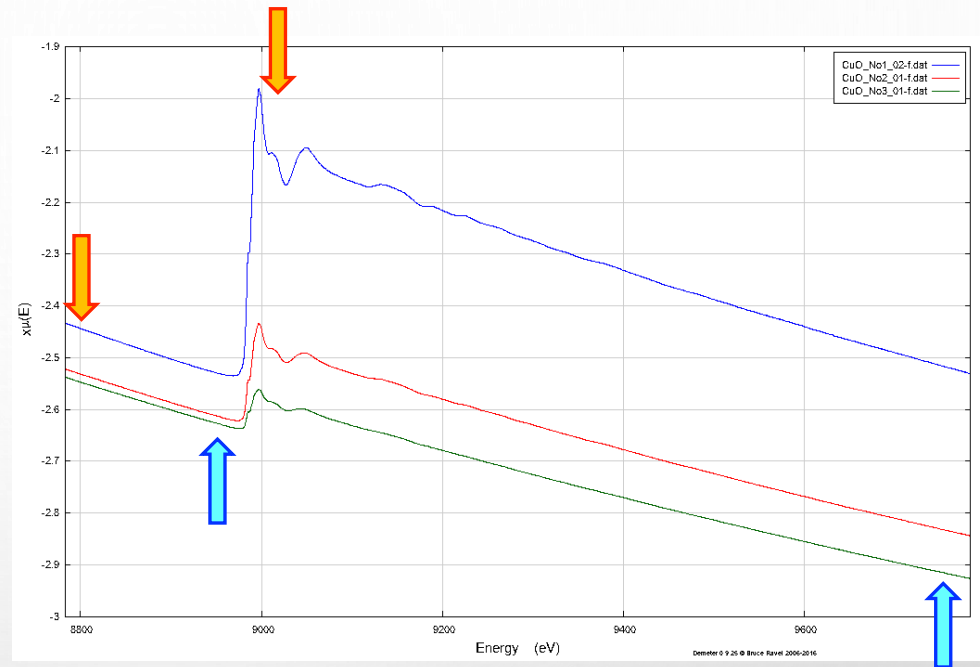
$$\log \frac{I_0^M}{I_1^M} = \log \frac{I_0 + I_0^0}{I_1 + I_1^0} \neq \log \frac{I_0}{I_1}$$

スペクトルが歪む。

- 実験前に計測器の暗時(光が入っていない時)の出力信号(ダーク)は必ず確認する。
- 計測器の種類やレンジを変えたときには改めて確認する。
- 多くの場合、測定システムに従って暗電流測定を行えば、自動的に補正された(暗電流分を差し引いた)データが得られるはず。

# 透過法の測定の手順

1. 試料設置
2. チューニング確認
3. ダーク確認
4. 計測値の範囲確認
5. 結果の判断



- 測定的全範囲で計測値ができるだけ「適切」な値になる様にアンプのゲイン、光の強度等を調節する
  1. 計測可能な最大値を超えてしまっては全くダメ (ゲインを下げましょう)
  2. 例えば、最大 10.0 の信号が出せる計測器の出力が、0.1 だったら、有効数字を 1桁失っている。(ゲインを上げましょう)
- 変化が大きくて注意が必要なのは  $I_1$ 
  1. 吸収端直後 or 最低エネルギーの点で信号最小(吸収最大)
  2. 吸収端直前 or 最高エネルギーの点で信号最大(吸収最小)

# 透過法の測定の手順

1. 試料設置
2. チューニング確認
3. ダーク確認
4. 計測値の範囲確認
5. 結果の判断

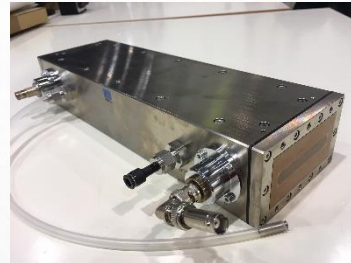
グリッチに着目すると  
少しプロっぽいかも

最初は迷わず色んな人に見てもらうのが良いと思います。

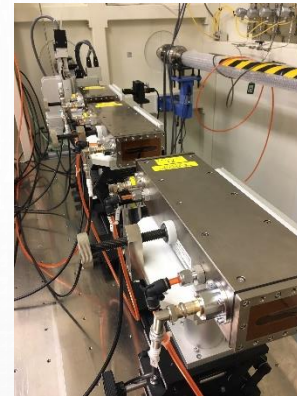
自分では大丈夫と想着いても何か問題があることもあるかも。

# 測定に使う道具

- シンクロトロン(光) :: また後程
- $I_0, I_1$  の計測  
イオンチャンバ



イオンチャンバ



イオンチャンバたち

- 蛍光の計測：広い立体角  
ライトル検出器、半導体検出器 SSD, SDD



Lytle Detector

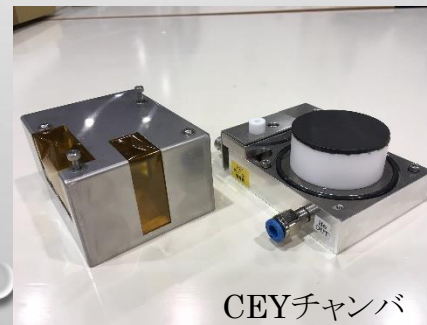


Single SDD



Multi SSD

- 光電子の計測：  
転換電子収量測定器

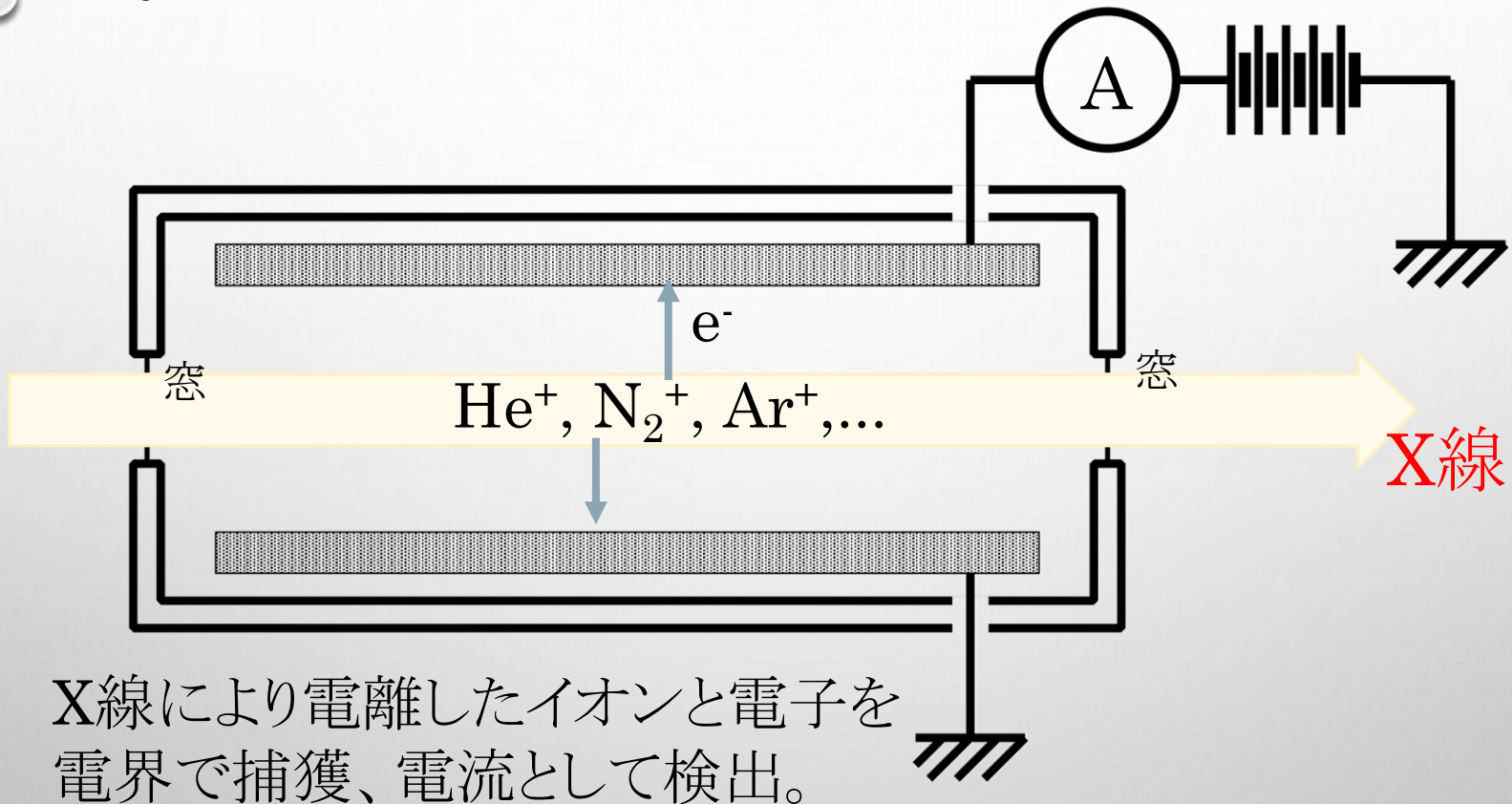


CEYチャンバ



# 測定に使う道具

- $I_0, I_1$  の計測：イオンチャンバ



X線により電離したイオンと電子を電界で捕獲、電流として検出。

単純で信頼性が高く、質の良い信号を出力してくれるが、「光の一部を消費する」検出器なので、充填ガスの種類(混合比)は適切に選ぶ必要がある。

# 測定に使う道具

- $I_0, I_1$  の計測：イオンチャンバ

BLの設定を信じて良い

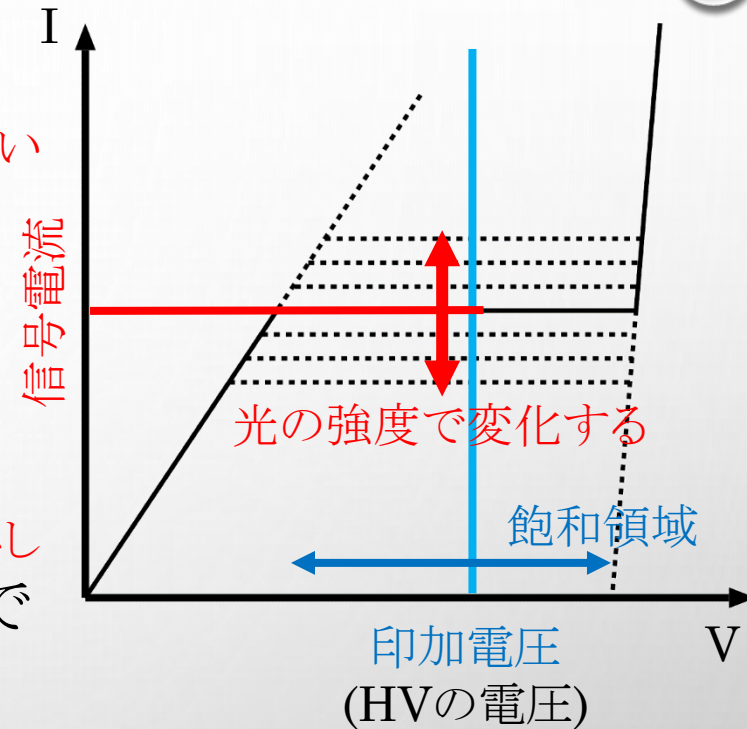
## 1. 飽和領域で使う(数10V～数kV)

- 多少電圧が変動しても OK
- ガス種、長さが同じなら見比べられる数字になる

自分で責任を持って選ぶべし

## 2. ガス種(混合比)は測定エネルギーで(吸収端によって)最適設定が違う

- $I_0$  : 10%程度を吸収するように  
大きいと試料に届く光が減る、小さいとS/Nが悪くなる
- $I_1$  : 90%程度を吸収するように  
大きすぎると窓際のみ電離され電極で電荷を捕集できない  
小さいと S/N が悪くなる



PF野村先生のハンドブックが参考になります。

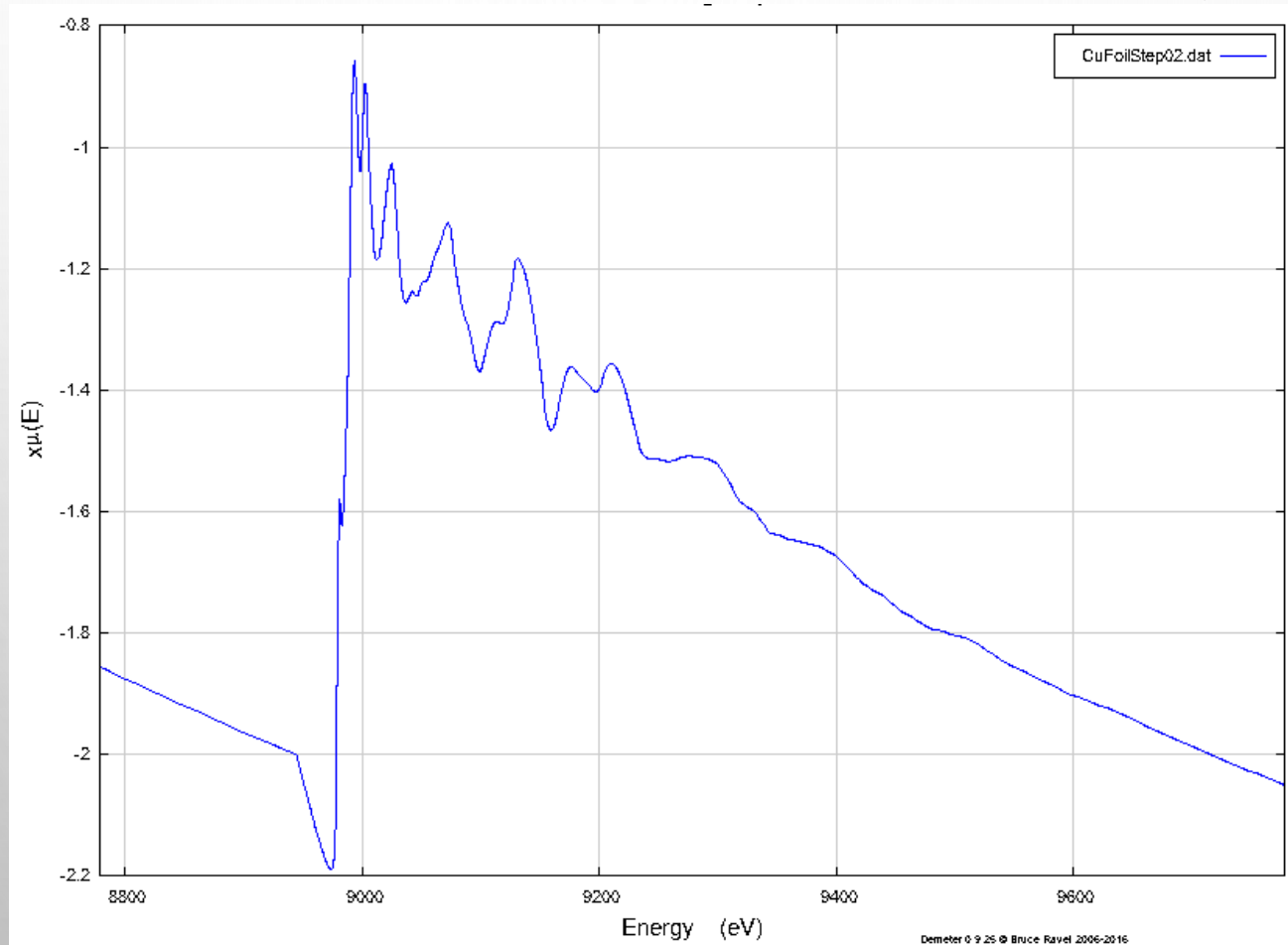
# 測定に使う道具

- $I_0, I_1$  の計測：イオンチャンバ
3. 取り扱いは丁寧に(特に窓)。変動に注意  
XAFS測定に関連する事柄は、大体 1/1000 ぐらいの精度の確保を目指す
- 30cmのイオンチャンバなら、長さが 0.3mm 変動しても問題
- 窓を触らない。傷つけたり、変形させるのは論外！
  - ガスの圧力、流量変動をなるべく避ける  
ガス種切り替え時は避けられない  
十分落ち着いてから(パージ等終了後数分?)測定する

# 測定に使う道具

- $I_0$ ,  $I_1$  の計測：イオンチャンバ

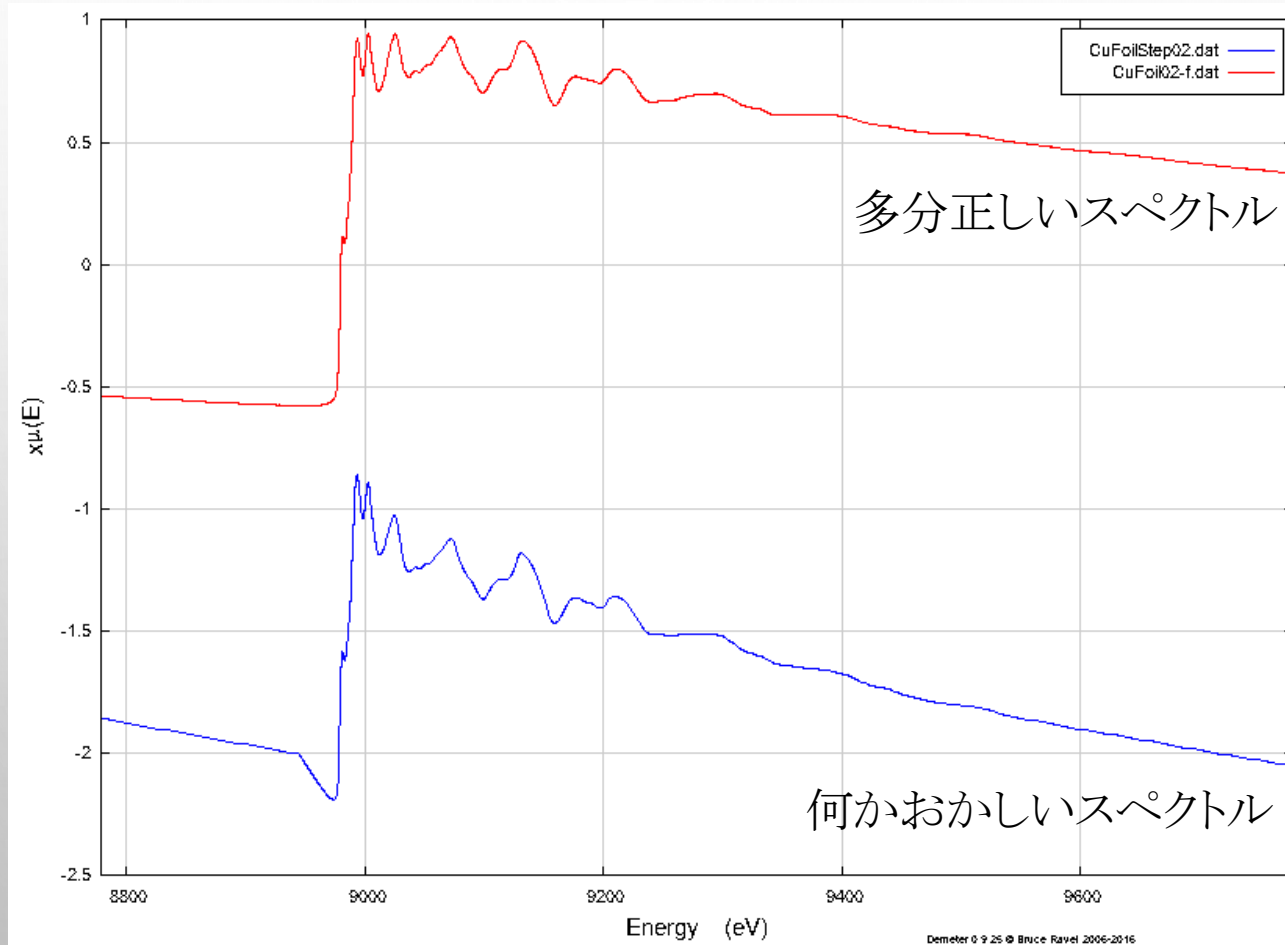
何が起こったでしょう？



# 測定に使う道具

- $I_0, I_1$  の計測：イオンチャンバ

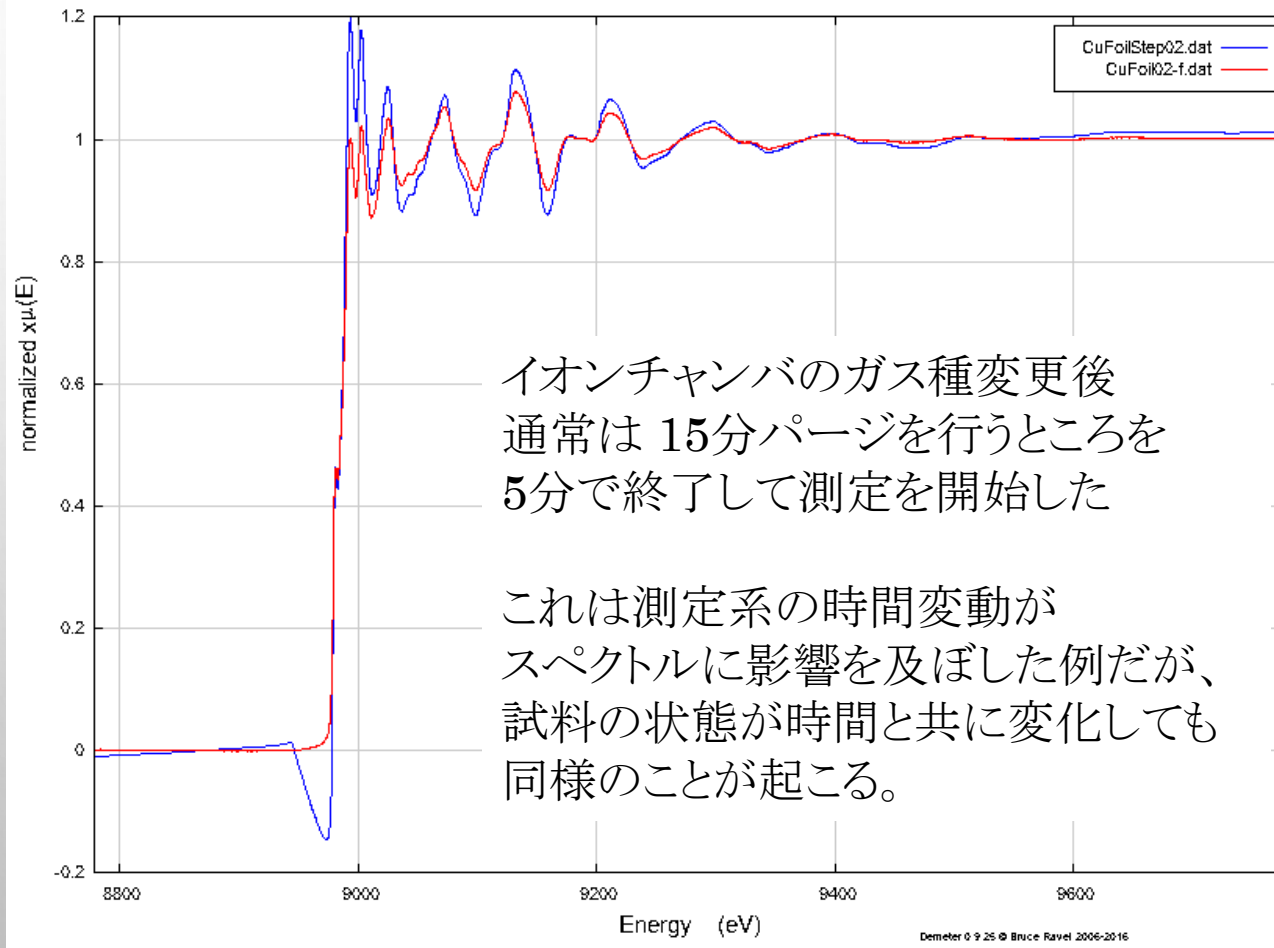
何が起こったでしょう？



# 測定に使う道具

- $I_0, I_1$  の計測：イオンチャンバ

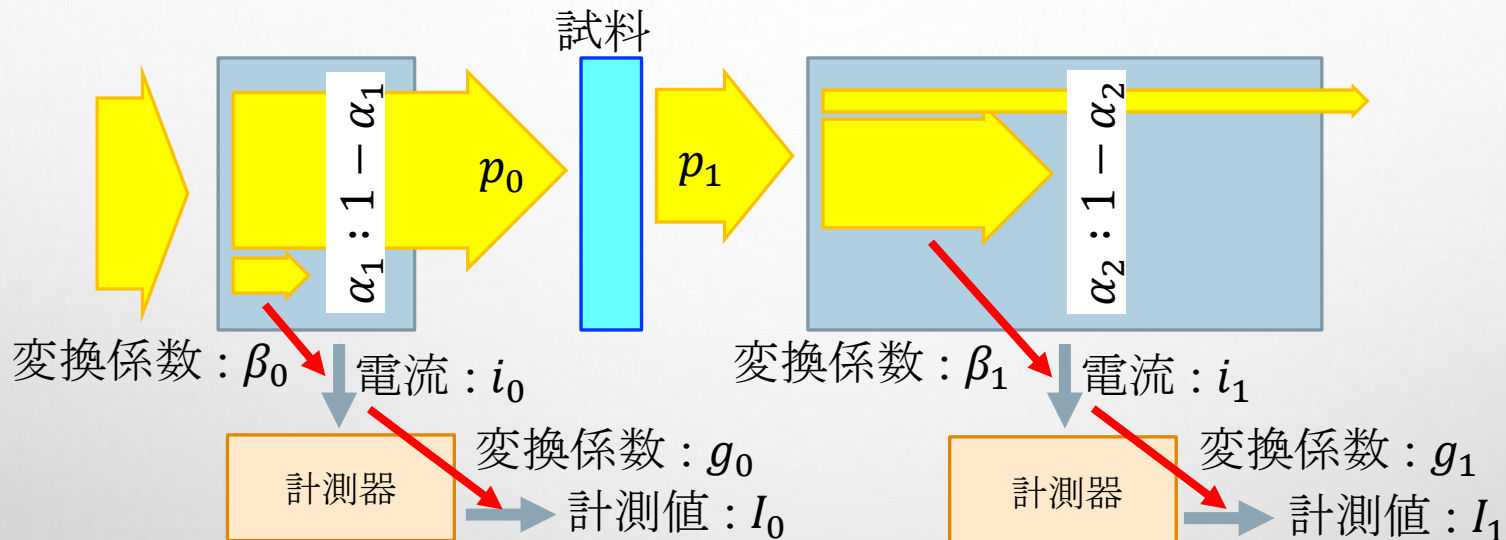
何が起こったでしょう？



# 測定に使う道具

4. (当たり前のことだが)

計測値は試料前後の光の強度(光子数)そのものではない。



本当に  $\mu t$  と等しいのは  $\log \frac{p_0}{p_1}$

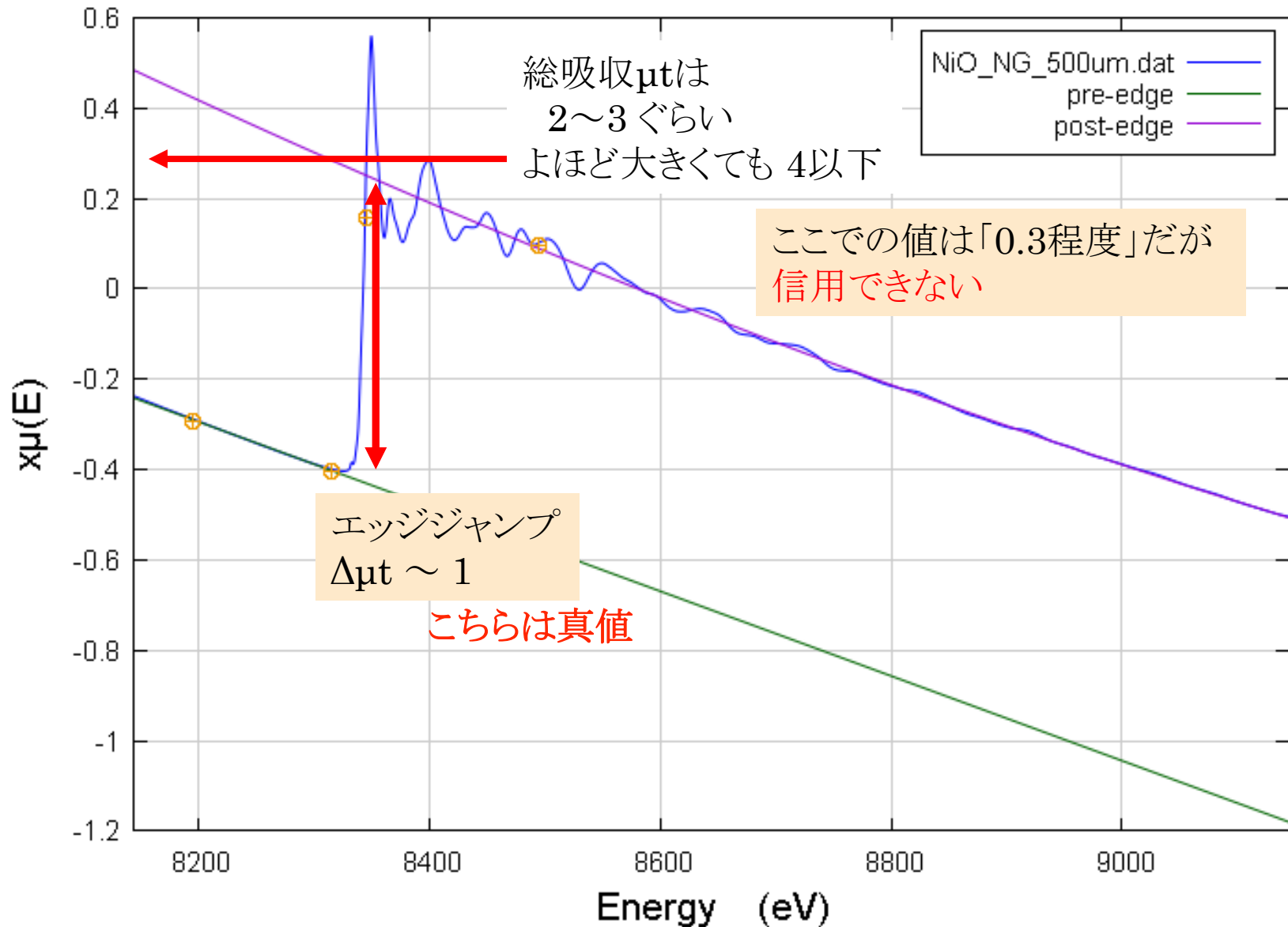
$$\log \frac{I_0}{I_1} = \log \frac{g_0 i_0}{g_1 i_1} = \log \frac{g_0 \beta_0 \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} p_0}{g_1 \beta_1 \alpha_2 p_1} = \log \frac{p_0}{p_1} + \log \frac{g_0 \beta_0 \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}}{g_1 \beta_1 \alpha_2} = \mu t + \text{定数}$$

ゲインを  
10倍変えると  
2.3... 変化する

少しでもエネルギー  
依存あるけど...

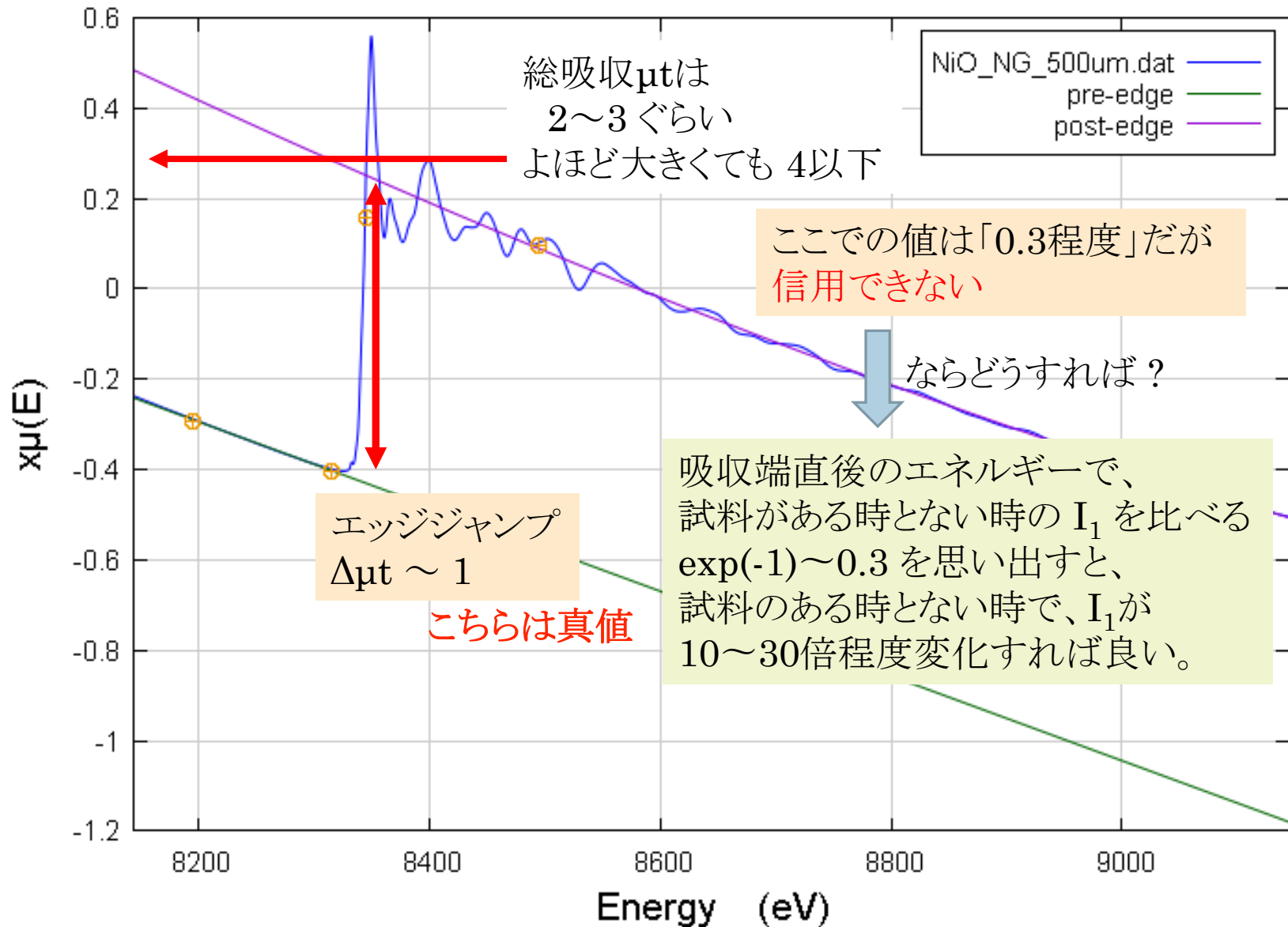
エッジジャンプ ( $\Delta \mu t$ ) は、差し引きで「定数」が消えるので真値。

# 測定に使う道具





# 測定に使う道具

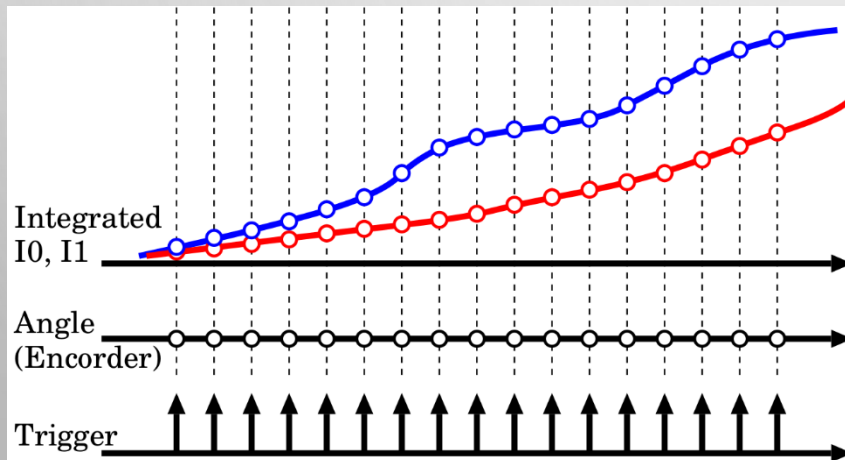


# 測定モード

- ステップスキャン  
旧来の測定はステップスキャン。  
「分光器移動」「停止」「計測」の繰り返し
- クイックスキャン  
分光器を測定エネルギー範囲の始点から終点まで止めずに動かす  
その間計測も連続的/反復的に行う。

例えば

1. 分光器を測定エネルギー範囲の始点から終点まで止めずに動かす
2. 同時に、 $I_0$ ,  $I_1$  の値を積分し続ける
3. 適当な時間間隔でトリガパルスが発生し、  
「分光器の角度(エンコーダによる計測値)」、「 $I_0$ ,  $I_1$ の積分値 or 積分の差分値」を記録



$I_0$ ,  $I_1$  の計測を止めないので、分光器が回っている時間が全て計測の為に使える

# 測定モード

	ステップスキャン	クイックスキャン
効率	「計測」に使われない時間がある。 「計測」時間が短いほど効率が悪い	無駄な時間がほぼない。その分、ステップより短時間の測定でもデータの質が変わらないので効率がよい
測定時間	最短でも1点1秒程度 (全体で10分程度以上)	試料の状態さえ良ければ、全体を数秒～数分で測定することも可
測定点数	吸収端前は疎に、吸収端近傍は点数を密にとり、高エネルギー側はまた疎に、等変えることで全体を数100点程度にできる	最も密にデータをとりたい吸収端近傍に併せて、全体が決まる。測定点数が数1000点になるのも普通
選択	慣れてる、従来のデータと見比べたい、解析ソフトがクイックのデータに対応しない、クイックはなんか信用できない等何かの理由がある場合。	(XAFS測定を、一連の実験を)新しく始める場合、クイックを選ばない理由はありません。特に、短時間に多数の試料を測定したい場合にはお勧め。 in-situ 測定等、試料の状態変化を追いたい場合にはほぼ必須

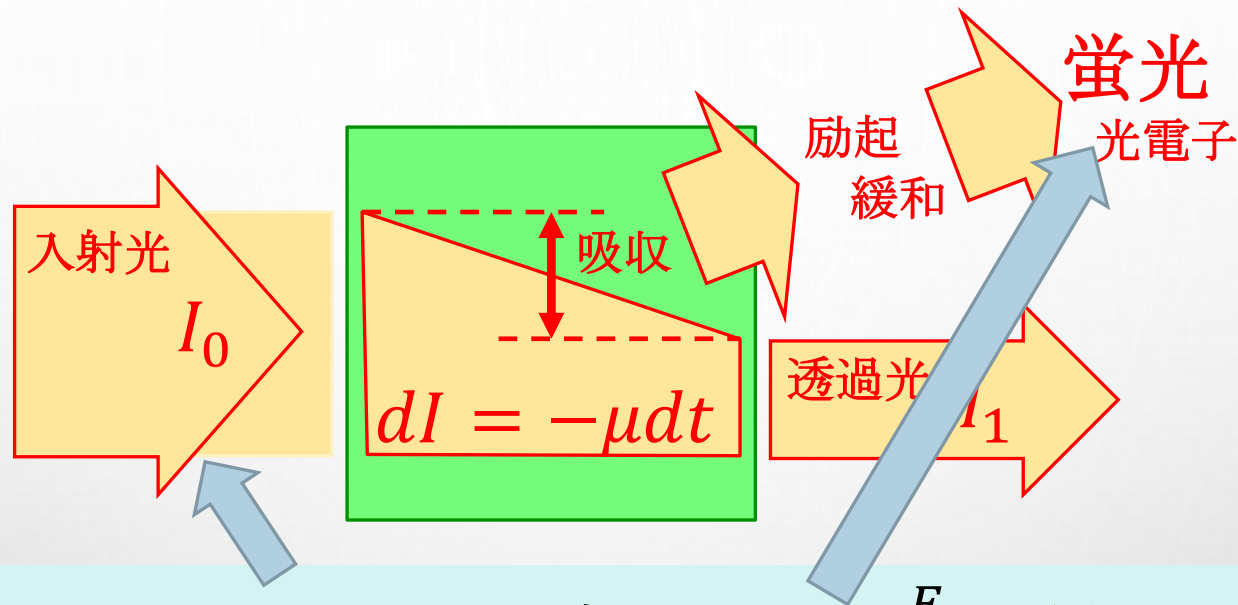
蛍光法ではクイックに対応しておらずステップ一択になることも。ただし、蛍光でクイックは、可能な場合でもデータの質の問題でお勧めできない。

少なくとも、測定条件の確認にはクイックがお勧め



# 荧光法

# 蛍光法の測定



この二つの量を測定し  $\mu = \alpha \frac{F}{I_0}$  を得る。

- log ではない。
- この式は近似式  
近似が成立する試料でないと蛍光法で測れない
- 右辺に厚さ(t)が入る時と入らない時がある。

今回、このあたりには深入りしない(そういうものということにする)。

詳しくは、教科書等を参照して下さい。

<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1> の「講演資料」->「蛍光XAFS測定」も

# 蛍光法のための試料準備

- 蛍光法では試料の準備はわりと適当で OK  
むしろ、そもそも蛍光法で測って良い試料かどうかの方が大事
1. 透過の測定と異なり、密度ムラ、厚さムラ等はスペクトルの歪みの原因にならない。
    - 袋に入れた粉末
    - あるがままの試料(陶片、金属片、土壌、付着物...)  
でも構わない
  2. 密度ムラ、厚さムラがあると光と試料の位置関係が動いた時にスペクトルが汚くなるのは同じ。  
より良いスペクトルを得て、  
➡ 精度の高い解析(特にEXAFS)を行いたいなら気にするべし。

# 蛍光法のための試料準備

- 蛍光法では試料の準備はわりと適当で OK  
むしろ、そもそも蛍光法で測って良い試料かどうかの方が大事

$$\mu = \alpha \frac{F}{I_0} \text{ と近似できる条件}$$

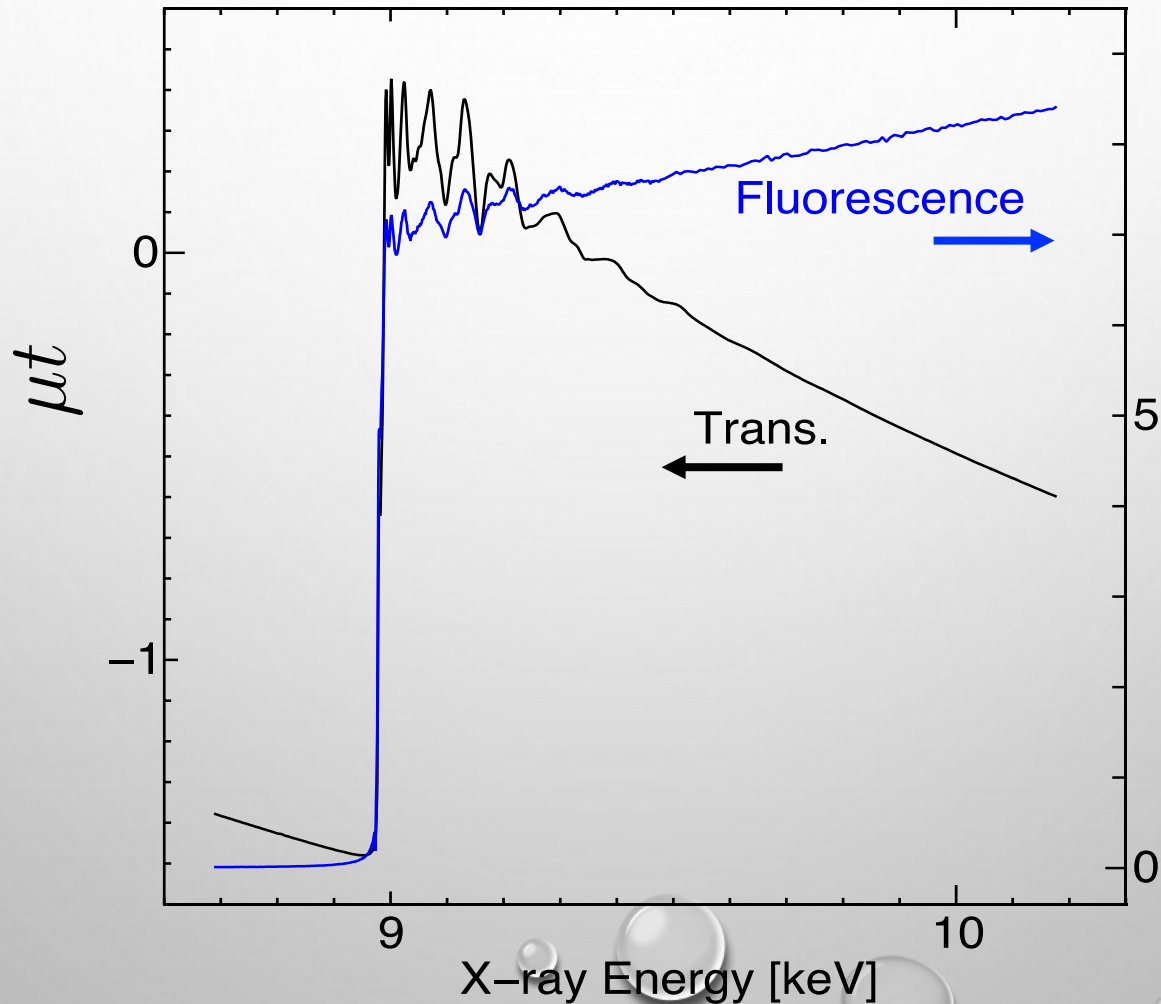
- 1) 十分希薄で厚い : 0.1% 程度以下が望ましい
  - 2) 濃くて十分薄い : 0.1 $\mu\text{m}$  程度以下が望ましい
- この条件を満たさないと、スペクトルが歪む。
  - 振幅が小さくなるので、配位数が小さく見積もられてしまう。
  - 濃度が数 % 程度の試料をやむなく蛍光で測ることはあるが、配位数が小さめに出るだろうことは理解しておく。
  - 吸収端のシフトを議論するにはあまり問題にならない。
  - ホワイトラインの強度を議論するなら、同じ問題(小さめになる)があることを理解しておく。



# 蛍光法のための試料準備

- そもそも蛍光法で測って良い試料かどうかが大重要

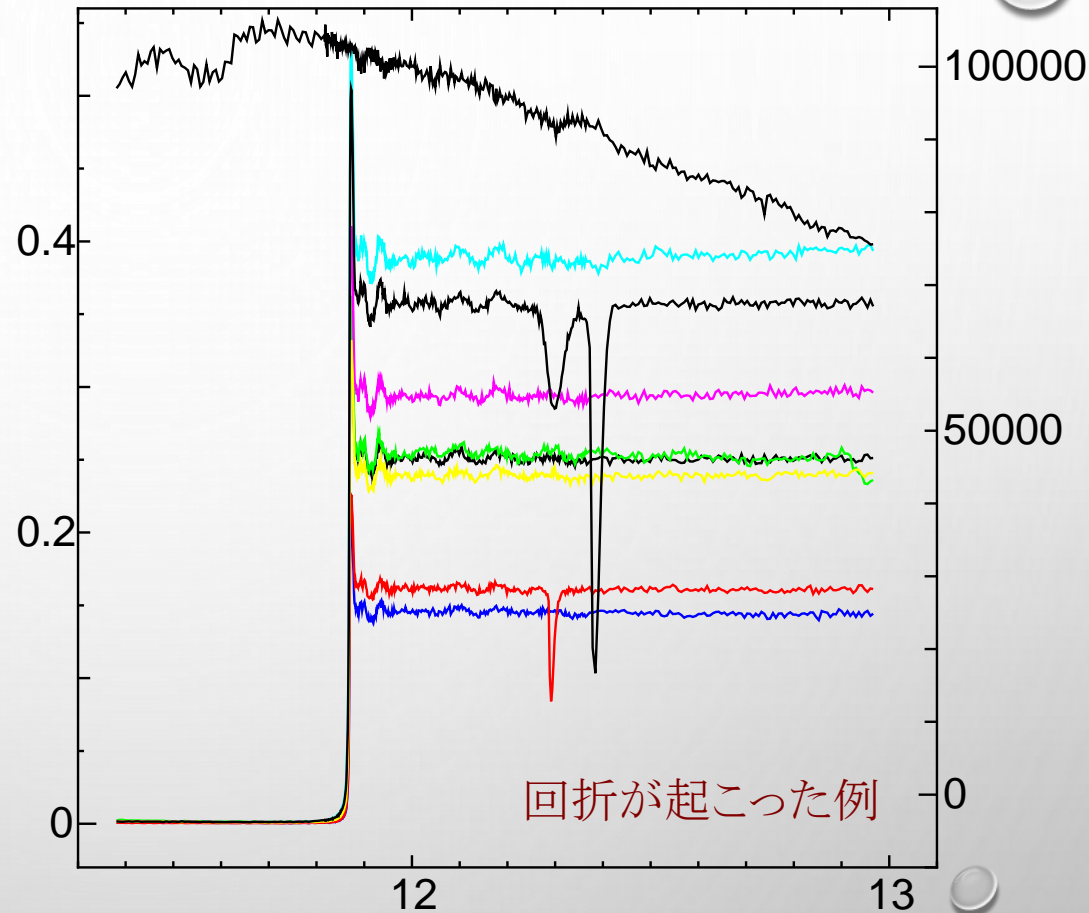
## エネルギー較正用のCuフoil



# 蛍光法の測定の手順

1. 試料設置
2. チューニング確認
3. ダーク確認
4. 計測値の範囲確認
5. 結果の判断

- 通常、試料をどう設置するかによりあまり頓着しなくよい。
- 検出器位置は少し気を遣う(後述)
- 結晶性の試料で回折が出てしまったら置き方を変えてみる



こんな症状が出たら回折かも

- I0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
- 試料を連続回転させる

# 蛍光法の測定の手順

## 1. 試料設置

## 2. チューニング確認

## 3. ダーク確認

## 4. 計測値の範囲確認

## 5. 結果の判断

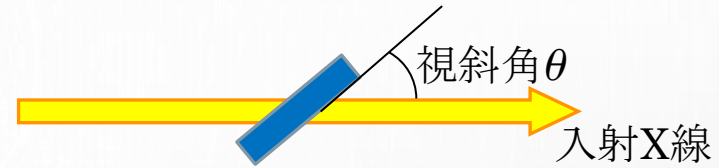
- 「希薄で厚い」なら試料をどう設置しても蛍光強度はほとんど変わらない。
- 「濃くて薄膜」なら、角度は小さい方がいい。  
(但し、光が漏れない範囲で)

$$M = (\mu_E + \mu_F)t$$

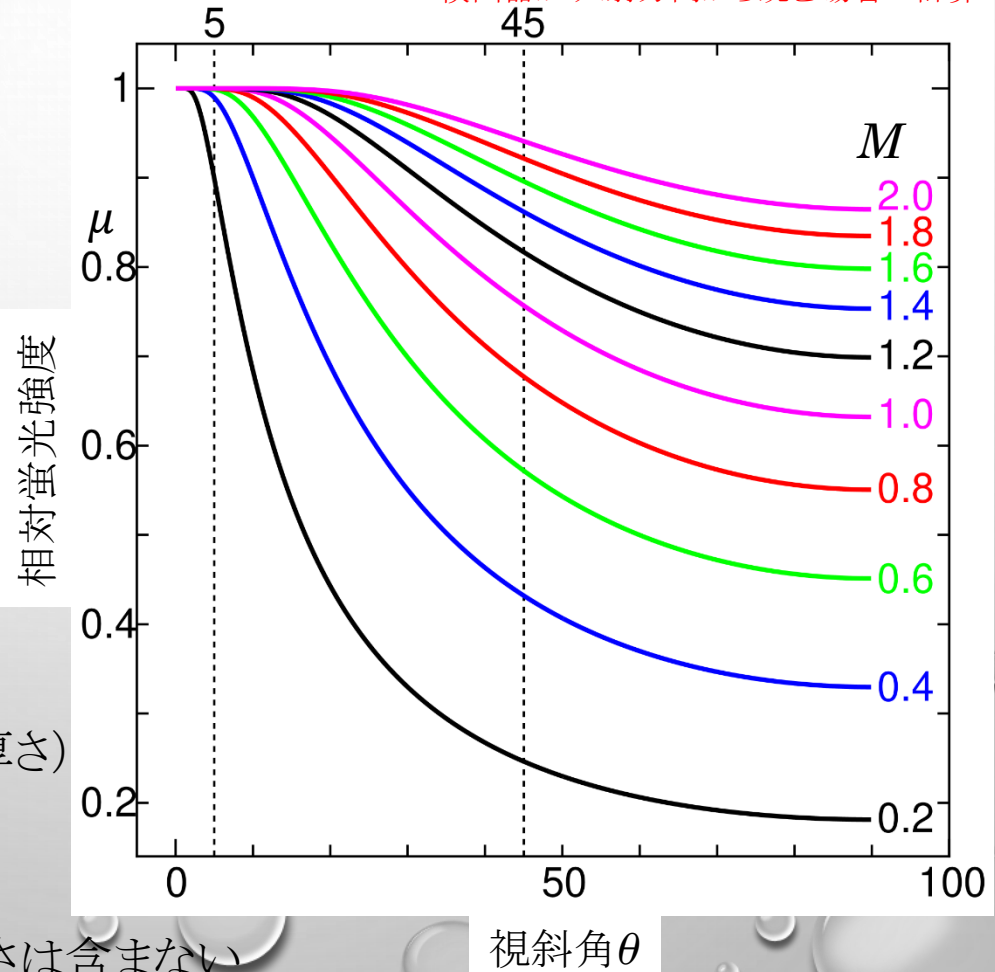
$t$  : 試料厚さ(対象元素を含む層の厚さ)

$\mu_E$  : 入射X線の総吸収

$\mu_F$  : 蛍光X線の総吸収



検出器が 入射方向から睨む場合の計算



基板上的の薄膜等の場合、基板の厚さは含まない

# 蛍光法の測定の手順

一般には

配布資料は間違い!!

$$F = \alpha I_0 \frac{\mu_E^T}{M_0} \left\{ 1 - \exp -M_0 \frac{t}{\sin \theta} \right\}$$

$$M_0 = \mu_E + \frac{\sin \theta}{\sin(\theta + \varphi)} \mu_F$$

$$M = M_0 t$$

「検出器が入射方向から睨む」場合は $M_0$ に角度依存性が無くなるので、「試料によって決まる最大蛍光強度」

$$\alpha I_0 \frac{\mu_E^T}{M_0}$$

に角度依存性が無くなるので、右図

$$1 - \exp -M_0 \frac{t}{\sin \theta}$$

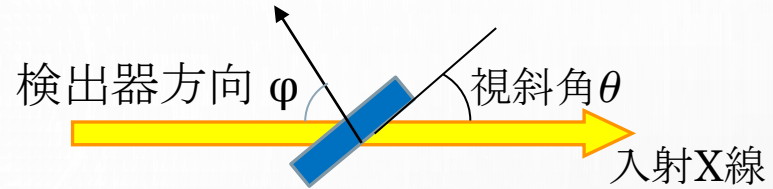
だけで蛍光強度の大小が議論できる。

検出器が90度方向なら、

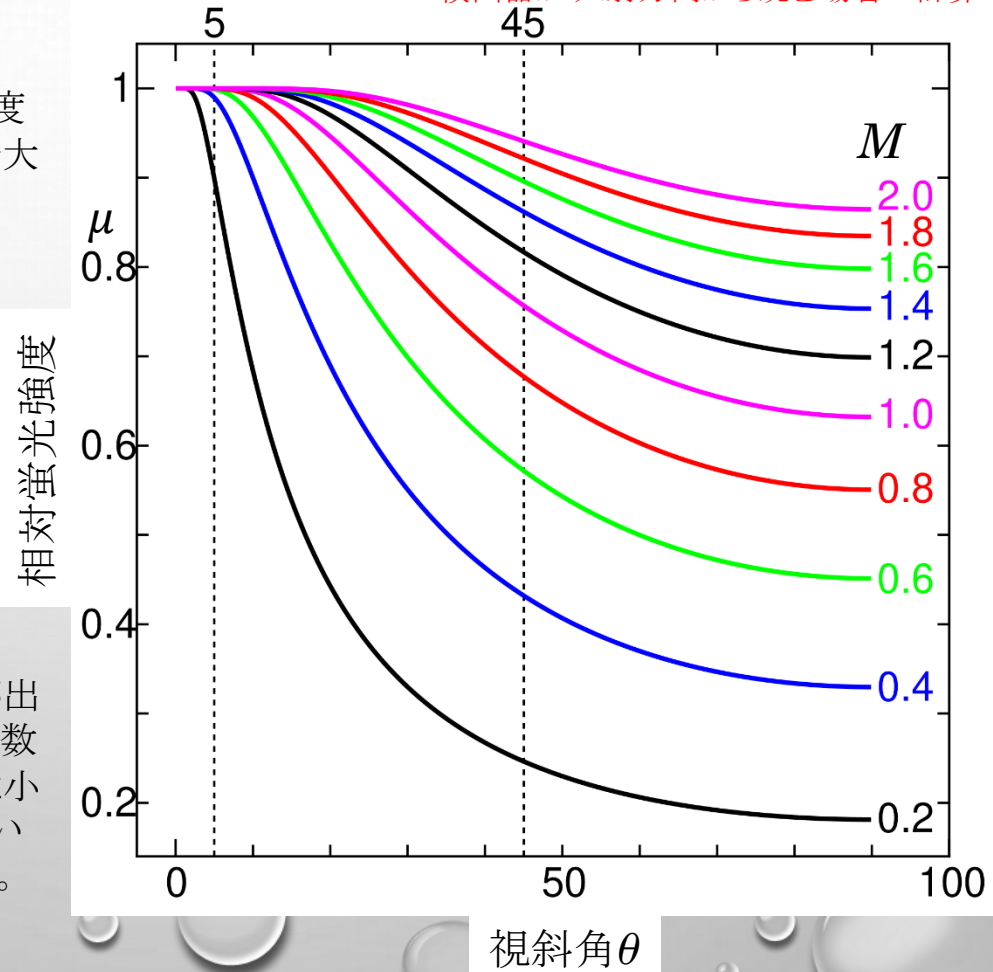
$$M_0 = \mu_E + \tan \theta \mu_F$$

になり、視射角が90度に近いとき顕著な効果が出る(expの中が大きくなる効果はほとんどなく、係数の分母が大きくなる効果が効いて、蛍光強度は小さくなる)が、普通はそんな角度にもっていかないので大体の感覚は右図で間違っていないはず。

他に、飽和強度が多少大きくなる効果もある。



検出器が入射方向から睨む場合の計算

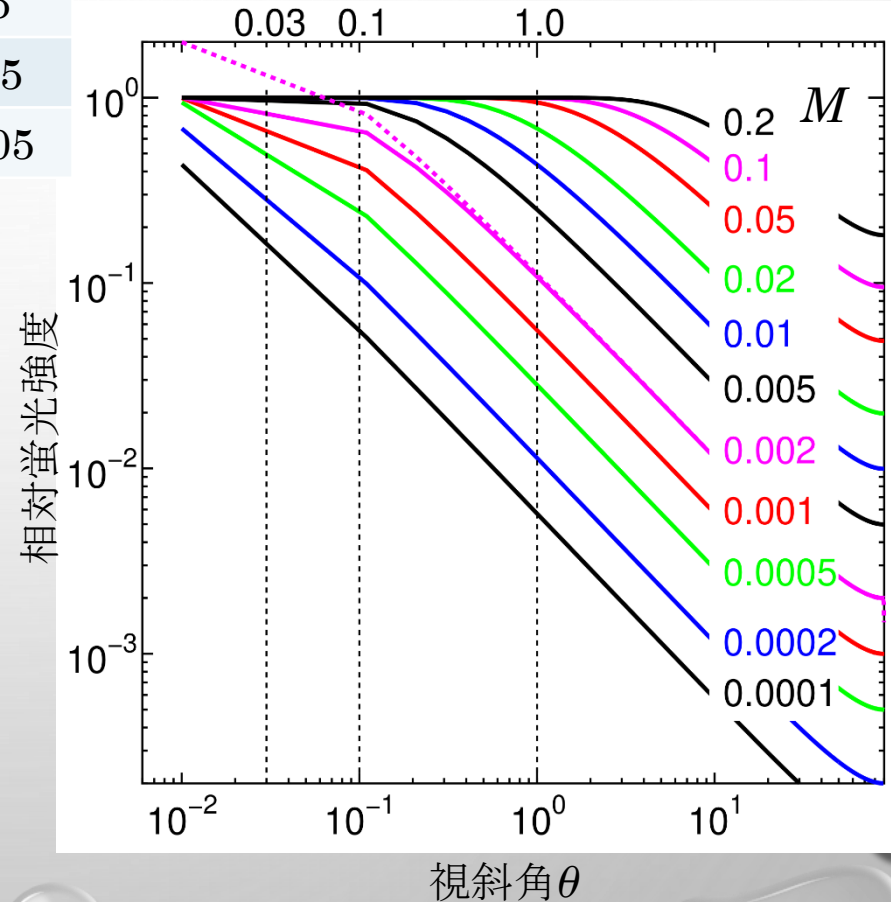
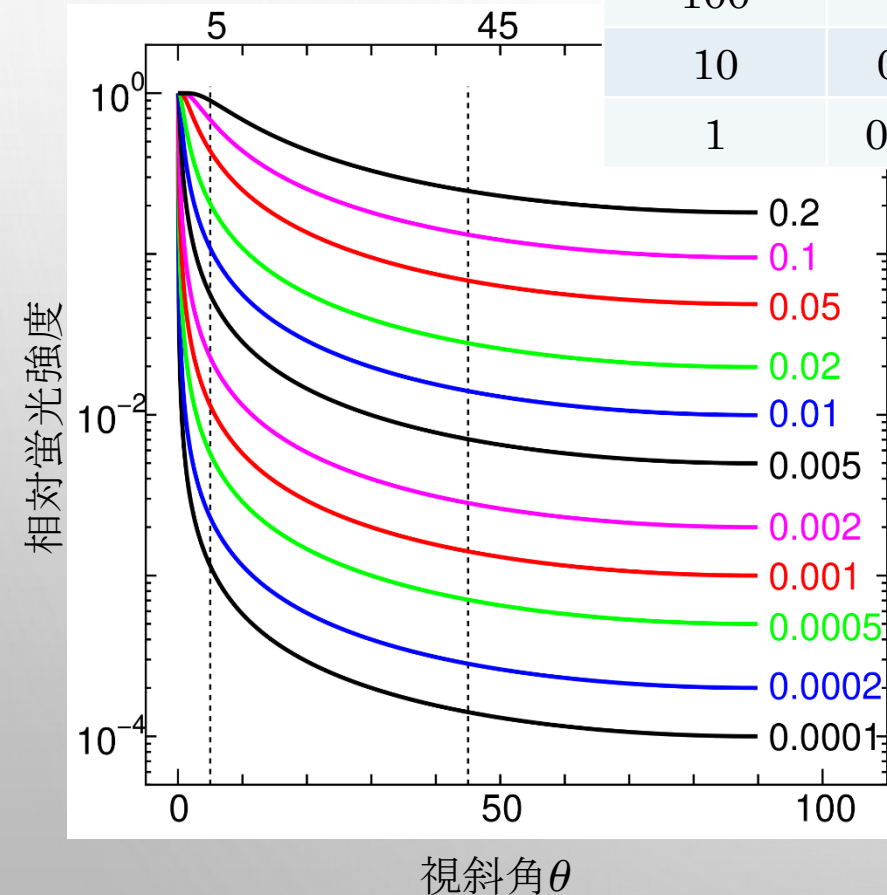
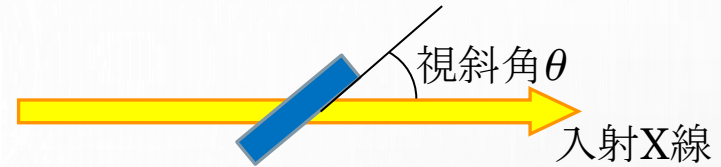


# 蛍光法の測定の手順

## 1. 試料設置

Cu箔

厚さ[nm]	M
1000	0.5
100	0.05
10	0.005
1	0.0005

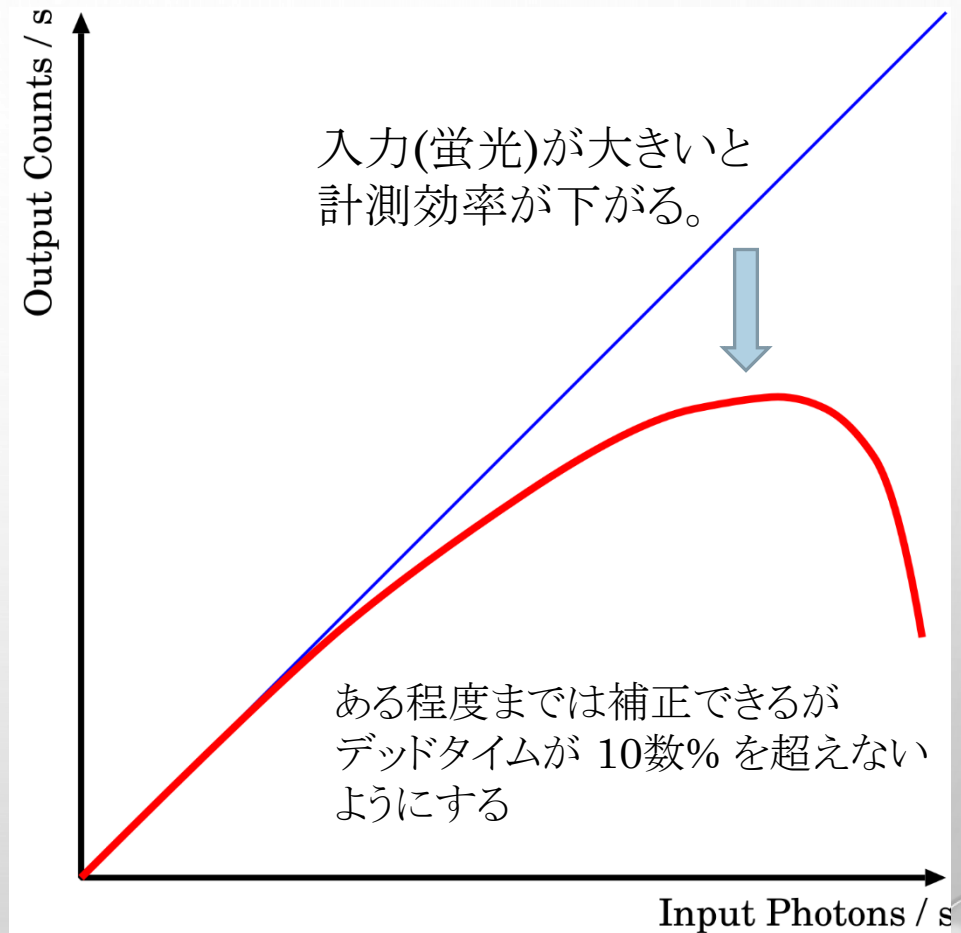


M=0.002 のピンクの点線は、  
検出器が90度方向にある場合の計算

# 蛍光法の測定の手順

1. 試料設置
2. チューニング確認
3. ダーク確認
4. 計測値の範囲確認
5. 結果の判断

- 検出器で測定可能な強度を超えない、信号が小さくなりすぎないようにする、等の注意点は透過法と同じ。
- 後述する SSD/SDD等の光子カウント型の検出器を使う場合には数え落とし(デッドタイム：不感時間)にも注意を払う。

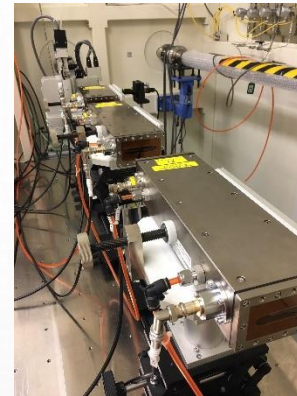


# 測定に使う道具

- シンクロトロン(光) :: また後程
- $I_0, I_1$  の計測  
イオンチャンバ

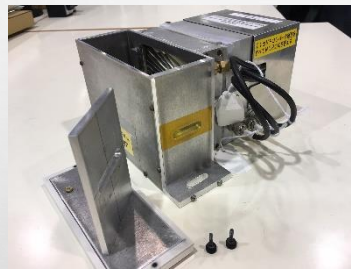


イオンチャンバ



イオンチャンバたち

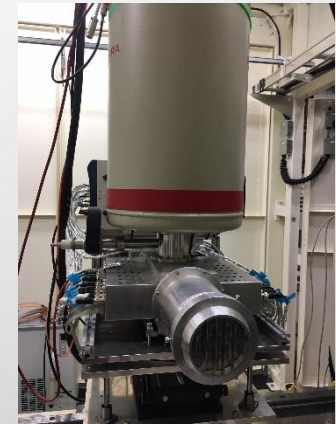
- 蛍光の計測 : 広い立体角  
ライトル検出器、半導体検出器 SSD, SDD



Lytle Detector

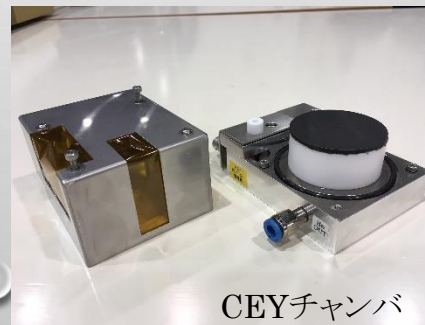


Single SDD



Multi SSD

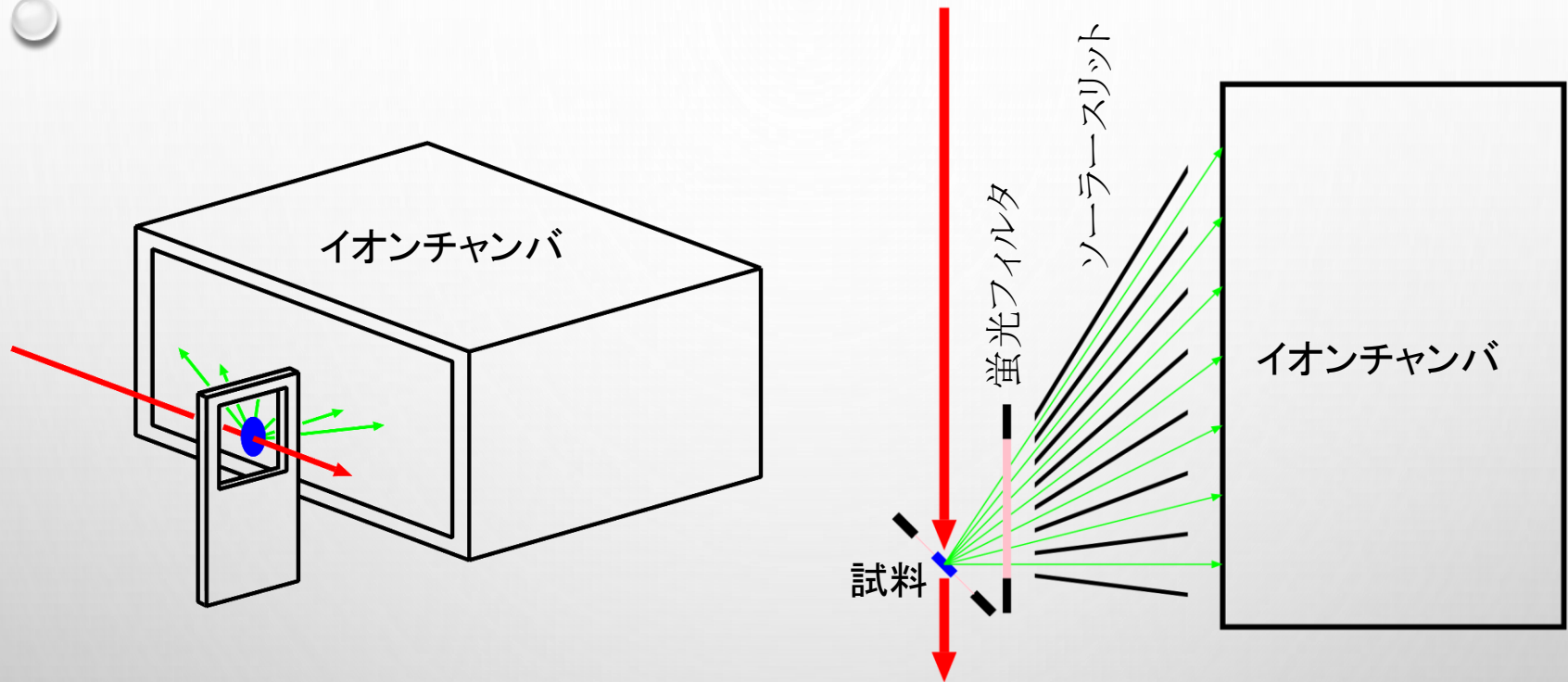
- 光電子の計測 :  
転換電子収量測定器



CEYチャンバ

# 蛍光測定に使う道具

- 蛍光の計測：ライトル検出器

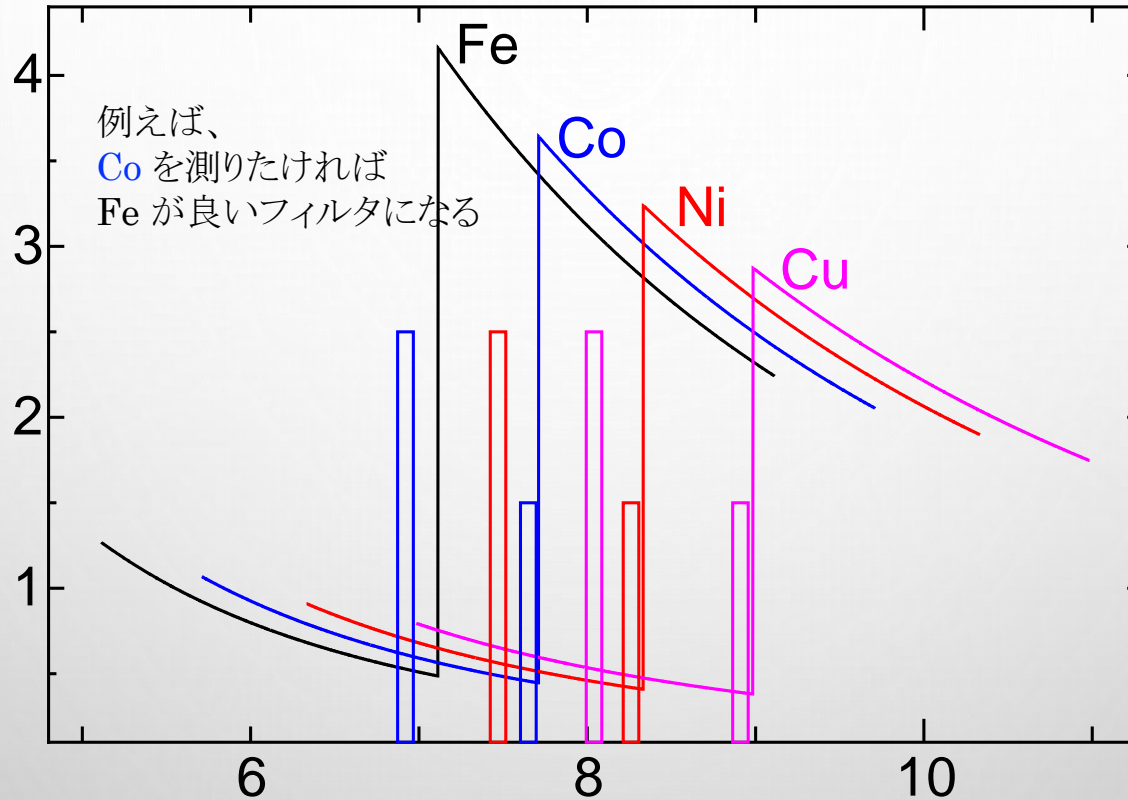


- 本質的には大受光面積のイオンチャンバ(光子カウントではない = 飽和しない)
- エネルギー分解能が無い、という欠点を補うため  
蛍光フィルタとソーラースリットの組み合わせである程度のエネルギー選択性



# 蛍光測定に使う道具

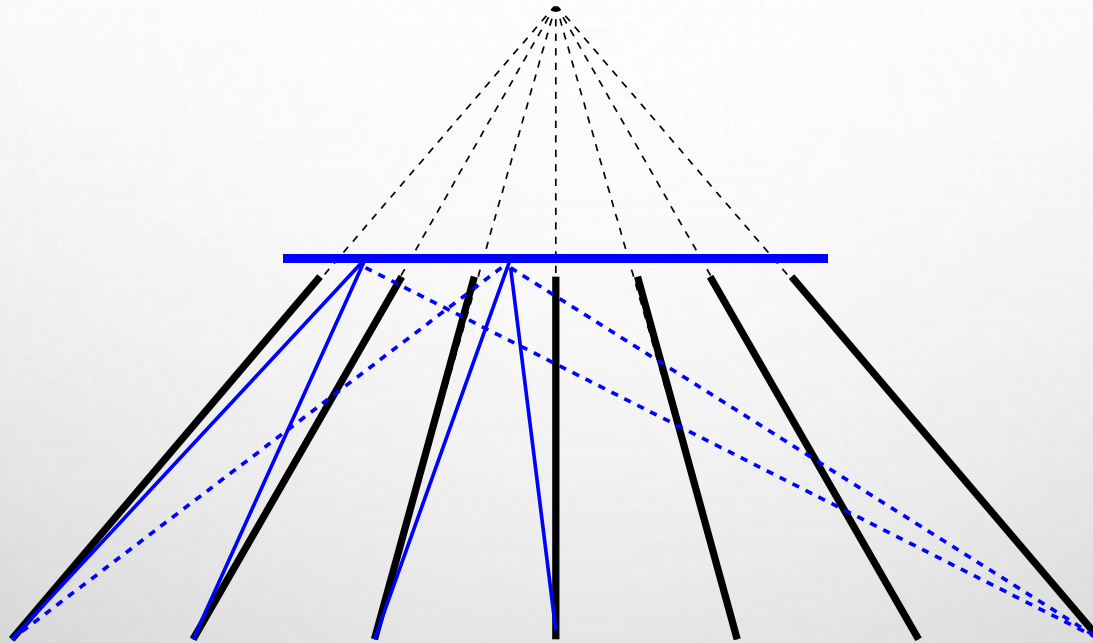
## 蛍光フィルター(Z-1フィルター)



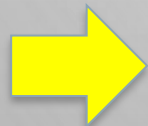
多くの場合、測定対象の元素(Z)よりひとつ原子番号の小さい元素(Z-1)は、測定対象の元素の蛍光X線の直後に吸収端を持つ。  
高エネルギーカットフィルター/バンドパスフィルター

# 蛍光測定に使う道具

ソーラスリットと蛍光フィルターの組み合わせ



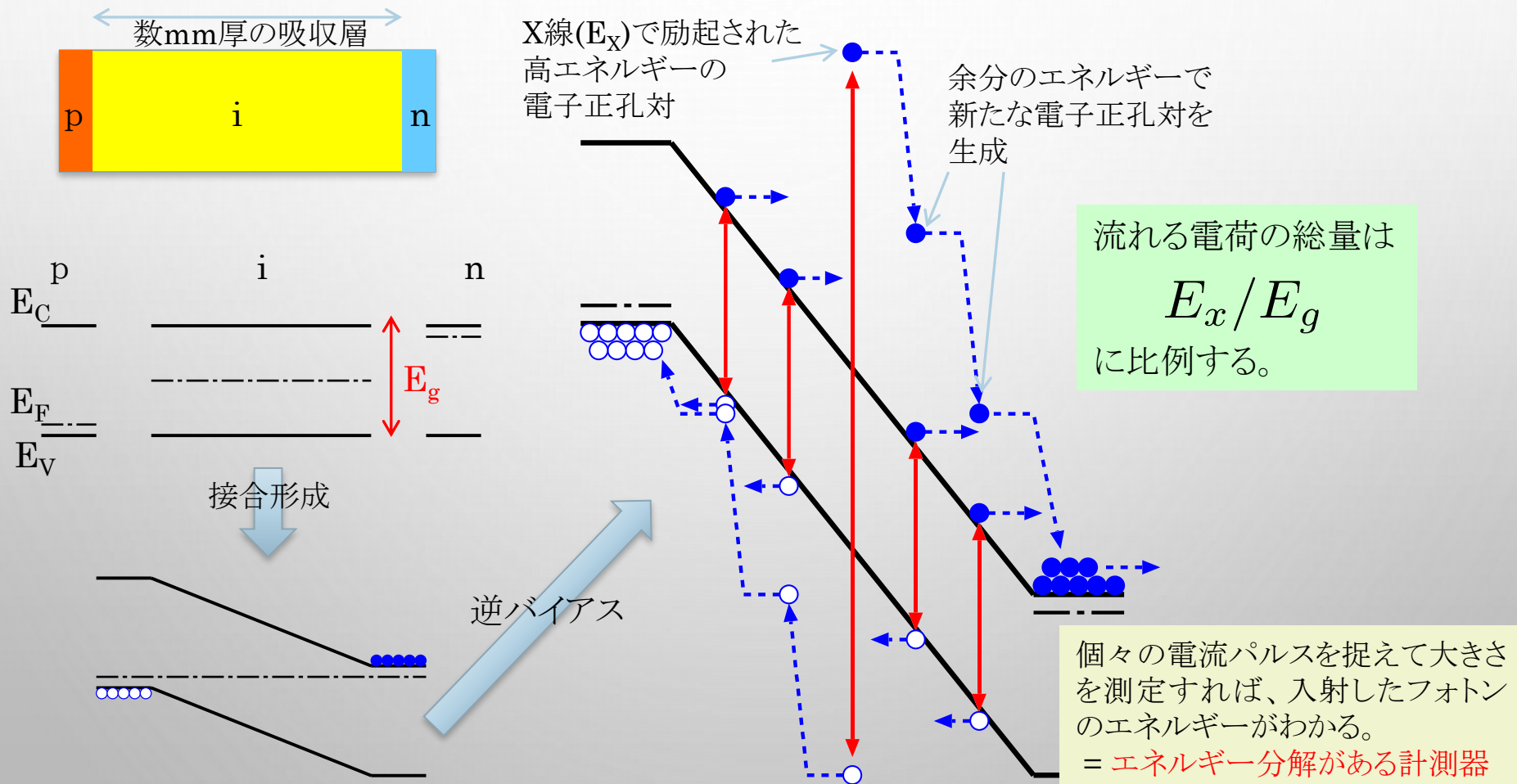
Z-1 フィルターは試料から来る高エネルギーの散乱X線を減衰させるが、自身が新たな散乱源、蛍光源になる。



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。

# 蛍光測定に使う道具

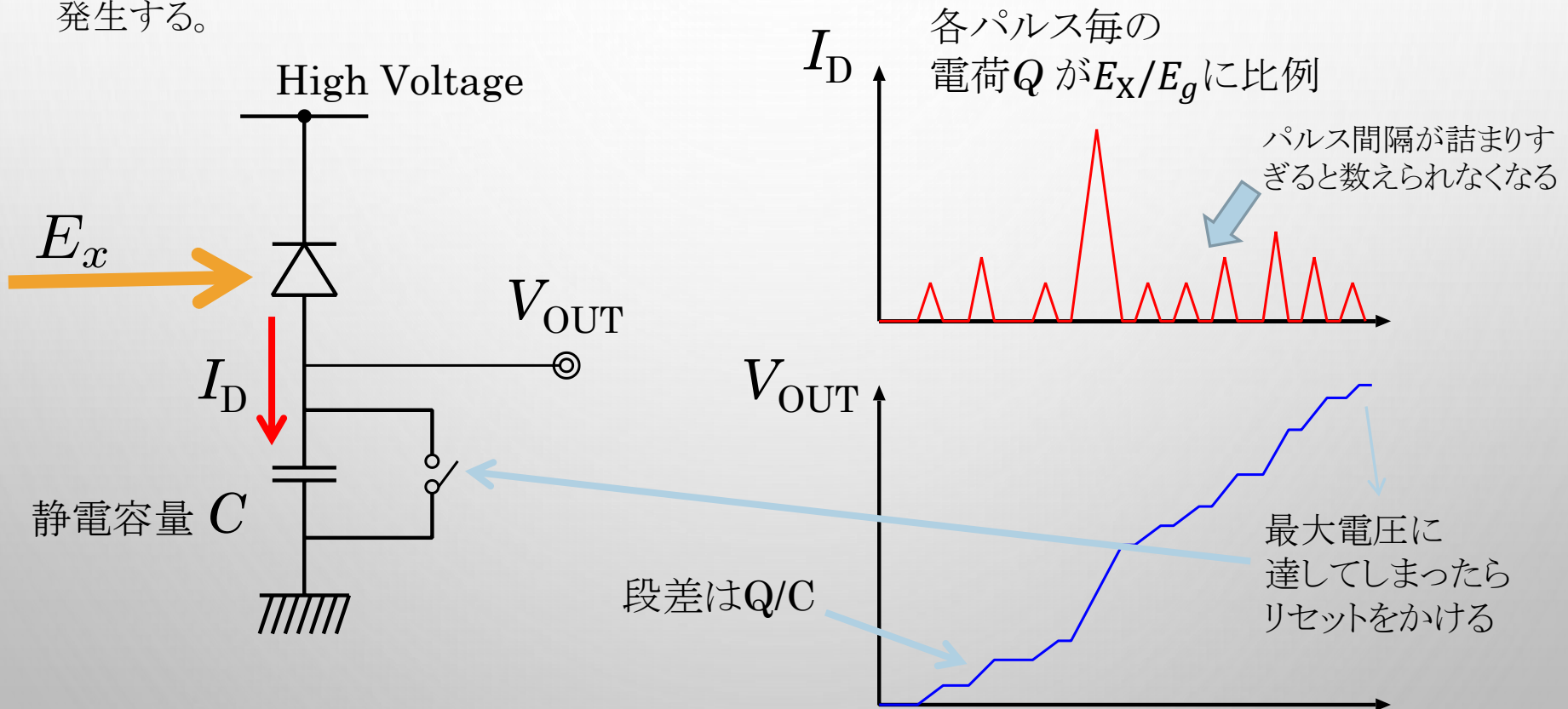
- 蛍光の計測：半導体検出器 **SSD** (solid state detector),  
**SDD** (silicon drift detector)  
どちらも原理的には半導体pin接合素子。構造が少し違う。



# 蛍光測定に使う道具

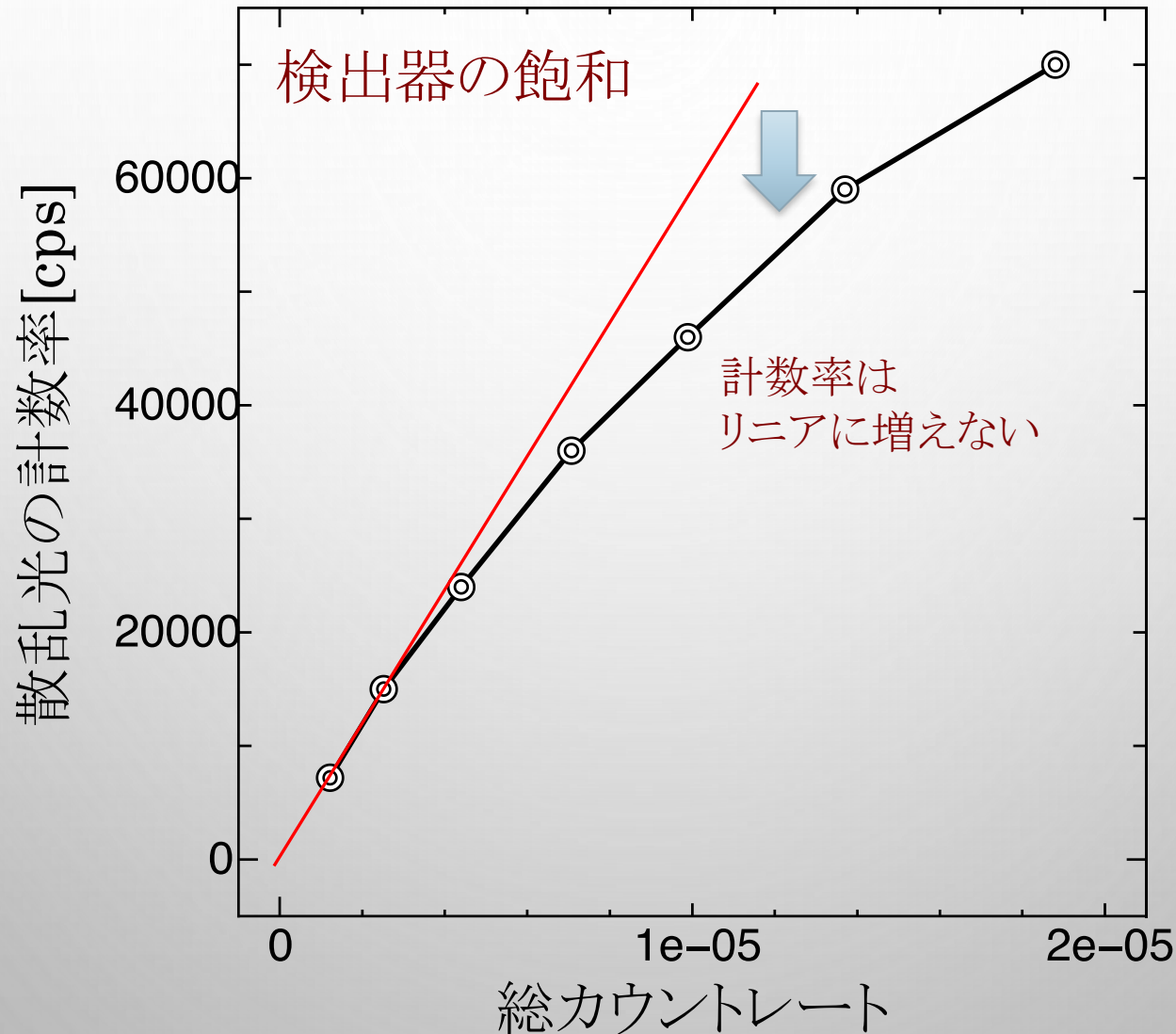
- 蛍光の計測：半導体検出器 SSD, SDD

SSD/SDDの素子本体に、エネルギー $E_x$ の光子が一つ入るたびにパルスがひとつ発生する。



# 蛍光測定に使う道具

- SSD, SDDのデッドタイム、数え落とし、補正



# 蛍光測定に使う道具

- SSD, SDDのデッドタイム、数え落とし、補正

1. 測定器にパルスが一つはいった時、その処理が終わるまで  $\tau$  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. この、 $N_0\tau$  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  $1 - N_0\tau$  に下がる。
4. 計測器が処理できる総パルス数  $N$  は  $N = N_0(1 - N_0\tau)$  に減る。  
ひとつ前の図の様な測定をすると、あらかじめ  $\tau$  を知ることができる。
5. 測定対象の蛍光のパルスが  $n_0$  あるとすると、これは全体の一部だが、同じ割合で妨害を受けるので、実際に計測されるパルス数は  $n = n_0(1 - N_0\tau)$  に減る。
6. 総カウントレート  $N_0$  と  $\tau$  が分かっているならば、真の  $n_0$  が求まる。

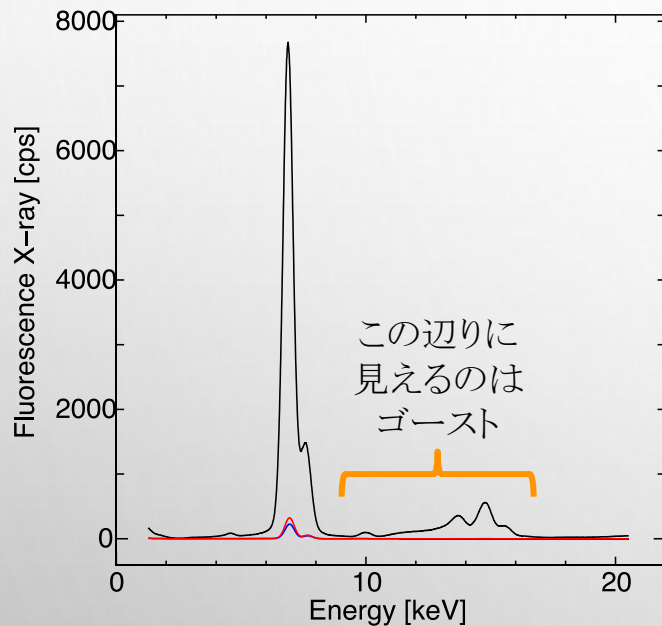
$$n_0 = \frac{n}{1 - N_0\tau}$$

但し、 $N_0$  は、その都度求める。(通常データファイルに自動的に記録されています)

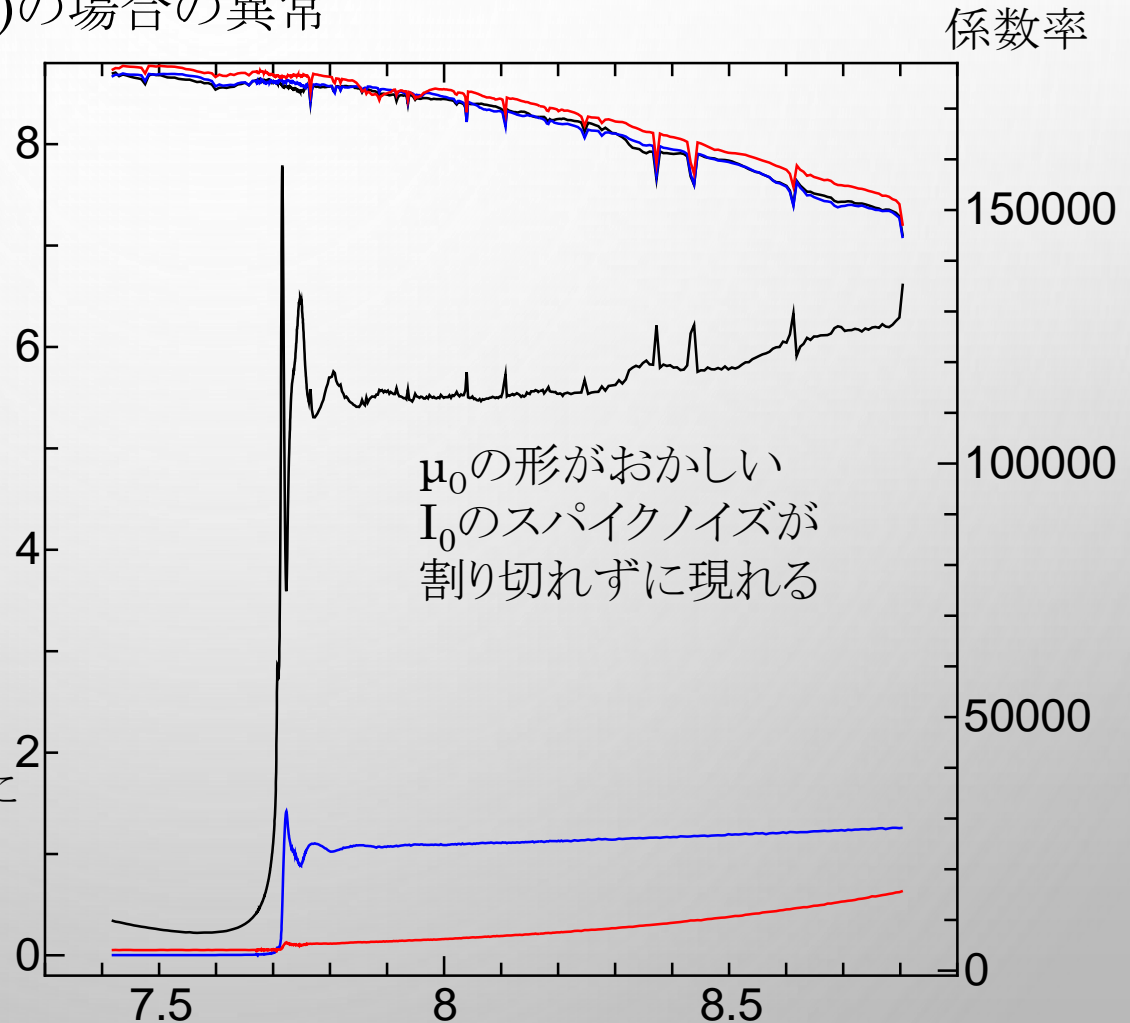
# 蛍光測定に使う道具

- SSD, SDDのデッドタイム、数え落とし、補正

高計数率(デッドタイムが大きい)の場合の異常

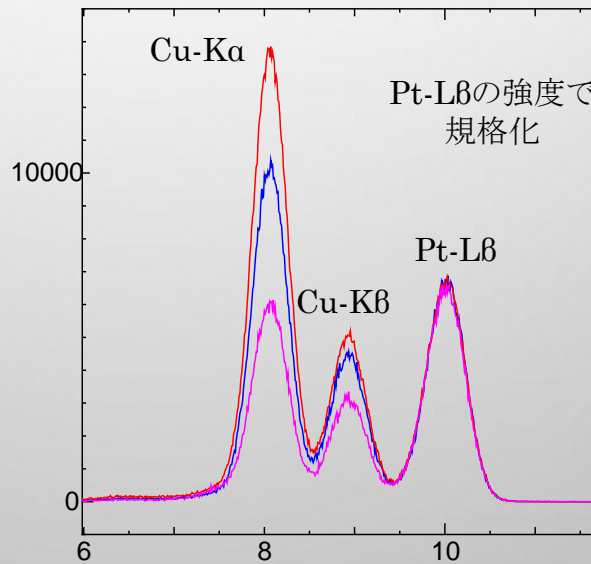
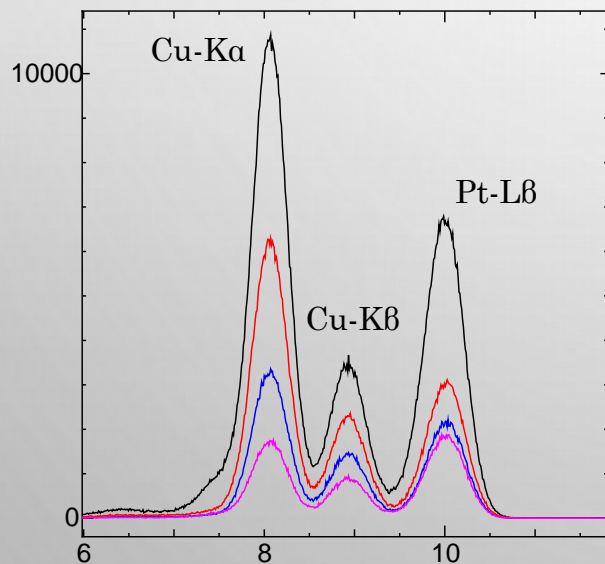


高係数時(黒線)には、存在しないはずの高エネルギー側にゴーストピークが出る



# 蛍光測定に使う道具

- SSD, SDDのデッドタイム、数え落とし、補正
  1. 補正を行うことも大事だが限界もある
  2. 総係数率を下げるように工夫する
    - 目的の蛍光以外の信号強度を下げる
      - ソーラスリット、蛍光フィルターの使用
      - 低エネルギーフィルターの使用  
(例えば Al 箔とか)
      - 検出器位置の工夫



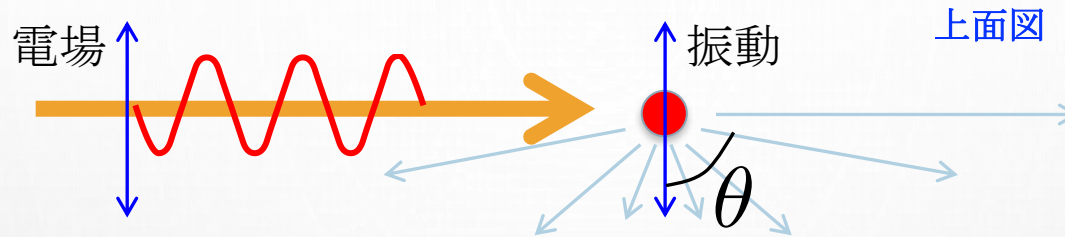
黒 : Al 無し  
 赤、青、ピンク :  
 順に Al 厚さ増加

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。

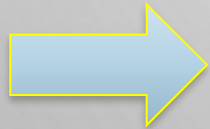


# 蛍光測定に使う道具

- 検出器位置による弾性散乱強度の違い

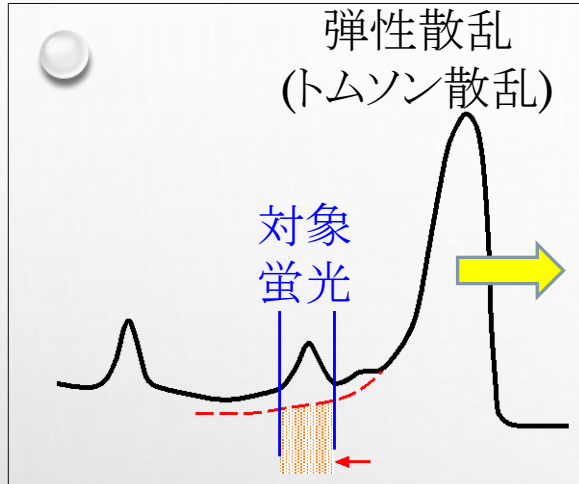


- 弾性散乱: 入射X線の電場に揺さぶられた電子が新たに放射源となって放射する光(トムソン散乱)
- 振動の周波数が同じなのでエネルギーは同じ
- 微小振動子(ダイポール)が発光源なので振動方向に垂直な面内に最も強い光が出る
- 振動方向(入射X線の電場方向)には光が出ない
- 電場ベクトルに対する角度を  $\theta$  とすると、散乱強度は  $\sin^2 \theta$  に比例する。



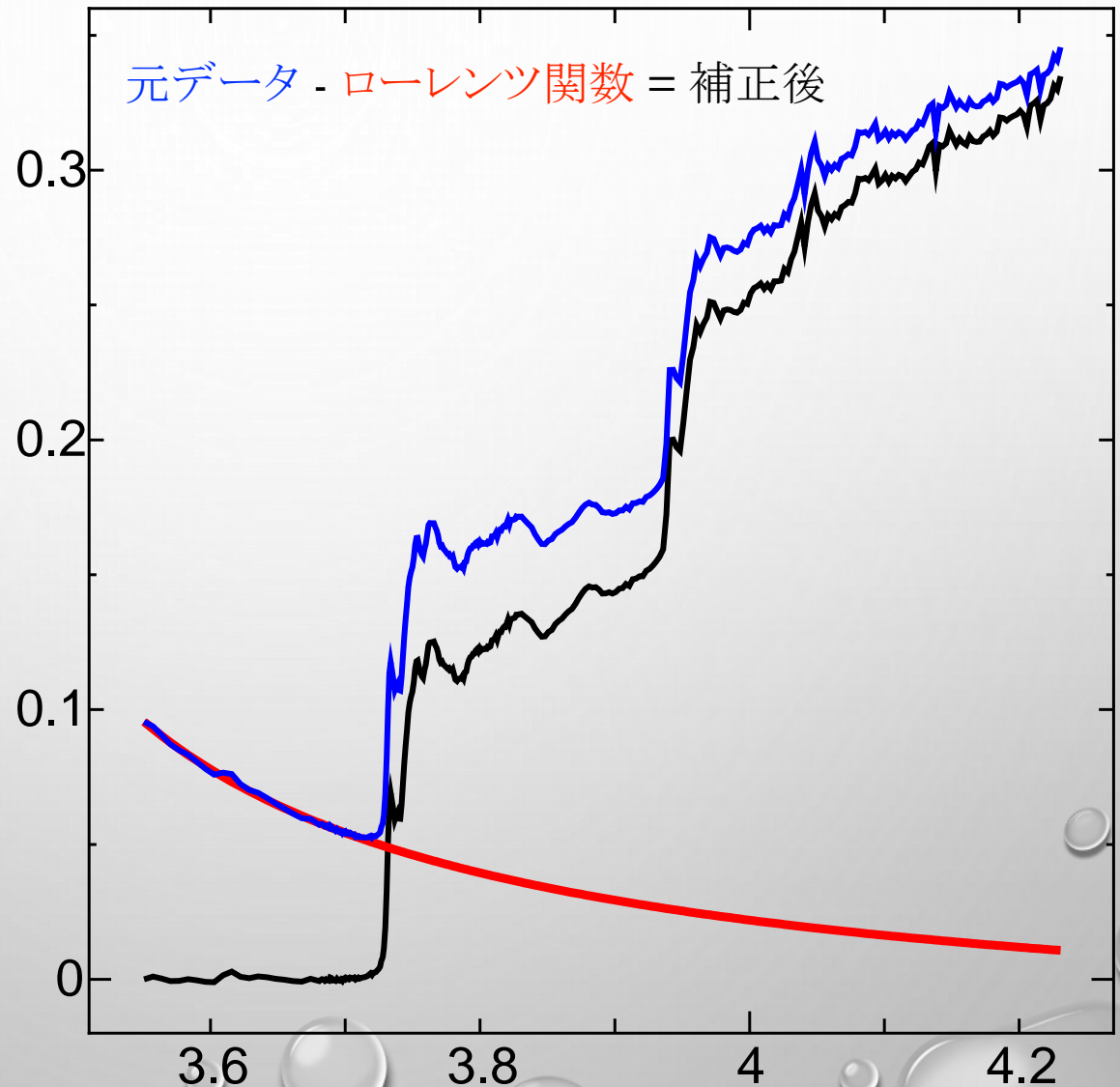
「厚くて希薄な」試料：蛍光検出器は、試料と同じ高さ、  
入射 X 線と直角の方向に置く  
「薄くて濃い」試料：検出器が薄膜の面すれすれの方向に来ると  
蛍光が吸収されてしまうことに注意

# 蛍光スペクトルのバックグラウンド



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



# 測定に使う道具

## ・ 蛍光の計測：検出器の特徴

	ライトル	SSD	SDD
エネルギー分解能 (選択性)	無い × フィルタ使用 △	0.3keV 程度 ○	0.1~0.2keV 程度 ◎
立体角	広い ◎	狭い × 多素子化 ○	狭い × 多素子化 ○
検出方式	積分型	光子カウント 弱信号でも高 S/N	光子カウント 弱信号でも高 S/N
検出速度 (強い光もOK)	ほぼ無制限 ◎	10万cps 程度 △	数十万cps 程度 ○
エネルギー範囲	高エネルギーも可 ◎	高エネルギーも可 ◎	10keV程度より上は 効率が落ちる ○
取り扱い	簡単 ◎ (ガス導入が必要)	やや面倒 △ (LN <sub>2</sub> , HV, Be窓)	比較的簡単 ○ (HV, Be窓)
試料配置の自由度	やや低い △	高い ◎	高い ◎
お値段	ブランド品が 200万	1素子400万程度 19素子 数千万	1素子 200万程度 7素子 1500万

# 測定に使う道具

- 蛍光の計測：検出器の選択

大前提：まずは、ビームラインのお勧め、デフォルトの検出器の使用を検討しましょう。

- ライトルの出番

1. エネルギー分解能が不要なとき

低エネルギー側で光る共存元素が無い or あってもエネルギーが十分離れている

2. 対象元素の濃度がある程度高く、S/N が低めでも大丈夫

- SSD/SDD の出番

1. 共存元素があって、蛍光X線のエネルギー選択が必要

2. 対象元素の濃度が低く高い S/N が必要

3. ライトルが有利な条件でも SSD/SDD で悪いわけではない

- SSD か SDD か？

1. 普通は BL 側の選択(ユーザーは選べない)

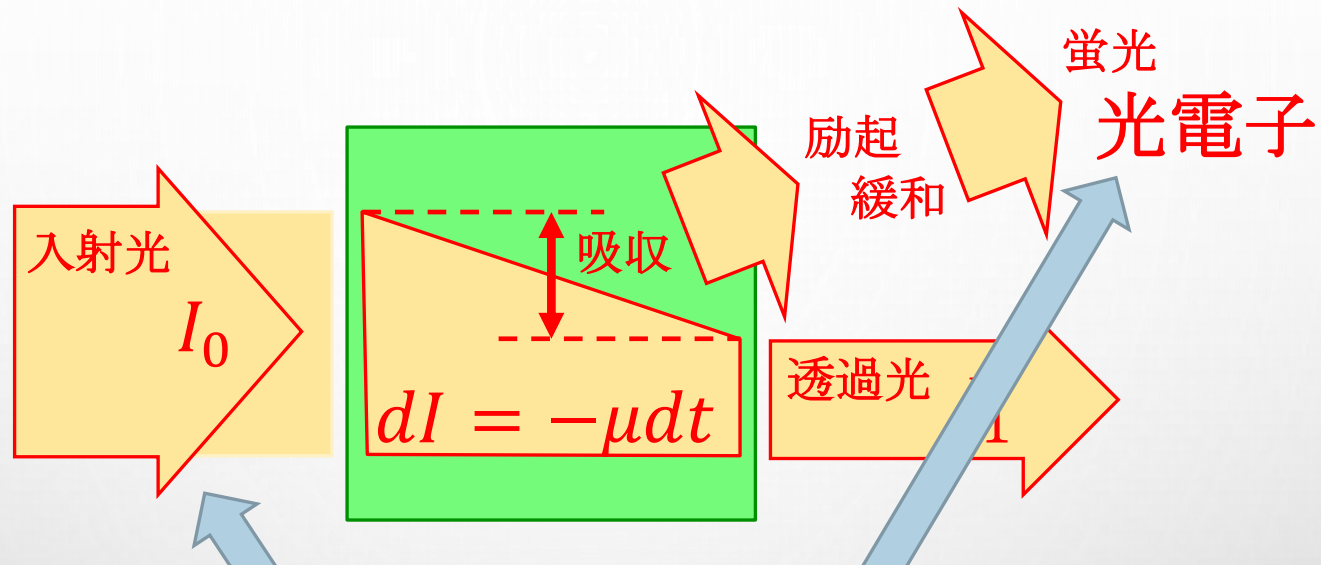
2. 選べる場合、10keV ぐらいまでは SDD が有利、  
それ以上は 20keV ぐらいまで大差ない

3. 20keV を超えるようなら SSD が有利

4. SSDが有利な領域でも「手軽さ」を理由に SDD を選ぶのはあり

# 電子収量法

# 電子収量法の測定



この二つの量を測定し  $\mu = \alpha \frac{Y}{I_0}$  を得る。

- 測定データから  $\mu$  を得る式は蛍光の場合と同じ。
- $\log$  ではない。
- この式は近似式だが蛍光の場合と異なり、ほぼいつでも成立する。  
(光電子の脱出深さがX線の  $1/100 \sim 1/1000$  のため)

# 測定に使う道具(試料の話より先に)

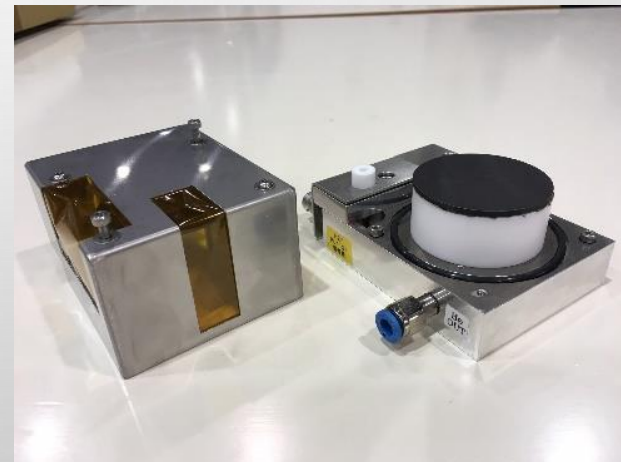
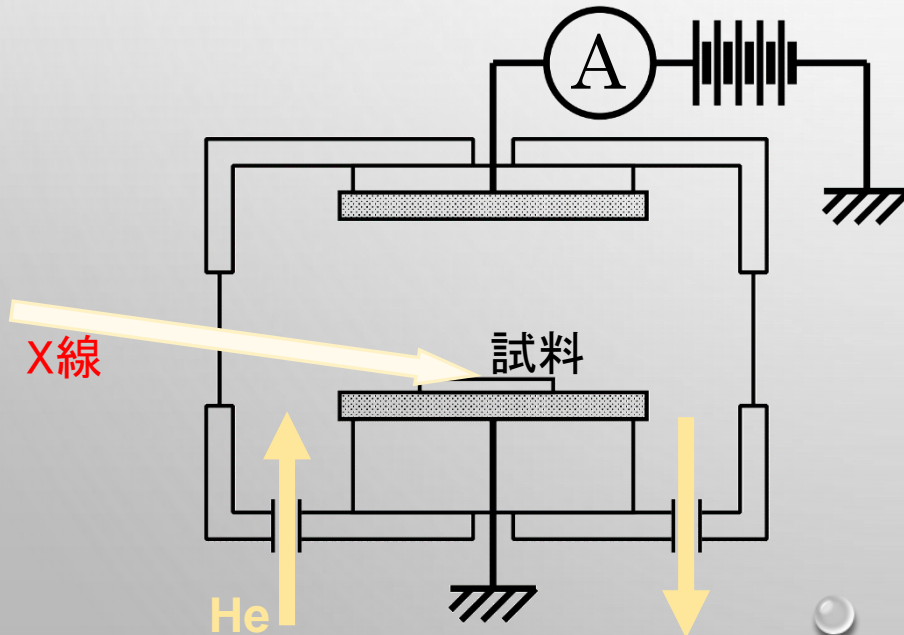
- 光電子の計測：電子収量の測定系

真空中の測定(軟X線領域の測定等)なら、電界さえかければ電子を補足できる。

1. 試料に電圧をかけ、試料電流を測る (全電子収量)
2. 検出器を真空中に入れ、電子を検出する (部分電子収量)

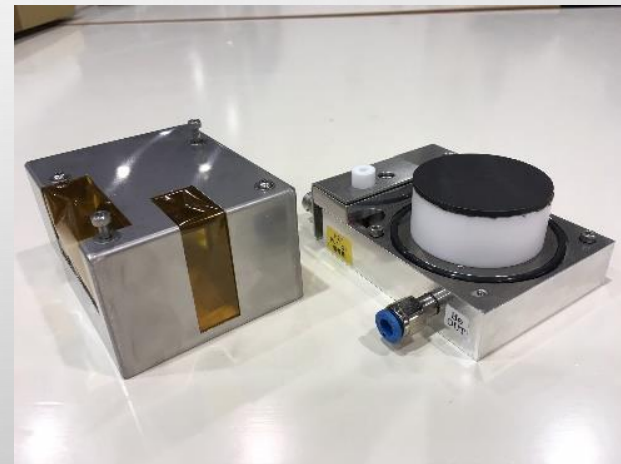
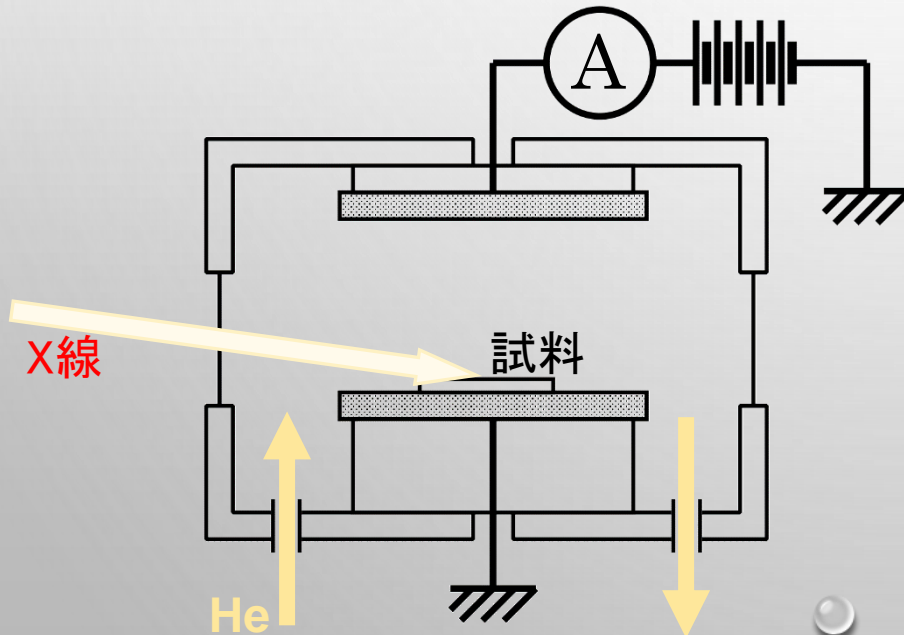
大気中の測定(硬X線領域の測定等)では、光電子を補足する工夫が必要

1. 硬X線領域だとしても、電子収量の為に真空チャンバを用いるのは一案
2. He を満たした簡易チャンバを使用する (転換電子収量)



# 測定に使う道具

- 光電子の計測：転換電子収量(CEY, conversion electron yield)
  1. 光電子で気体を電離し、電子+イオンペアの電流を測定する。
  2. 気体は普通は He。  
重い気体だと吸収係数が大きく、入射X線や試料からの蛍光X線を吸収してシグナルが発生してしまう。
  3. 内部の空気の濃度が下がっていけば良いという程度のことなのでチャンバはOリングシール等のごく簡単なもので OK (リークがあっても、内圧で吹き出す)

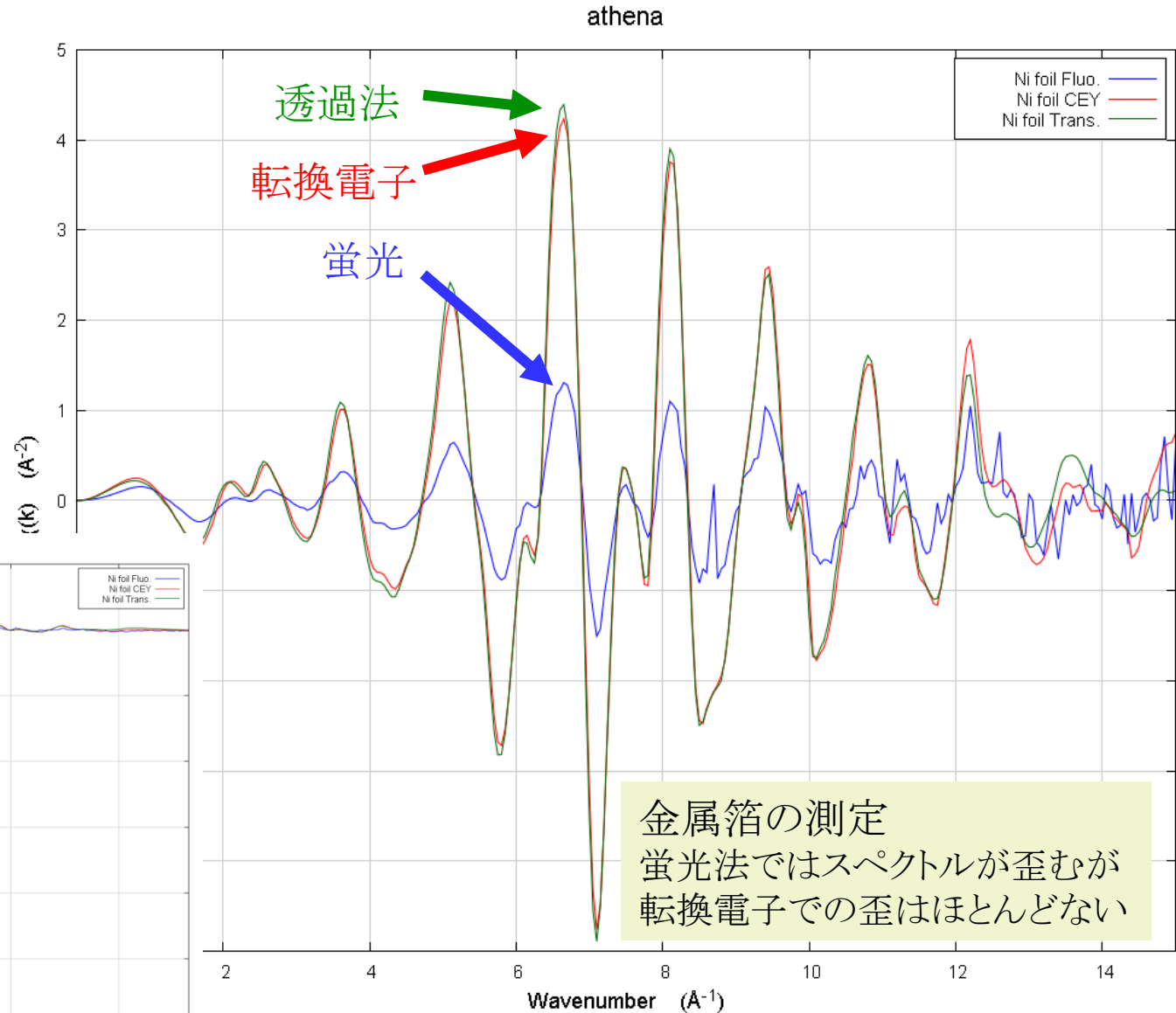




## 電子収量法のための試料準備

- 電子収量法では試料の準備はわりと適当で OK  
電極表面にカーボンテープを張って、そこに粉末を振りまく程度でも問題ない
- 絶縁性の試料でも普通は問題なく測定可能  
光電子が励起した多数の荷電粒子( $\text{He}^+$ ,  $e^-$ )が存在する気体雰囲気中での測定になるので、中和できる。
- 測って良い試料かどうかの制限も緩い

# 電子収量法のための試料準備

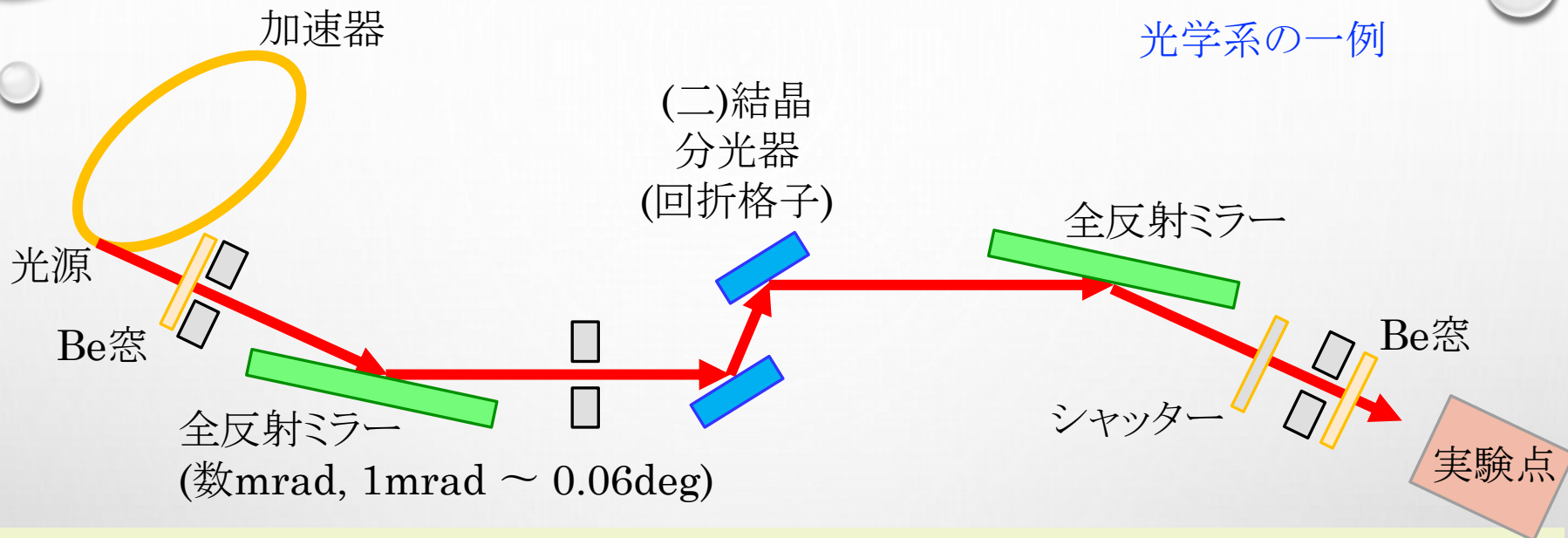


# 測定の手順

- 透過光強度を測っていたイオンチャンバの電流シグナルが、光電子/二次電子の電流シグナルに代わるだけなので、測定回路系から見ると透過法の測定と全く同じ。
- シグナルの強度や S/N 的にも透過法の測定に近い感覚で行える。

# 光源·光学系

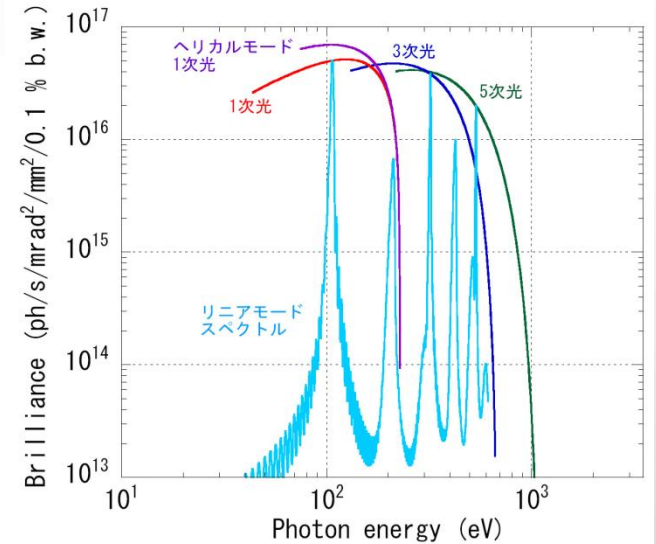
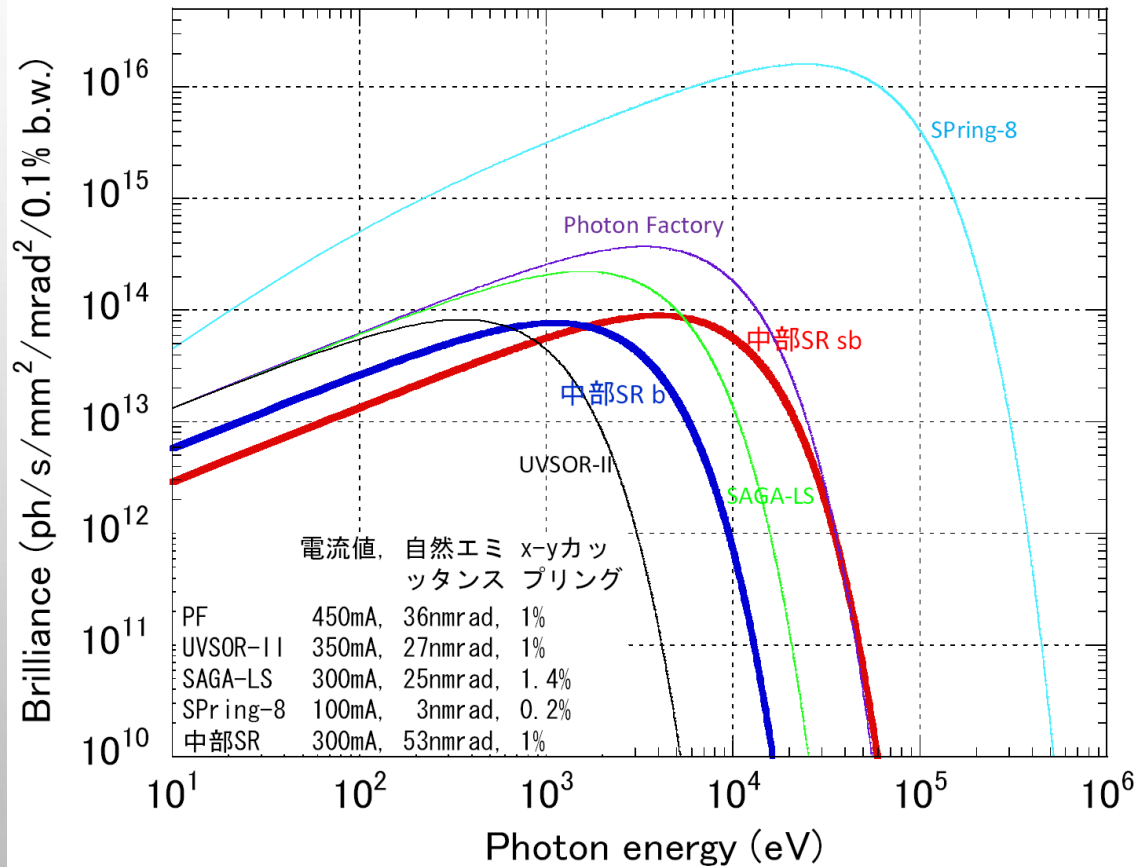
# 光源、光学系



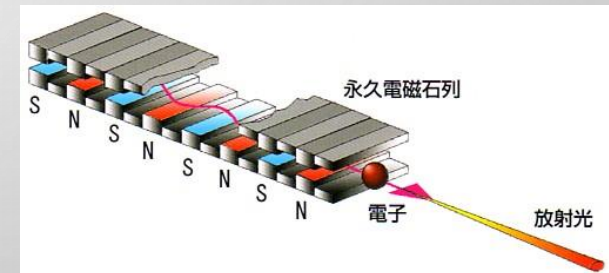
- どのように光が準備されているか、各種調整がうまくいっているかなどはユーザーはほぼ気にしなくていい。  
(逆に間違えていじってしまわないように要注意)
- 光源がベンディングマグネットかアンジュレータ程度は知っておいても良いかも
- 各ビームラインの守備範囲の低エネルギー領域で実験する場合は、「高次光」の存在と影響、光学系のミラーの働き、分光器のチューニングを意識すべし。

# 光源、光学系

## 加速器から出てくる光のスペクトル

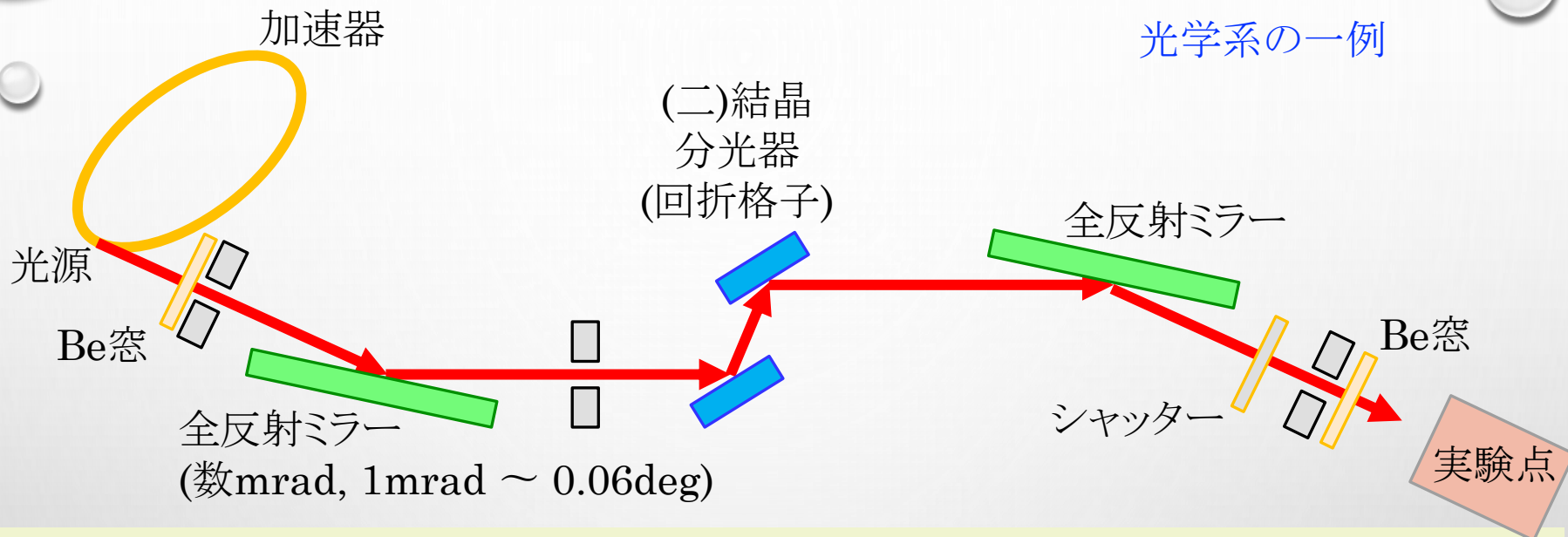


### アンジュレータ



### 偏向電磁石

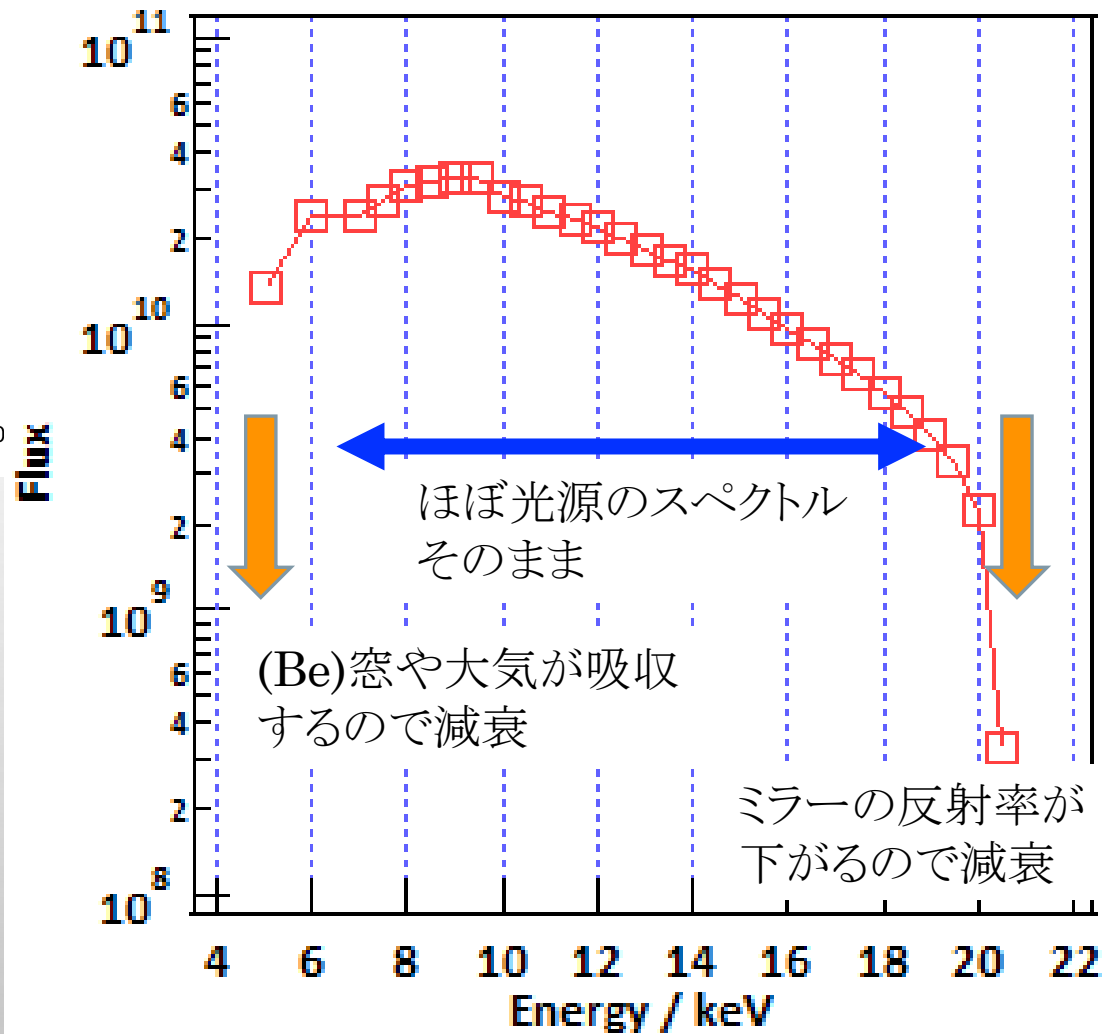
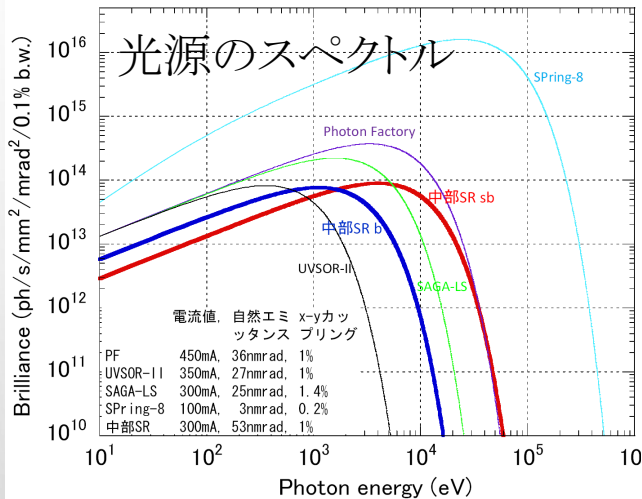
# 光源、光学系



- どのように光が準備されているか、各種調整がうまくいっているかなどはユーザーはほぼ気にしなくていい。  
(逆に間違えていじってしまわないように要注意)
- 光源がベンディングマグネットかアンジュレータ程度は知っておいても良いかも
- 各ビームラインの守備範囲の低エネルギー領域で実験する場合は、「高次光」の存在と影響、光学系のミラーの働き、分光器のチューニングを意識すべし。

# 光源、光学系

## 試料位置に届く光のスペクトル

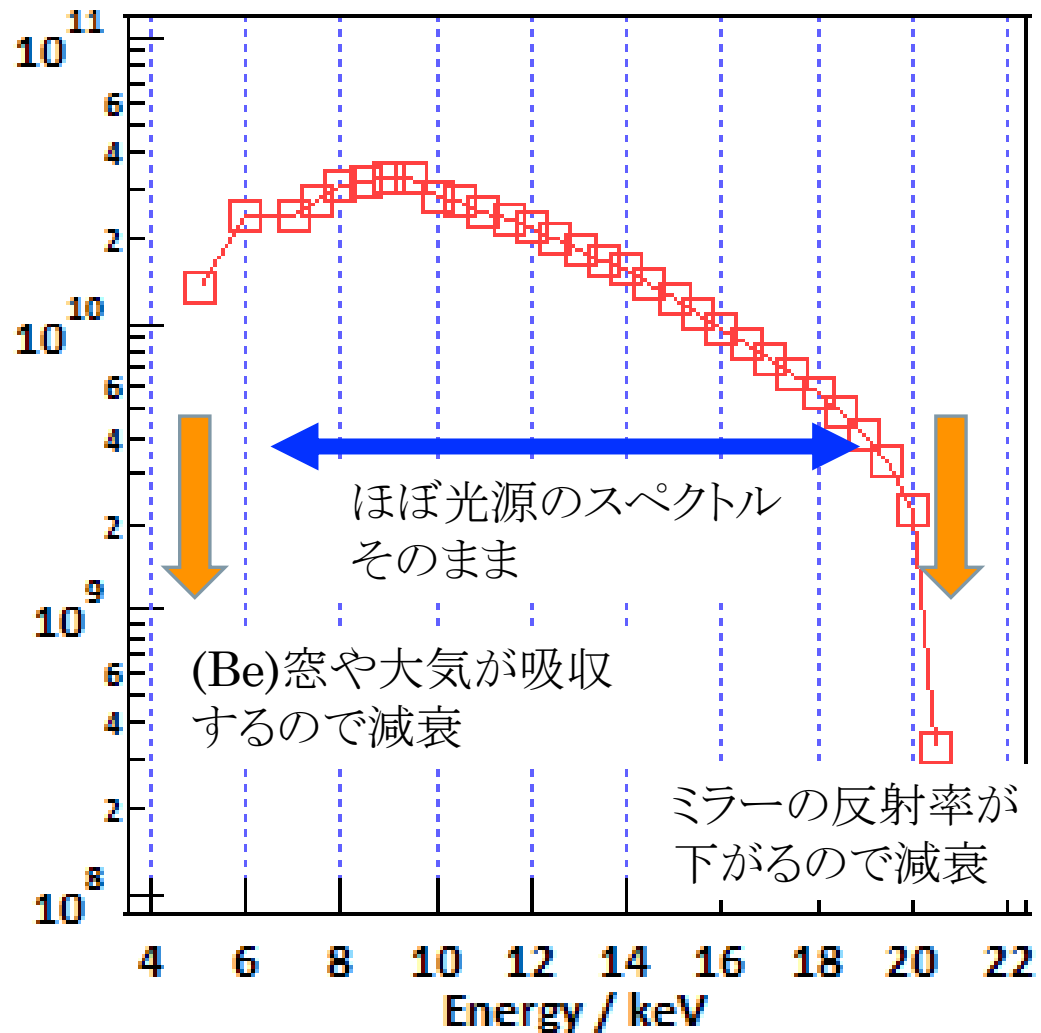
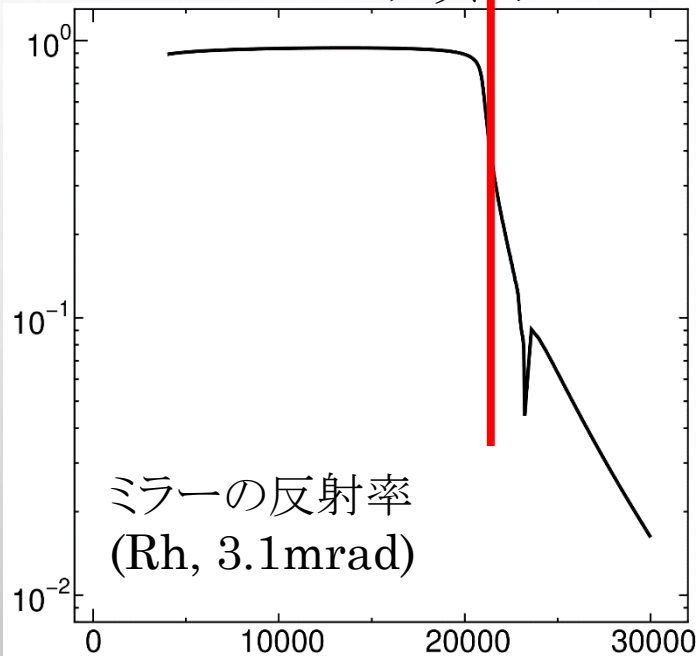




# 光源、光学系

高角  
(立てる) ←  
低角  
(寝かす) →  
カットオフ

実験ステーションに届く光のスペクトル

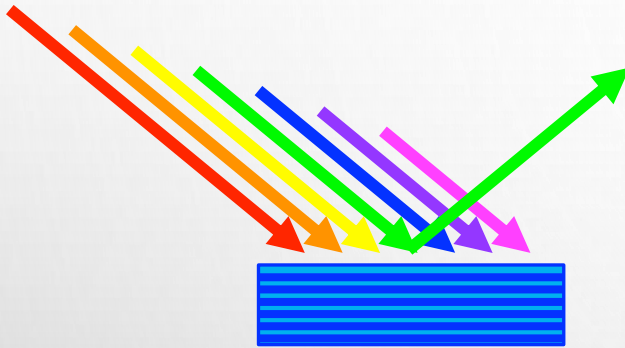


- 集光や平行化の為にミラーは必要
- カットオフを「制限」とみるか「機能(高エネルギーカット)」とみるか

# 光源、光学系 分光器と高次光

ブラッグの式  $2d\sin\theta = \lambda$  を応用して**分光(波長選択)**する

- 面間隔  $d = d_1$  の面があれば、必ず面間隔  $d = d_1/n$  の面  $d_n$  が存在する
- $2d_1\sin\theta = \lambda_1$  の時 (同じ角度 $\theta$ で)、面  $d_n$  によって



$$\lambda_n = 2d_n\sin\theta = 2\frac{d_1}{n}\sin\theta = \frac{\lambda_1}{n}$$

の波も同時に回折条件を満たす。

( $n$ 倍のエネルギーを持った光：**高次光**が通る)

但し、回折強度は「構造因子」によって決まる。

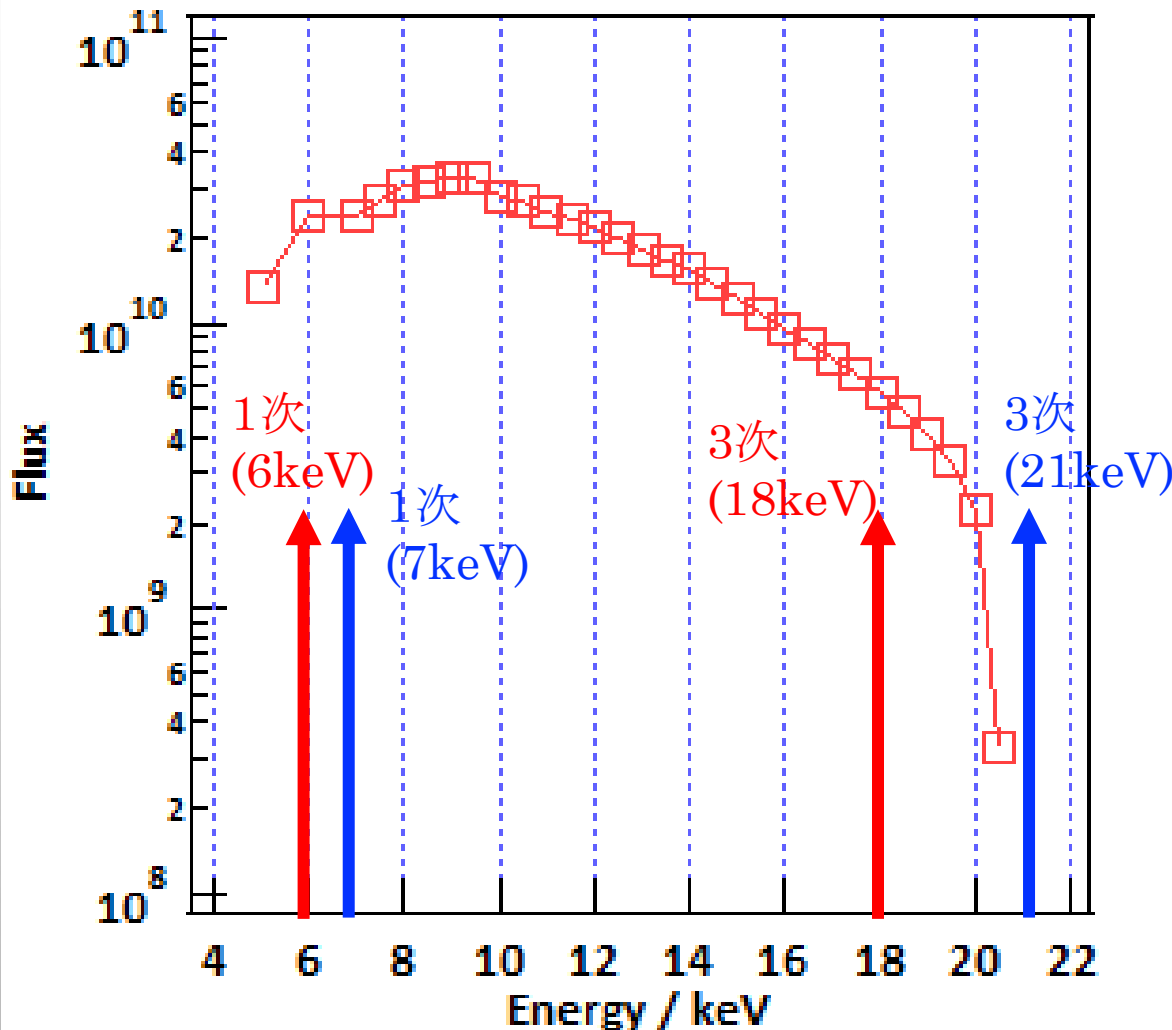
Si や Ge はダイヤモンド型の結晶構造なので、面指数を  $(h, k, l)$  とした時、「 $h, k, l$  が全て奇数」または「全て偶数で、 $h+k+l = 4m$  ( $m$ :整数)」でないと、回折強度は 0 になる。

(111) : 回折する、(222) : しない、(333) : する、(444) : する、... **最低次の次は3倍**

(100) : 回折しない、(200) : しない、(300) : しない、(400) : する、(500) : しない、...

**最低次の次は2倍**

# 高次光の混入

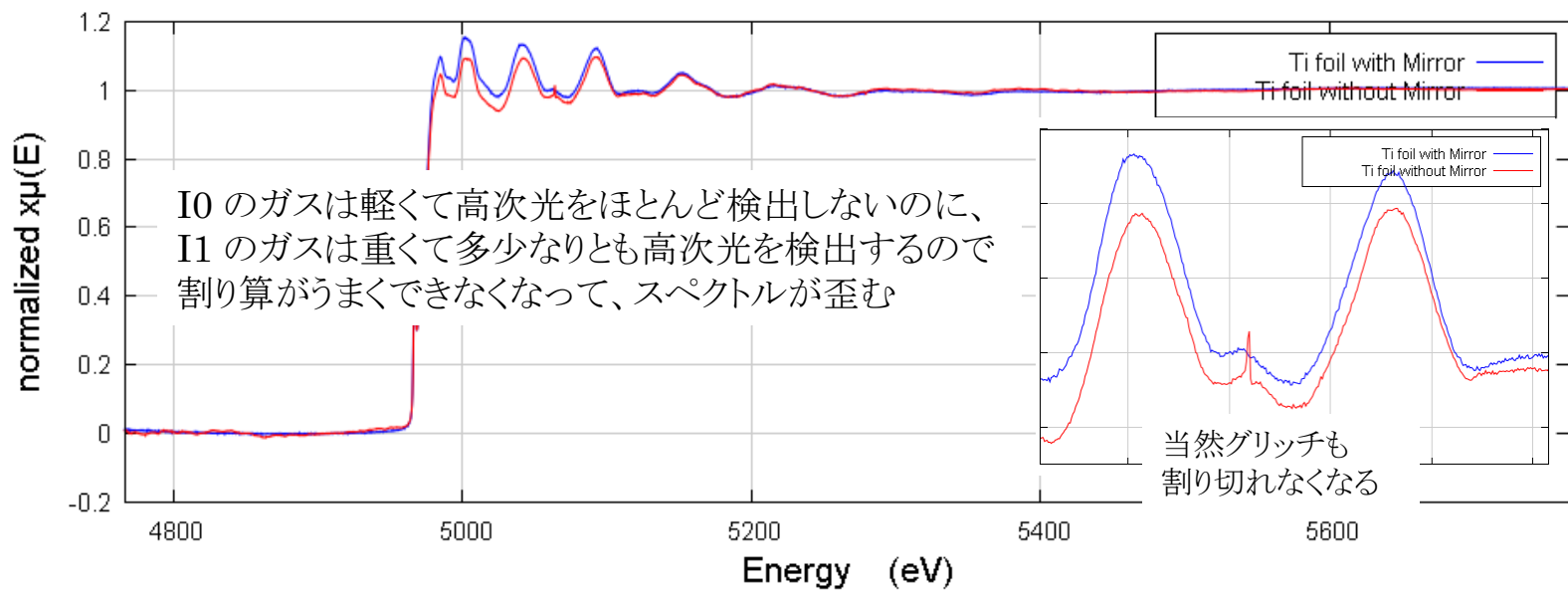
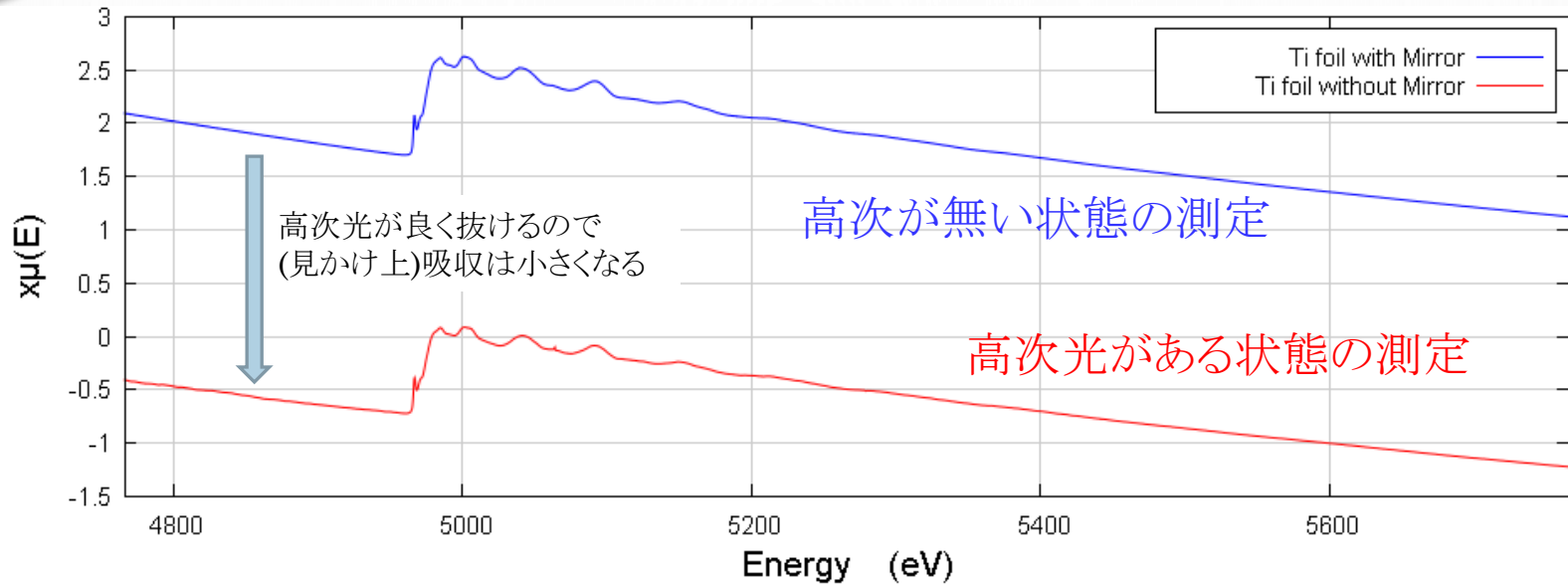


この例(ビームラインのミラーの  
カットオフが 20keV程度)では、  
7keV程度以下の測定の時、  
3次光が問題になる。

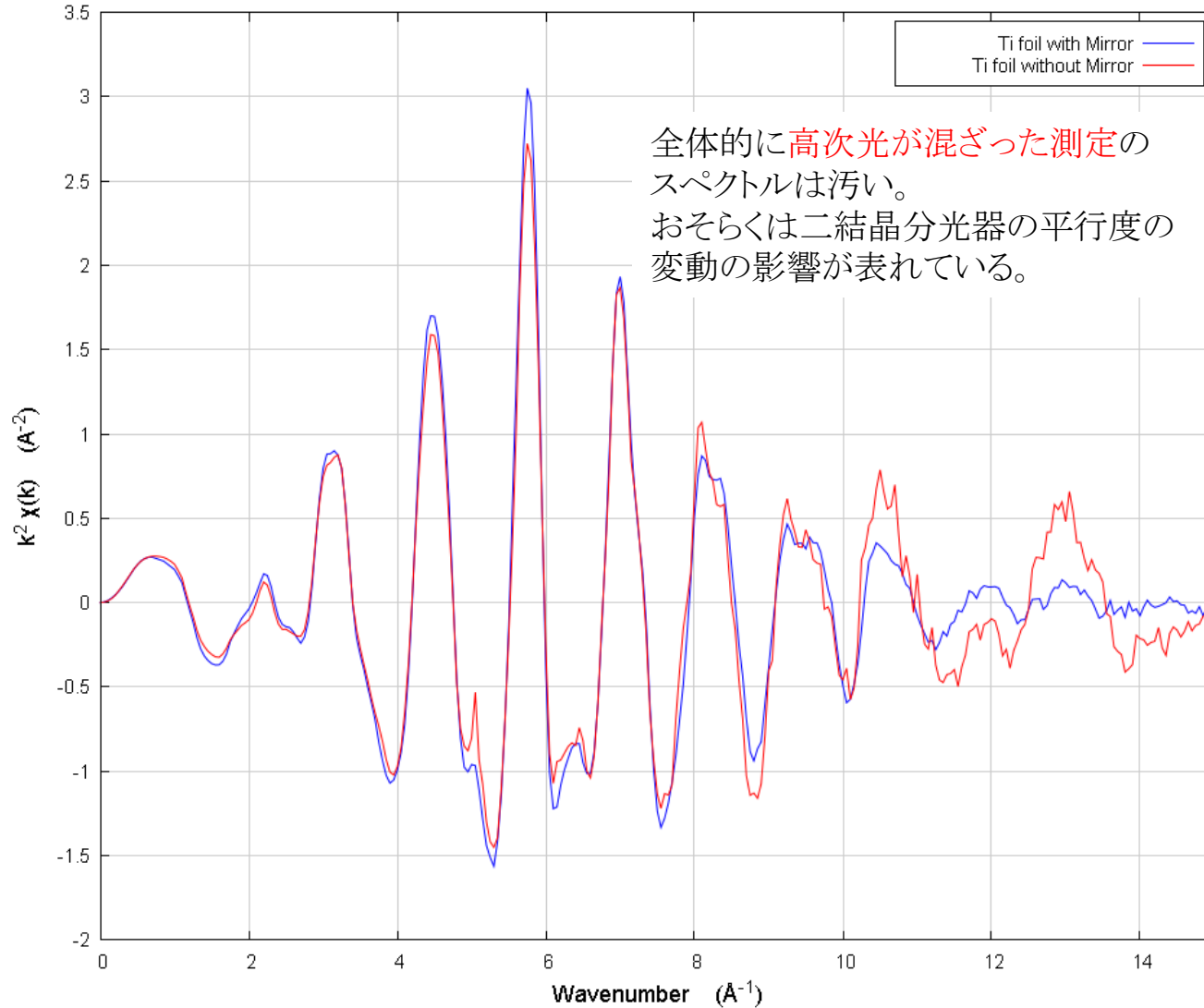
20keVより高エネルギーでの  
実験が行えるビームラインでは、  
より高いエネルギーでも 3次光  
が問題になる。

20keVのカットオフは、  
ミラーによる「制限」であると  
同時に、7keV以上の実験の時  
3次光を抑制する「機能」でも  
ある。

# 高次光の影響



# 高次光の影響



# 高次光を抑制する二つの方法

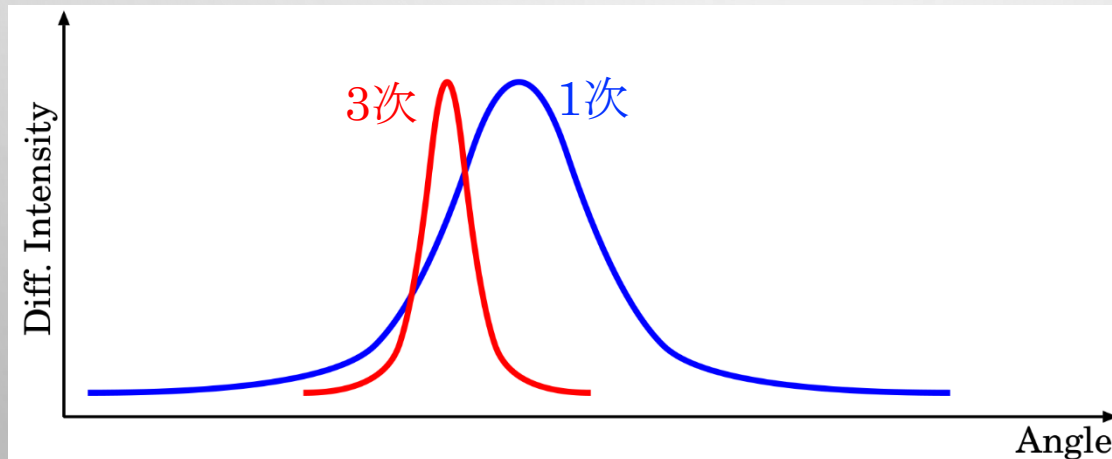
## 1. 高次光除去ミラーの導入

低いカットオフエネルギーを持ったミラー(ペア)を使用する。

硬X線ビームラインでは Be窓や大気吸収のため4keV程度が利用可能なエネルギーの下限になる。その3倍、12keV程度以下にカットオフを持つミラーを入れると低エネルギーでも高次光を気にせず実験可能。

## 2. 分光器のデチューニング (1.の方法が使えるなら不要)

1次光と3次(高次)光では回折の幅が違うことを利用



逆格子空間中では同じ幅

→ 横軸角度だと  $1/n$  の幅

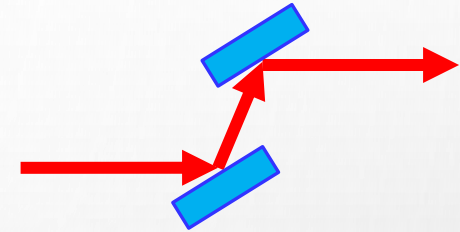
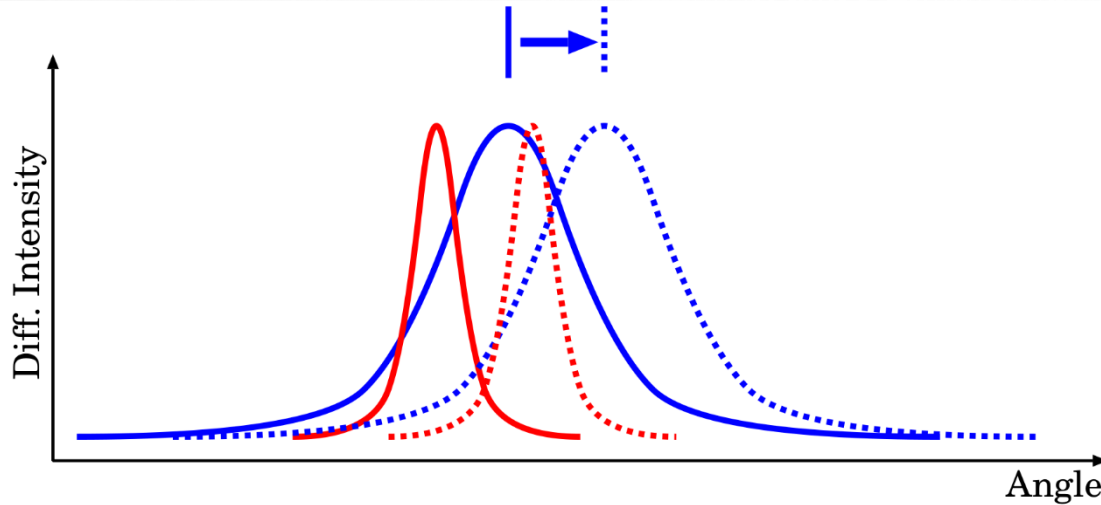
結晶中での回折角は同じ

→ 高エネルギー程屈折角が小さい

→ 結晶外では高エネルギーの方が低角側にずれる  
同じ角度には少し低いエネルギーのX線が回折

# 高次光を抑制する二つの方法

2. 分光器のデチューニング (1.の方法が使えるなら不要)  
 1次光と3次(高次)光では回折の幅が違うことを利用

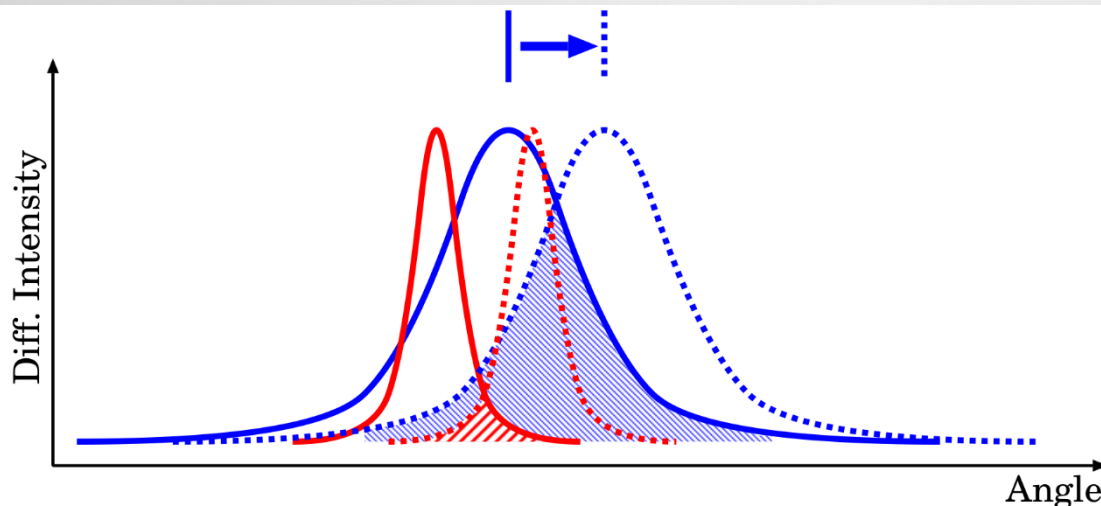


2枚の結晶の角度を1次光の回折幅のオーダー(1/1000deg)でずらす(de-tuning)。

3次光は1次光より大きく減衰。

欠点

- 光が弱くなる
- 1/1000degのオーダーで結晶の角度がずれると、3次光の混合割合が変わってしまう。



# 今日の話の構成

光の準備	
	光源(ベンディングマグネット、ウイグラー) <b>4.</b>
	光学系(レンズ、分光器) <b>特に大事なことをチョイチョイと</b>
	スリット(視野制限、集光、分解能...)

測定	透過法	蛍光法	電子収量法
特徴	<b>1. ざっと特徴を比較</b>		
試料準備			
測定機器	<b>2. まずこれ</b>		<b>3. 2. と違うことだけ</b>
注意点			
その他...			



End

- ・加速器、ビームライン、光学系
  - 控えめに、濃い内容にならないように
    - ・ミラーのお仕事。集光、高次光除去。
      - ・高次光って何。高次光除去ミラー
    - ・分光器、分光結晶、結晶面
      - ・分光器、チューニング・デチューニング
- ・ハッチ内測定装置
  - これも控えめに。薄めていきましょう。
    - ・試料前スリット どこまで切れる
    - ・イオンチャンバ 動作原理、ガス選択
    - ・回路系 プリアンプ、V/F、カウンタ
    - ・蛍光法 検出器、適用範囲、(回路系)、フィルターの使用/カウントレート
    - ・**転換電子 原理、適用範囲**
- ・試料準備
  - ・透過法の試料
    - 均一性、薄さ、厚さ、粒径分布
  - ・蛍光法、転換電子
    - 何かあるか？
- ・**測定法 透過、蛍光、転換電子**
  - ハッチ内装置にはいっちゃいましたね。**
- ・測定条件と測定結果
  - ・均一性
  - ・濃度
  - ・計測限界
  - ・複数回そくていした結果の加算。する？しない？
- ・温度

蛍光線の重なり  
 蛍光法、斜入射 !!!  
 蛍光法、検出器位置