

チューナブル X 線アンジュレータによる XAFS

XAFS using Tunable X-ray Undulator

大柳宏之	石井真史	李哲虎	N.L. SAINI
H. OYANAGI	M. ISHII	Chul-Ho LEE	N.L. SAINI
桑原裕司	斉藤 彰	橋本秀樹	泉 康雄
Y. KUWAHARA	A. SAITO	H. HASHIMATO	Y. IZUMI
	喜利元貞	神野正文	上野良弘
	M. KIRI	M. JINNO	Y. UENO

We report on the initial test of undulator tuning for the beamline BL10XU at Spring-8. The optics of BL10XU is quite simple, i.e., major optical components are a rotated-inclined double crystal monochromator designed by Ishikawa and a double flat mirror. One of a standard in-vacuum type undulator (U032V) is used. Since a typical energy range of ~1 keV is required as a routine EXAFS scan, both monochromator and undulator gap should be controlled during a scan; an undulator gap is varied so that a monochromator acceptance can track the undulator peak. On varying an undulator gap from 9.6 mm to 22 mm, a wide energy range (5-30 keV) is covered. We demonstrate that undulator tuning can provide glitch-free transmission spectra with a high energy resolution (1.5eV at 9 keV).

§ 1 はじめに

X線吸収分光 (XAFS)^{注1}は光電子をプローブとして内殻励起の終状態効果から物質の電子状態や原子配列を調べる X線分光法である。手法の詳細と電総研における最近の10年間の成果については解説¹⁾を参照されたい。10¹⁹個/cm³以下の濃度領域の固体試料や10¹⁴個/cm²以下の表面原子を対象とするXAFS実験では高感度の蛍光検出法が用いられる。蛍光検出法では光源の輝度と検出器の効率がキーポイントであり、各国の放射光施設において挿入光源の一種であるウイグラーを半導体多素子検出器などの高効率 X線検出器と組み合わせた XAFS の高感度化に関する R&D が進められている。一方、ESRF, APS, SPring-8 等の第3世代放射光では光源の低エミッタンス (<10nmrad) 化によりアンジュレータが硬 X線領域で広く使われるようになった。アンジュレータはウイグラーに比べて格段に指向性が高くビームの平行性が高いので表面敏感な配置など高輝度ビームを必要とする実験には恩恵が大きい²⁾。本稿ではSPring-8のアンジュレータを利用した高輝度XAFS実験について報告する。

SPring-8では共同利用ビームラインの一部を全国の研究者がワーキンググループを組織して建設しているが、ここで紹介する BL10XU には本稿の共著者を中心に組織された高輝度 XAFS グループが設計・製作を担当した蛍光 XAFS測定装置が設置されている。立ち上げ作業は1997年12月から1998年10月までの約1年間にかけて行われた。標準型アンジュレータ(U32V)のギャップを分光器に同期して制御することにより、1次光および3次光を用いて5-30keVのエネギー範囲において高エネギー分解能の X線吸収スペクトルを得ることに成功した。このステーションでは高輝度ビームを光源とする高感度蛍光XAFSに特徴があるが、クライオスタット中に試料をマウントしたままで任意の結晶軸に電場ベクトルを平行にすることができるため、高温超伝導体における格子異常や、表面敏感な配置などの特殊な幾何学的配置での偏光依存スペクトルの温度変化が容易に行える。また検出器システムとしては高

注1 吸収端から約50eVの領域にみられる鋭い構造は、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれ、広いエネギー範囲にわたりゆっくりと振動するEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)と区別される。

密度ピクセル検出器を開発し高効率蛍光検出を実現した。本稿ではアンジュレーターのギャップ制御の方法やエネルギー分解能等のXAFS装置の基本性能について述べる。

§ 2 高輝度光源の必要性

2.1 表面研究と放射光

共有(sp^3)結合をもつSiやGeなどのIV族半導体の(001)面では孤立電子(ダングリングボンド)が向き合うためダイマーをつくる。ダイマーの形成により表面数層にわたって構造が歪み弾性エネルギー的には増大するがダングリングボンドの数を半分にすることができるため、表面エネルギーがわずかではあるが低下して安定化する(Fig.1)。ダイヤモンドでは p 電子が局在化しているため重なり積分が大きく、ほぼ二重結合とみなせる強い π 結合がダイマー間にできるため、 π^* バンドと π バンドの間にギャップが生じる。Si,Geの場合は p 電子が空間的に広がっており重なりが少ないので、対称ダイマーのままでは表面バンドは金属的となる。一般にバイエルス不安定性により低次元金属は不安定であるが、非対称ダイマーでは一方の原子(down atom)は sp^2 的な平面3配位をとり、もう一方の原子(up atom)は s^2p^3 的な配置となるため表面バンドにわずかながらギャップが生じる。対称ダイマーではC,Si,Geの順に π^* バンドと π バンドのエネルギー差が減少するが、非対称ダイマーではdown atomバンドとup atomバンドのエネルギー差は増大する。この傾向は電荷密度分布にも反映されており、共有結合電子が非局在化する傾向は電荷移動の増大と一致する。C,Si,Geの順でイオン結合性が増大

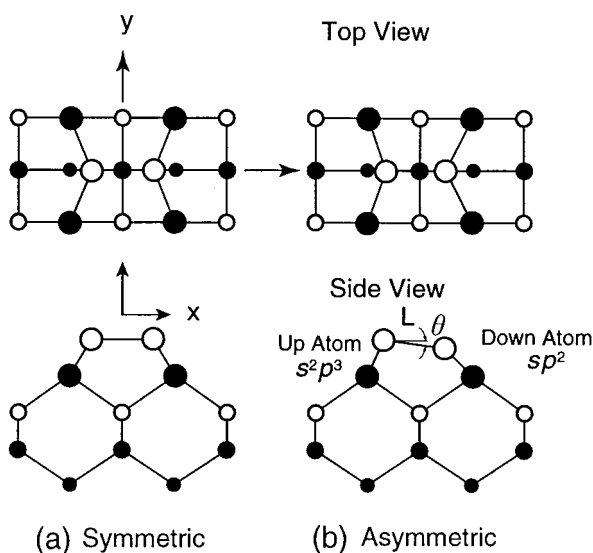


Fig.1 Si(001)上のダイマーの構造 (a)対称および(b)非対称の場合の局所構造

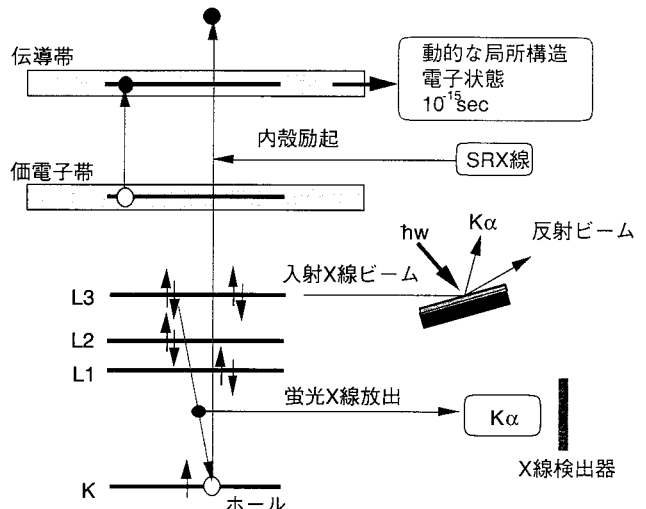


Fig.2 X線吸収スペクトル(XAFS)の原理、蛍光法では蛍光X線収量から吸収スペクトルを得る

するためGeダイマーがSi同様に短いダイマー結合を持つと考えることは自然であり、実際に多くの全エネルギー計算の結果もバルク結晶より短いことを予測している³⁾。このような表面の特定原子の局所構造研究におけるXAFSの利点は次節で明らかであるが、表面数層に対する適用は通常の透過法では困難である。

2.2 表面XAFSとは

XAFSの原理は次のようなものである。試料に照射されるX線のエネルギーが内殻の結合エネルギーを越えた所で、光電子が球面波として放出されるが、光電子波はまわりの原子によって散乱され直接出て行く波と干渉することにより、光電子放出の遷移確率すなわち吸収係数に変調構造があらわれる。EXAFは励起原子のまわりの原子の動径分布(結合距離、配位数など)を与えるため、局所構造の解析手段として広く応用されている。一方、XANES領域では運動エネルギーが小さく強い散乱を受け多重散乱が無視できないため散乱原子の配置の対称性や電子状態にも敏感となる。

EXAFは(1)原子選択性、(2)長距離秩序を必要としない(構造の乱れた系にも適用できる)、(3)高精度(0.01 Å)に原子間距離が決定できる、(4)高感度であるなど多元系の構造解析手段として優れた性質をもっている。内殻励起後に正孔が基底状態に戻る際に内殻準位と正孔間のエネルギー差として放出される(Fig.2)。吸収スペクトルは一般にその感度に限界があるが、蛍光X線の収量が吸収係数に比例することを利用すると蛍光X線検出により高感度な測定が行える。表面や不純物などの希薄なへの適用では高輝度光源が必要である。挿入光源により高輝度ビームが利用できるようになったため表面局所構造の研究が実用領域には

いった。挿入光源のひとつであるウイグラーと半導体多素子検出器の組み合わせにより、 $10^{14}/\text{cm}^2$ 程度の特定期原子の内殻を選択的に励起して注目する原子の局所構造を詳細に調べることができる¹⁾。

硬X線領域(4~25keV)のX線の侵入距離は表面の原子層に比べてはるかに大きく、実際に得られる表面に関する信号は全体の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度にすぎないが、X線に対する屈折率は1よりもわずかであるが小さいので、試料にX線ビームを微小角度で入射させれば臨界角以下で全反射が起こり表面の情報を選択することができる²⁾(Fig.3)。表面敏感XAFSの測定原理をFig.3に模式的に示す。X線ビームは試料すれすれに入射させ全反射条件をつくと、放射光の偏光性から垂直および水平配置でそれぞれ表面原子層の面間、面内の動径分布が得られる。この方法によって半導体表面の結合長や原子配置を精密に「その場」観察することができるようになり、異種原子間の結合により生じる歪みや電荷移動が表面の原子配列に与える影響が次第に明らかになってきた。例えばSi(001)-(2x1)では表面原子は短い結合距離をもつ非対称なダイマーをつくることはよく知られているが、同じ電子構造をもつと考えられているSi(001)上の1原子層(ML)Geでは異常に長いダイマー結合がみだされている⁴⁾。

偏光依存性は表面構造のように次元性が低い場合には表面に垂直および平行方向の動径分布を独立に調べたり、構造モデルに対して射影成分を計算して実験と比較するなど

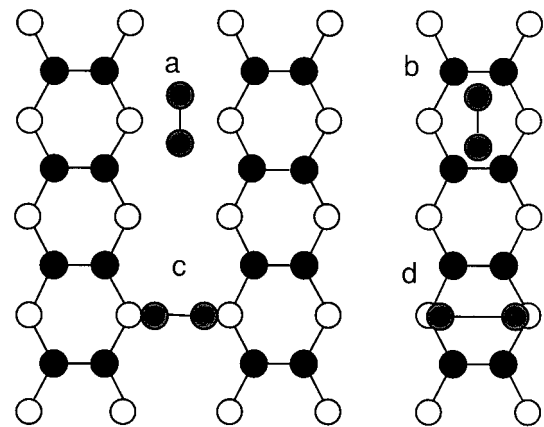


Fig.4 Si(001)上の吸着ダイマーの構造(a,b,c,d)

3次元的な原子配列を知るのに便利であるが、面内において異方的な配列をとる場合には面内の偏光依存性を調べることが効果的である。例をあげればFig.4にSi(001)-(2x1)上の吸着ダイマーの可能なサイトを示す。黒で示すのが最表面のダイマーで、灰色のものが吸着ダイマーである。4つの構造のうちa, bは表面ダイマーに直交しているがc, dは平行である。したがって面内の偏光依存性を調べると簡単にこれらは区別がつく。a, bを比べるとダイマー方向に偏光ベクトルを一致させた時に吸着ダイマーと表面ダイマーの距離に大きな差があるので、これらも区別できる。さらにc, dも偏光ベクトルが表面ダイマーと垂直な方向で見ると吸着ダイマーと表面ダイマーの距離が大きく異なるため容易に区別できる。このように表面吸着種に着目すれば偏光依存EXAFSにより吸着サイトを特定できる。

§ 3 アンジュレーター

3.1 光源としての特徴

アンジュレーターの特徴は、高輝度、平行性、コヒーレンスにすぐれていることその他、偏光性が容易に制御できることである。特に偏光制御は磁気円二色性(XMCD, X-ray magnetic circular dichroism)に有利な性質で、円二色性へのアンジュレーター利用は一足先に実験が開始されたESRFを中心に活発な研究が行われた⁵⁾。平行性のよい高輝度ビームが得られることも高分解能光学系にはうってつけのメリットである。反面、エネルギーバンド巾が狭く、一般にはXAFS(特にEXAFS)に必要なエネルギー領域を測定するには光源強度がピークを離れると強度が激減しそのままではスペクトル測定ができない。

EXAFSスペクトルを測定するには頻りに1keV程度の領域でエネルギー走査を行う。吸収端を選ぶ際には、より広いエネルギー範囲で中心のエネルギーを変える必要がある。CaからInまでの元素のK吸収端をカバーするために

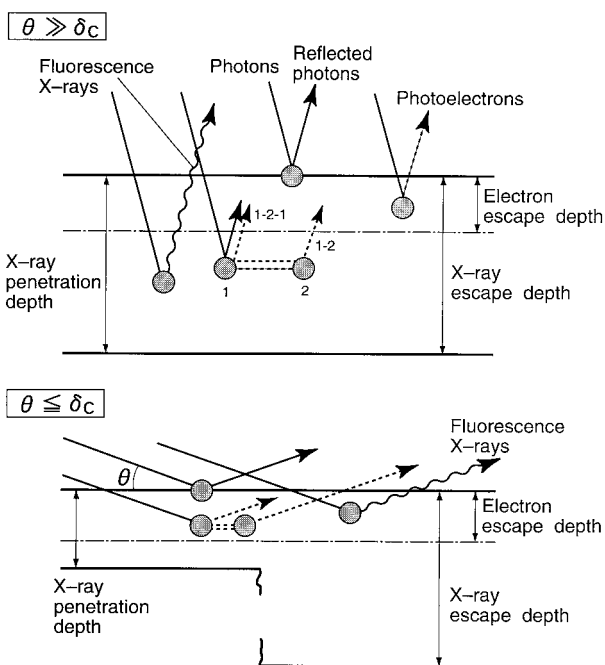


Fig.3 表面敏感XAFSの原理, 微小角入射により表面付近を選択的に励起

は、最大で24keVもの範囲をカバーしなければならない。アンジュレーターのエネルギーは磁場の強さと周期によって決まるため一定の周期の磁石列では磁石間隙(ギャップ)を変化させることによりピーク位置を移動することができる。これをアンジュレーターのギャップチューニングと呼ぶ。これによりピーク位置を制御し基本波長(1次光)と高次光(3次光)を使って硬X線領域(5-30keV)の領域を連続的につなげることができる。Fig.1にアンジュレーターのスペクトル分布をSPring-8のU32Vを例にとって示す。U32Vは真空中に磁石列を配置しているためin-vacuum型と呼ばれる。その主な仕様はTable 1にまとめたが、光源の特徴をはっきりさせるためにPhoton Factoryのウイグラーと比較して示した。アンジュレーターの発散(エミッタンス)が圧倒的に小さいことがわかる。アンジュレーターは高輝度ビームであるということは一目瞭然であろう。この図には高次光のピークもみえるがそれらの間にもやや広がった偶数次ピークがみえる。

このアンジュレーターの磁石列のギャップを変化させた場合のスペクトルをFig.6に示す⁶⁾。この結果からギャップを制御してスペクトル中心を分光器と同期して走査すれば1次光と3次光を組み合わせることにより、目的のエネルギー領域(5-30keV)を供給できることがわかる。K値^{注2}は磁場の強さで決まる光源の性質を決める重要なパラメータでギャップを小さくすればK値も減少しスペクトルは高エネルギー側へシフトする。この図には3つの異なるK値に対するスペクトルを重ねて示したが、連続的に変化させたときのピーク値の描くスペクトルを示したのがFig.7である。比較のためPhoton Factoryの放射光、ウイグラー

Table 1 挿入光源のパラメーター

	PF (BL13) ウイグラー / アンジュレーター	SPring-8 (BL10XU) アンジュレーター
光源サイズ		
(Horizontal)	1.66 mm	0.077 mm
(Vertical)	0.17 mm	0.024 mm
エミッタンス		
(Horizontal)	0.14 mrad	0.077 mrad
(Vertical)	0.02 mrad	0.0049 mrad
ポール数	13	139
周期長	18 cm	3.2 cm
Ky 最大値	25.2	2.3
最大磁場	1.5 T	0.78 T
ギャップ可変範囲	27-225 mm	8-50 mm
パワー	最大 5.4 kW	最大 11 kW
パワー密度	2.3 kW/mrad ²	470 kW/mrad ²

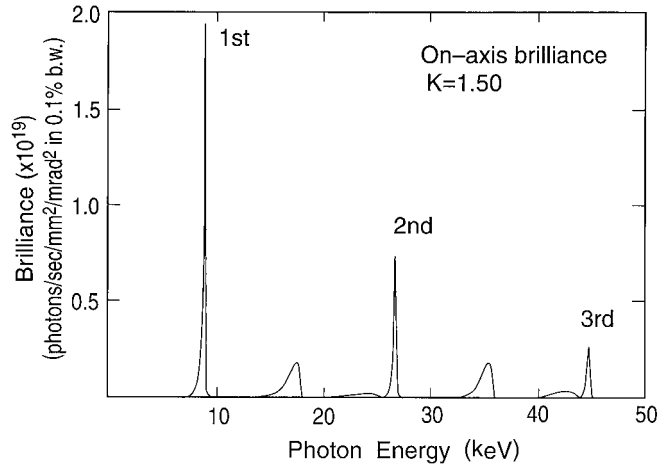


Fig.5 SPring-8 アンジュレーター(U32V)の輝度分布

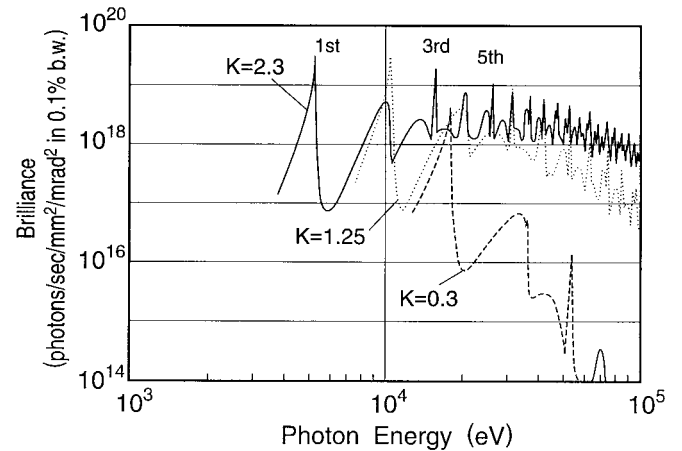


Fig.6 SPring-8 アンジュレーター(U32V)の輝度分布のK値依存性

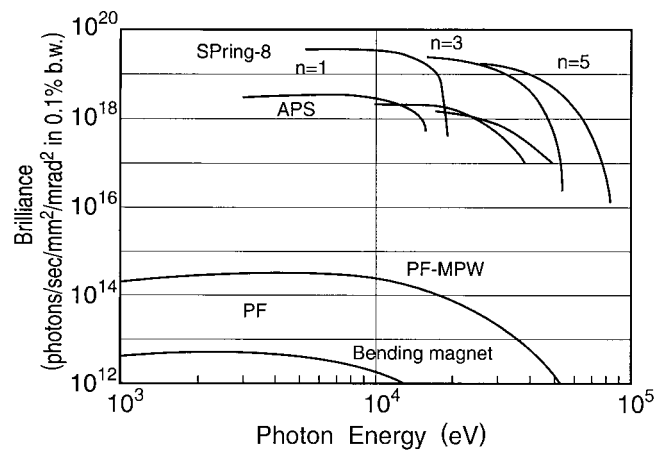


Fig.7 SPring-8 アンジュレーター(U32V)のK値を変化させたときのピーク輝度の変化

注2 $K = \frac{eH_0 u}{2 mc^2} = 0.934 B_0(T) u(cm)$, ここで u は電子軌道の最大曲げ角, B_0 は最大磁束密度, H_0 は最強磁場である。
 $\gamma = \{2(1 - \beta^2)\}^{-1/2}$ は電子のローレンツ因子, H_0 は最強磁場である。

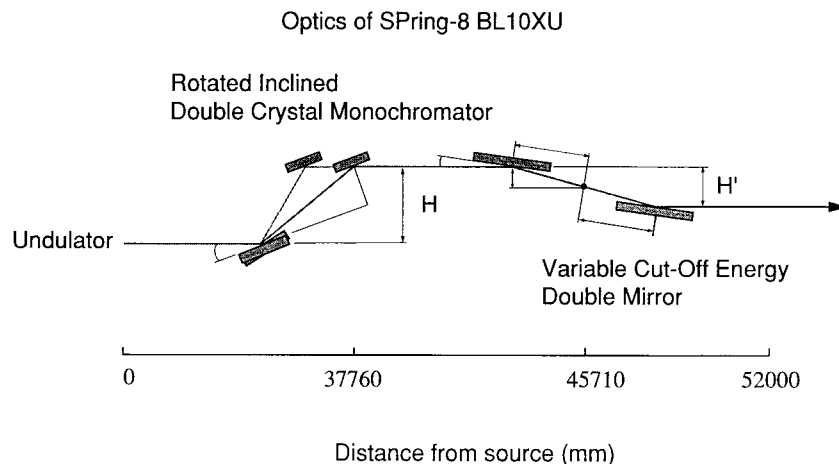


Fig.8 SPring-8のBL10XUの光学系

光,および7GeVの第三世代リングであるAPSの標準的なアンジュレーターの場合を示してある。輝度(brilliance)については Photon Factory のウイグラー光と比べて5桁, APSのアンジュレーターと比べても1桁高い。このことは一方で熱負荷では逆に不利となる。Table 1に示すようにウイグラーに比べてパワー密度が実に200倍にも達している。

3.2 アンジュレータービームラインの光学系

アンジュレーターはビームの平行性が高いので高輝度ビームが簡単な平行ビーム光学系で実現できる。ビーム発散の大きい第2世代放射光では広がったビームを収束するのにミラーや湾曲結晶などの光学素子が用いられるが,平行ビームではその必要がなくしたがって光学系はいたって簡素である。SPring-8のアンジュレータービームラインBL10XUの光学系(Fig.8)は2結晶分光器と可変臨界面角平行ミラー(2枚)からなる。1次光と3次光にSi(111)を用い2結晶分光器のブラッグ角走査と磁石列のギャップ調整の同期をとることにより,広いエネルギー領域で高輝度の単色ビームを得ることができる。この方法ではギャップを制御する速度をあまり大きくとれないので高速のエネルギースキャンには向かないが,最も基本的なアプローチである。

光学素子の設計においてはアンジュレーターの熱負荷(パワー密度)が最大の問題である。結晶表面の熱負荷を低減するため,ビームの縦横方向に照射面を広げる回転傾斜配置(Rotated inclined geometry)⁷⁾が用いられる。この方法ではパワー密度を直入射の1/57にまで下げられるため,ピンポストクーリングなどシリコン結晶の直接水冷技術により最大パワーの1/5である20mAの運転条件では熱負荷の深刻な問題はない。光線追跡を行うと回転傾斜配置では,非対称反射の2結晶分光器(+,-配置)となるため結晶

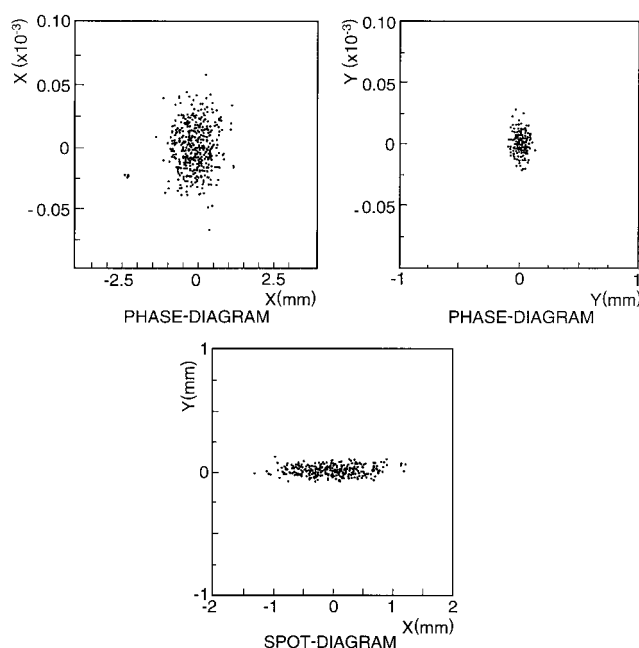


Fig.9 SPring-8のBL10XUの光線追跡による位相図(上)とスポット図(下)

の回折曲線が従来の約2倍となる結果で,エネルギー分解能が悪くなる恐れがあったが実際にエネルギー分解能を見積もると9keV付近で1.5eVとなりPhoton Factoryの場合よりむしろ向上している。幾何学的な分解能は発散が小さいこともあり全体のエネルギー分解能にはあまり寄与しないが,結晶の回折曲線に左右される。したがって将来的にはシリコンの熱膨張係数が零となる温度で用いる低温冷却法やより熱交換効率のよい結晶冷却法の開発が必要である。

Fig.9には光線追跡により得られたアンジュレーター軸上放射に対する位相図(X方向),位相図(Y方向),スポットを示した。計算は8keV X線についてのものである。位相図からX方向は発散ビームになっていることがわかる。位相図の傾きから仮想物面の位置を計算するとX方向は光

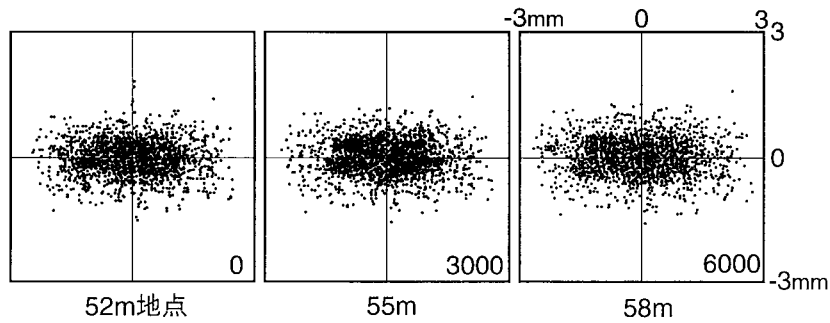


Fig.10 SPring-8のBL10XUの光線追跡によるビームプロファイル

源上方へ8m地点であるが、Y方向はアンジュレーターの中心位置で近似できる。Fig.10には光源から試料位置までの距離を52mから58mまで変化させた時のスポット図を比較したものであるが、この範囲でほとんど一定したビームサイズであることがわかる。

3.3 アンジュレーターチューニングの実際

アンジュレータースキャンについてさらに考察してみる。周期長 $\lambda_u=3.2\text{cm}$ 、磁極数 140 のSPring-8の標準的なアンジュレーターを考える。Fig.11にアンジュレータースペクトルおよび分光器のアクセプタンスを模式的に示した。ギャップ値を固定して分光器を低エネルギー側へ走査すると強度はa-bのように徐々に減少する。一定の強度になったところでギャップ値を増やしてアンジュレーターピークを低エネルギーへシフトさせると強度はb-cに沿って急激に増大する。この過程を繰り返し行くと鋸の歯上に強度の変動が周期的に起こる。このため入射ビーム強度はなめらかではないが一定の範囲内に変動を限定することができる。アンジュレーターギャップの変更を自動的に分光器とギャップを設定する制御ソフトを開発した。

Fig.12にSi(111)を用いた分光器のブラッグ角に対してピークを与えるアンジュレーターギャップ値を上段に分光器のエネルギーを下段に示した。上段の白丸が実測値で実線が多項式によるフィットである。制御のタイミングおよび方向と移動量はこの曲線から割り出すことになる。ここでブラッグ角 $\theta_B=4\sim7$ 度の高エネルギー領域をH-mode、 $7\sim21.5$ 度の低エネルギー領域をL-modeと呼びそれぞれ3次と1次光でカバーすることにした。これらの切り替えはブラッグ角で自動的に判断して切り替えるため、分光器を操作するユーザーは意識しなくてよい。ただし実際にはミラーのカットオフエネルギーを境にしてそれよりも高エネルギー領域に対してはミラーを光学系からは必ず必要があるのでH-mode、L-modeの切り替えはミラーの出し入れにも対応するように選んである。

制御のフローを Fig.13 に示す。キーパラメータは分光器のブラッグ角のみである。移動角度とモード切替の角度

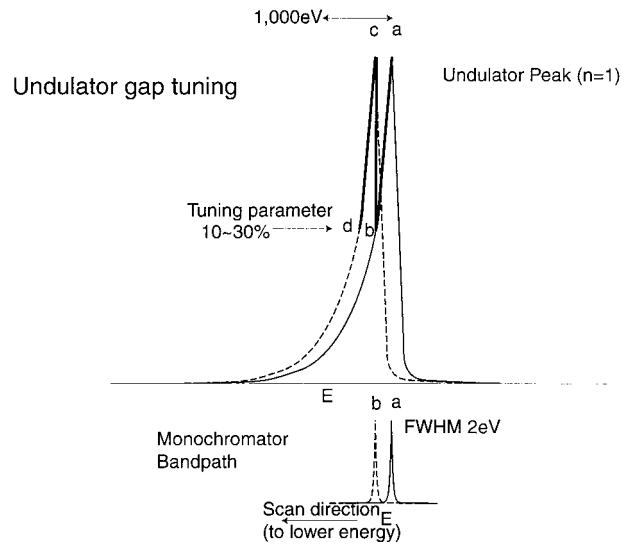


Fig.11 アンジュレーターのギャップチューニングと分光器の制御

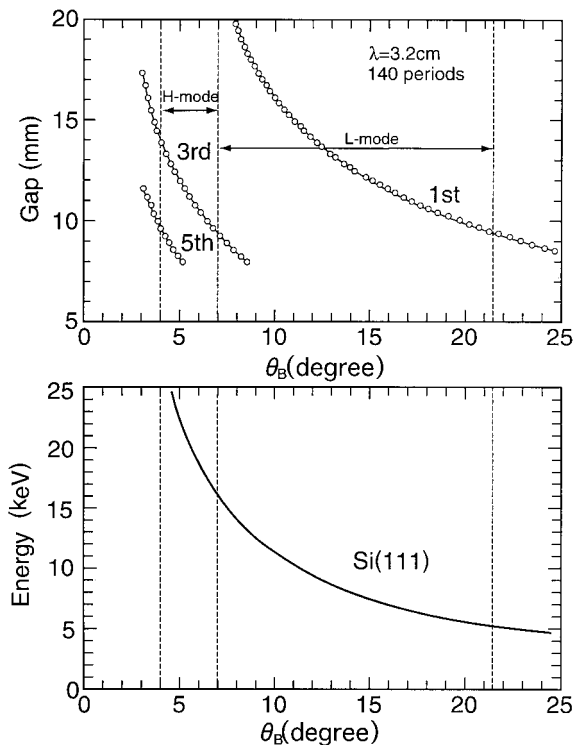


Fig.12 SPring-8 アンジュレーター(U32V)のギャップ(上)および分光器のエネルギー(下)のSi(111)を用いたときの分光器ブラッグ角依存性

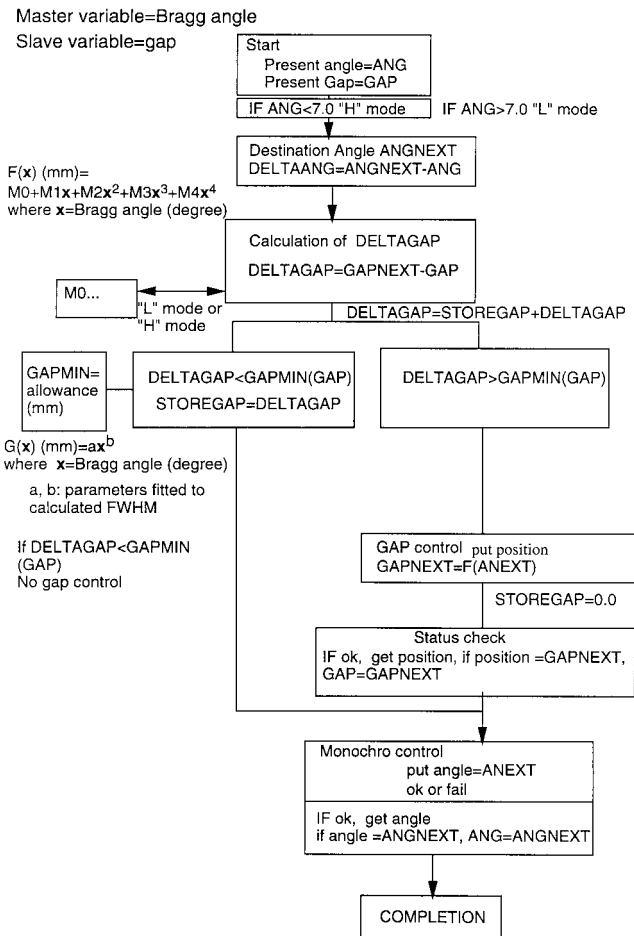


Fig.13 アンジュレータのギャップチューニングの制御フロー

(7度)の大小関係を判断してギャップの移動量を計算する。この時の計算は多項式が使われるがそれらの係数をモードに対応して与える。次にギャップ移動量は移動する境界値と比べられて、その値より大きければギャップを制御するが、それ以下であればストアされて次回の分と足しあわせる。この操作によって細かい移動を繰り返し行った場合、ストアされた移動量の合計が境界値を越えた時のみ移動を行う。ここで境界値を設定するためにはいくつか方法が考えられる。

例えば実際のビーム強度をモニターしてある強度を下回ったらギャップ移動を行う方法やピークから離れた場合の強度変化をプロファイルから予測して、移動を行う方法などである。我々は分光器の走査を特定のエネルギー領域で繰り返し行う分光実験においては、その都度、判定条件の変化する前者よりも常に一定のブラッグ角でギャップ制御がはいる後者が有利であると判断して後者を採用した。ただしプロファイルをギャップ値に対して計算を行うのは煩雑であるので、ギャップ値とピークの幅の関係を求め簡単な関数で近似して、エネルギー値で補間して用いることにした。実際には分光器やギャップ値の制御はビーム

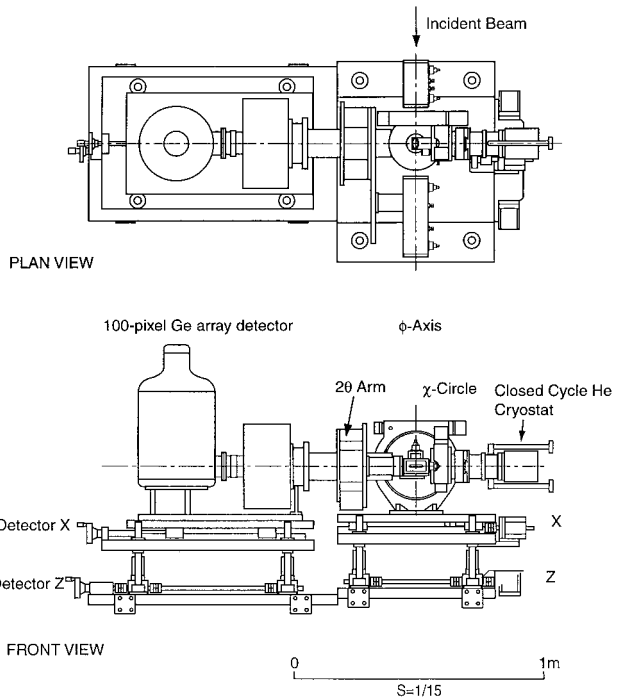


Fig.14 蛍光 XAFS 測定装置，平面図（上）および正面図（下）

ラインのワークステーションにコマンドを送出することによって行うため、これらを制御した後にステータスの確認作業を行っている。

§ 4 実験装置

ここでは実験装置について簡単に説明する。XAFS用ゴニオメータの平面および正面図を Fig.14 に示す。試料のオリエンテーションをクライオスタットに保ったまま高精度に制御できるように従来のXAFS装置とは異なり精密ゴニオメータにクライオスタットをマウントした。各軸の名称と自由度を次に示す。

- (1) ω 軸：試料の回転（4軸回折計でいうところの ϕ ）
- (2) 2θ 軸：透過ビーム用イオンチェンバー（定在波では反射ビームモニタとなる）
- (3) χ 軸：試料の傾き（偏光に対するふたつの配置（縦偏光，横偏光）以外も任意の角度に設定可能）
- (4) X 軸：架台の水平方向のトランスレーション
- (5) Z 軸：架台の垂直方向のトランスレーション

これらはマニュアルでステップモーターコントローラから制御できる。Fig.15に実験ハッチ内の配置を示す。実験ハッチには上流側にこの装置が、下流側にはDAFS^{注3}を目的とした小型のHuber回折計が設置されている。

Fig.16に実験装置全体(a)およびc軸にマウントされた

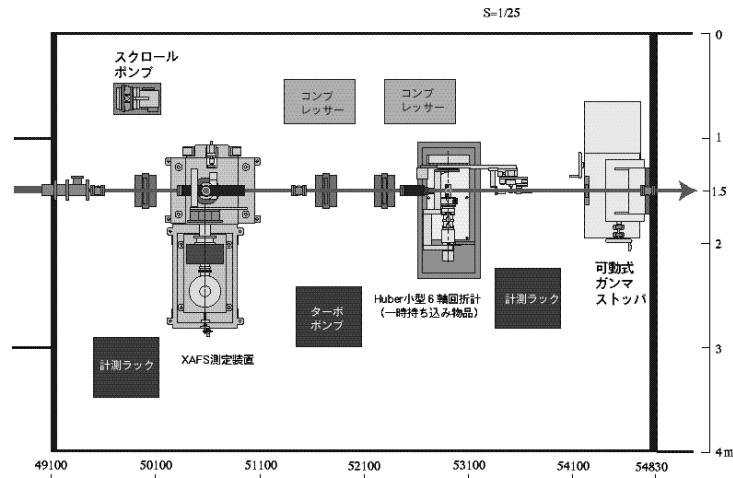
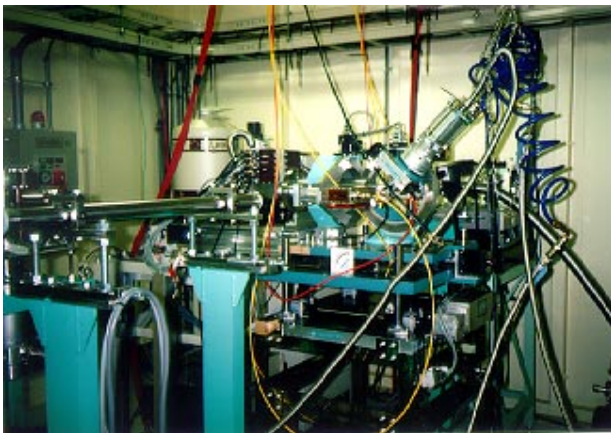
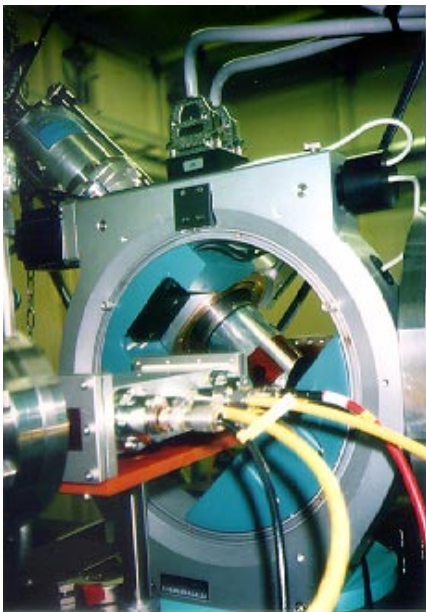


Fig.15 SPring-8のBL10XUの実験ハッチ平面図



(a)



(b)

Fig.16 蛍光 XAFS 測定装置，装置全景(a)とクライオスタット付近(b)

クライオスタット(b)の写真を示した。(a)は実験ハッチの下流から向かって右側から装置を眺めた写真で左手にのびるビームパイプは下流側にビームを供給するためのものである。装置の左手に見える液体窒素デユワーは蛍光 X 線計測のための半導体検出器のものである。(b)は上流側右手から撮影した装置の中心付近で、クライオスタット(偏光面が試料表面に45度になるような配置をとっている)に入射するビームの強度は左に入射ビームモニター(イオンチェンバー)で計測される。計測システムの構成を Fig.17 に示す。制御ソフトはC言語により記述されており、Linux 2.0.30上で動作する。半導体検出器については説明を省くが、ゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器⁸⁾を用いて100チャンネルデータの同時計測により高感度の蛍光 XAFSが可能になる。検出器の開発は終了し基本的な性能(エネルギー分解能は5.9keVで212eV)を満足していることが確かめられたが、今回のアンジュレータスキャンの評価は透過法によって行われた⁸⁾。

§ 5 結果

Fig.18に各モードでの実測のピークエネルギーと公表されている計算値との差を示す。わずかながら実測のピーク値はずれており、計算値に対する多項式フィットでは正確なピークチューニングはできないことがわかる。実測値と計算値のずれをプロットしたのが Fig.19である。この図

注³ X線回折微細構造(DAFS, Diffraction Absorption Fine Structureの略)と呼ばれる局所構造解析法。XAFSと同様に吸収端付近で入射エネルギーを変えながら特定の反射スポットの強度を測定すると得られる吸収端より高エネルギー側のEXAFSのような振動構造。X線回折の特徴である長距離秩序とXAFSの短距離秩序の両方を組み合わせることにより同じ原子種でも特定のサイトを調べることができる。

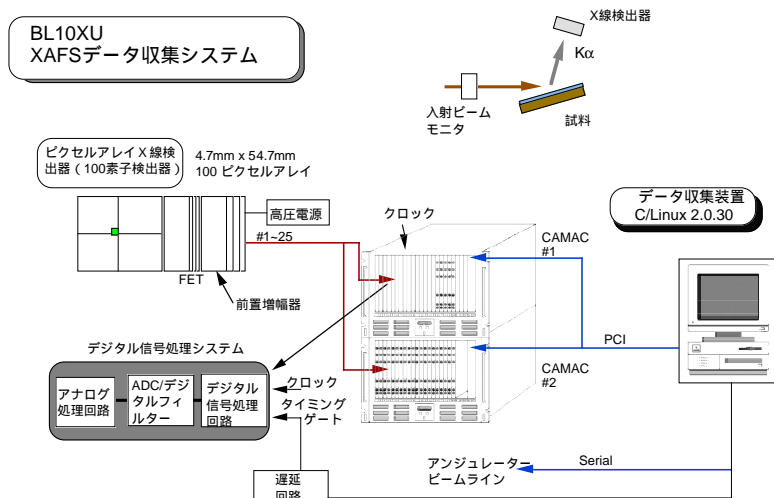


Fig.17 蛍光 XAFS 測定装置のデータ収集システムのブロック図

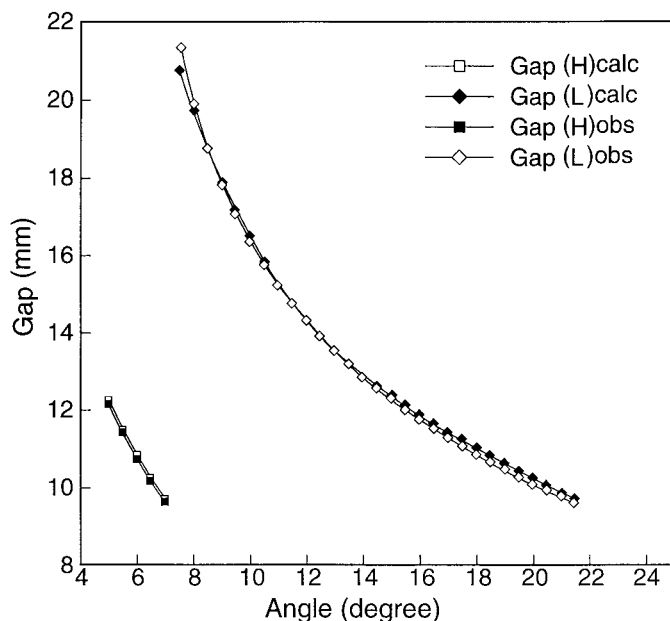


Fig.18 Si(111)を用いたときの分光器ブラッグ角に対するアンジュレーターのギャップ値計算値と実測値

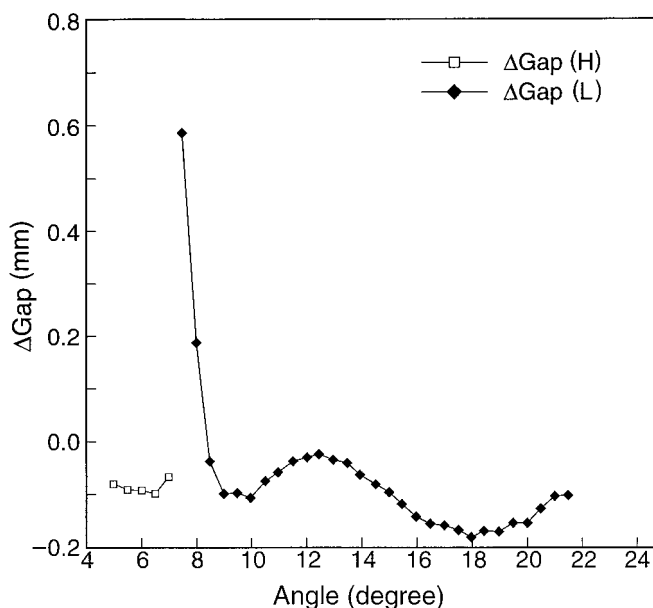


Fig.19 Si(111)を用いたときの分光器ブラッグ角に対するアンジュレーターのギャップ値計算値と実測値の差

からおおむね $\pm 0.2\text{mm}$ の範囲におさまるが 1 次光の高エネルギーの限界付近ではずれが大きい。このため実際の制御では実測値を多項式で近似して制御を行うことにした。

アンジュレータースキャンの評価は透過法で行い、標準試料である銅ファイル、粉末標準試料として Cu_2O 、 CuO を用い Cu K- 吸収端(9keV)で、高エネルギー領域での評価は $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 粉末を用い Ru K- 吸収端(22.1keV)で行った。透過法による X 線吸収スペクトル測定では入射ビーム強度 i_0 、透過ビーム強度 i をイオンチェンバーにより測定し $\ln(i_0/i)$ のエネルギー依存性を得る。今回の評価実験では入射ビームと透過ビームのイオンチェンバーには窒素ガス、アルゴンガスを使用した。通常は分光器の送り方向はエネルギーで高い方向すなわちブラッグ角で低角方向にとるの

が普通である。しかし機械的な安定性は重力に逆らう高角送りの方が安定であるため、高角側を順方向として低角方向の場合にバックラッシュを除去している。このことはアンジュレーターのピークチューニングに対しても都合がよい。すなわち分光器の高角側への送りでは非対称なピークの傾きがゆるやかな方向の変化となり、急激な強度変化をさけることができる(Fig.11)。分光器の主軸送りにはタイムラグがあるが、停止後のビーム安定性は極めて良好であった。

Fig. 20 に Cu_2O の Cu K-XANES 領域のスキャン結果を示す。この領域では i_0 の強度変化は一回だけはあるチューニングにより段差を生じるが、その他は滑らかな変化を示す。この図から明らかなように XANES 領域ではギャップ

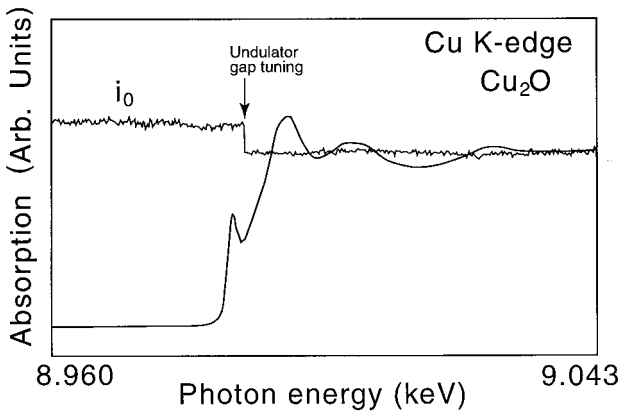
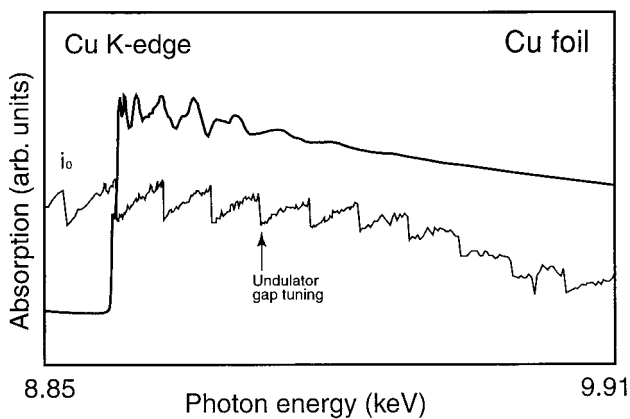
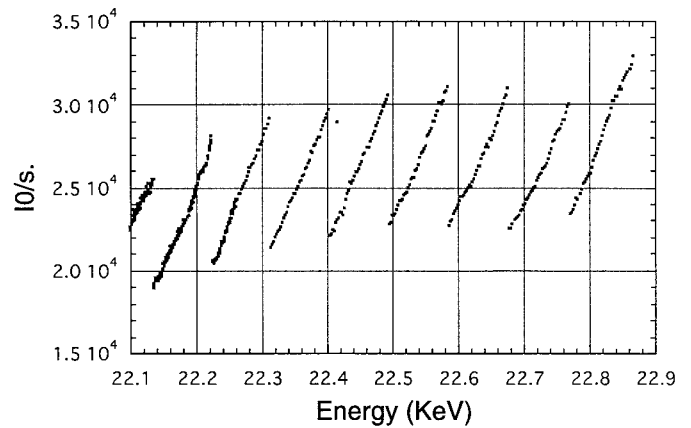
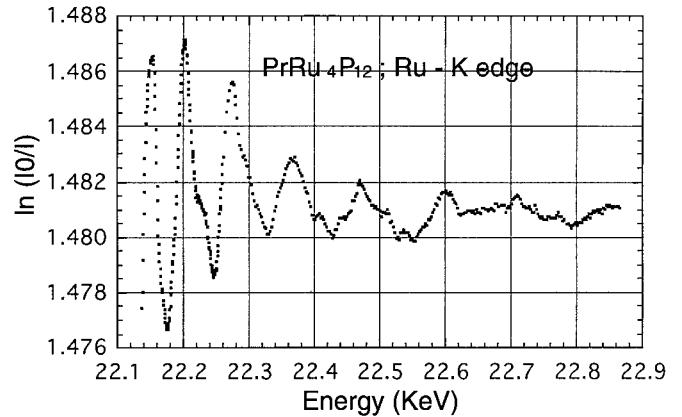
Fig.20 Cu_2O のCu K-XANES スペクトル

Fig.21 Cu フォイルのCu K-EXAFS スペクトル

固定でも測定が充分可能である。透過スペクトルには Cu_2O の XANES の特徴的な構造 (1s→4p 遷移の鋭い吸収など) がよく現れておりエネルギー分解能の高いデータが得られた。エネルギー分解能はPhoton FactoryにおけるSi(111)のデータより高く、むしろ回折曲線の幅が小さいSi(311)を使用した場合に近い(9keV付近で1.5eV程度と見積もられる)。Fig.21に銅フォイルのEXAFS領域のスキャン結果を示す。 i_0 のピーク強度にはチューニングにより周期的に階段状の強度変化がみられる。EXAFS領域(1 keV)ではこのようにピークチューニングを行うことが必要不可欠である。階段状の強度変化はギャップ制御の境界値を変更することにより、必要ならスキャンにかかる時間を犠牲すればさらに滑らかな変化にすることが容易にできる。

Fig.22に60K付近に金属非金属転移を示すことで興味を持たれている $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 粉末のRu K-EXAFSおよび i_0 を示す⁹⁾。チューニングにより i_0 には周期的に階段状の強度変化が観測されるが強度変化に対応する場所には異常はみられない。このことはチューニングによる入射ビーム強度の変動はビームモニターの規格化により完全にキャンセルされていることを意味する。

アンジュレーターを光源としたXAFSの本領が発揮され

Fig.22 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ のEXAFS(上)および入射ビーム強度(下)

るのは輝度が重要な場合であるが、典型的な応用分野は表面敏感XAFSのようにビーム幅が制限される分野である。実際に微小角入射条件では試料の寸法によって有効に利用できる幅は、全反射条件では50マイクロン程度であるから、収束しなければ数10分の1のしか利用できない。他にも微結晶、極端条件下での実験や粒界などを対象とする場合、高輝度ビームの必要性が高い。一方、試料の面積が充分とれる場合にはフラックスに依存することになりメリットはそれほど顕著ではない。

§ 6 まとめ

今回のアンジュレータースキャンによるXAFS測定の結果は以下のとおりである。

- (1) SPring-8 アンジュレーターのギャップを制御してXAFSスペクトルを透過モードで測定し、Si(111)分光結晶を用いて高エネルギー分解能のX線吸収スペクトルを測定できることを確認した。これまでの放射光ではSi(311)分光結晶で可能であったエネルギー分解能をSi(111)で実現することができた。
- (2) 2結晶分光器およびアンジュレーターの制御に成功し、ピークを適時チューニングしながら通常の放射光と同等の感覚で高輝度ビームによるX線吸収スペクトル測定が可能

となった。

今回の実験でアンジュレーターのピークを分光器の走査に対応してシフトさせることにより、最大輝度の約80%以内に保つことができた。そのような条件においては入射ビーム強度を正確にモニターして規格化すれば通常の放射光と感覚的には大差ない実験が可能である。一方、入射ビーム強度のさらに変化を小さくすることもギャップ制御のパラメータをその場で容易に変更できる。アンジュレーター制御の手法が確立したことで、アンジュレータースキャンXAFSは今後、蛍光計測システムの整備を経て応用研究フェーズにはいる。

今後の予定としてはゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器¹⁰⁾を設置して蛍光検出モードでのアンジュレータースキャンによるXAFS測定がある。計測システムの要であるデジタル信号処理システムの整備も終わり、各ピクセルからのデータを同時に計測するためのソフトウェアの完成をまって総合評価を行う。アンジュレータースキャン蛍光XAFSは感度、時間分解能、試料上の空間分解能、エネルギー分解能において質的な変革をもたらすであろう。これによってこれまで手の届かなかった新しい研究領域や測定技術が開拓されるものと期待される。

謝 辞

本研究のC言語による制御ソフトウェア開発に際しては、セイコーEG&G高橋修一氏、デジタル信号処理システムの開発にはXIAのBill Warburton氏にお世話になった。ここに感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 大柳宏之: X-Ray Absorption Fine Structure, Application of Synchrotron Radiation to Material Analysis ed. by H. Saisho and Y. Goshi, 1996 Elsevier Science B.V.
- 2) 大柳宏之, 挿入光源と第三世代XAFS—高輝度光源による新しい展開—電子技術総合研究所彙報62, 8 (1997) 385-394.
- 3) P. Krüger and J. Pollmann, Ab initio calculations of Si, As, S, Se and Cl adsorption on Si(001) surfaces, Phys. Rev. B47 (1993) 1898-1910.
- 4) H. Oyanagi, K. Sakamoto, R. Shioda, Y. Kuwahara and K. Haga, Ge overlayers on Si(001) studied by surface-extended x-ray absorption fine structure, Phys. Rev. B52 (1995) 5824-5829.
- 5) S.W. Lovesey and S.P. Collins, X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials (Clarendon Press, Oxford, 1996).
- 6) 北村英男, SPring-8 光源パラメーター (1994)より抜粋.
- 7) Y. Kashihara, H. Yamazaki, K. Tamasaku and T. Ishikawa, Position of exit X-rays from rotated-inclined double-crystal monochromators, J. of Synchrotron Radiation, 5 (1998) 679-684.
- 8) H. Oyanagi, M. Ishii, C.H. Lee, N.L. Saini, Y. Kuwahara, A. Saito, Y. Izumi and H. Hashimoto, Rapid & Sensitive XAFS Using Tunable X-Ray Undulator, J. of Synchrotron Radiation (1999) in press.
- 9) 李哲虎, 大柳宏之, 関根ちひろ, 城谷一民, PrRu₄P₁₂のXAFS, 日本物理学会 1998 年秋
- 10) 電総研ニュース (第 589 号) ゲルマニウム 100 ピクセルアレイ検出器の開発に成功 (1999. 2.15 受付)

著 者 紹 介



大 柳 宏 之

Hiroyuki OYANAGI

電子基礎部 先端放射光応用ラボ

E-mail: oyanagi@etl.go.jp

放射光X線分光による局所構造に関する研究に従事。高温超伝導, 半導体表面, 非平衡系における構造と物性を局所構造の立場で追求している。



石 井 真 史

Masashi ISHII

理化学研究所 高輝度光科学研究センター

E-mail: ishiim@sp8sun.spring8.or.jp

大型放射光施設計画推進本部を経て, 1997年より現在に至る。



李 哲 虎

Chul-Ho LEE

電子基礎部 表面物性ラボ

E-mail: chlee@etl.go.jp

1997年より新技術事業団科学技術特別研究員。中性子散乱, 現在はX線吸収スペクトルによる格子歪みに関する研究に従事。



Naurang L. SAINI

ローマ大学

原子力招聘研究員にて1997年より1998年3月まで電総研に滞在。X線吸収スペクトルによる格子変調(ストライプ)を中心とした高温超伝導体の物性研究に従事。



桑原 裕司
Yuji KUWAHARA
大阪大学基礎工学部精密科学専攻助教授
E-mail: kuwahara@prec.eng.osaka-u.ac.jp
放射光 X線回折, X線吸収スペクトルによる表面構造解析の研究に従事。



喜利 元貞
Motosada KIRI
島津製作所技術研究本部技監
電子デバイス作成技術, データ処理技術の計測分野への応用。



斉藤 彰
Akira SAITO
大阪大学基礎工学部精密科学専攻助手
E-mail: saito@prec.eng.osaka-u.ac.jp
放射光 X線回折, X線定在波による表面構造解析の研究に従事。



神野 正文
Masafumi JINNO
島津製作所システム開発センター
E-mail: jinno@shimadzu.co.jp
分光分析装置, 光学設計。



橋本 秀樹
Hideki HASHIMOTO
東レリサーチセンター無機分析室
E-mail: Hideki_Hashimoto@trc.toray.co.jp
放射光 X線回折, X線吸収スペクトルによる無機材料の分析・評価。



上野 良弘
Yoshihiro UENO
島津製作所ソフトウェア開発センター
E-mail: ueno@shimadzu.co.jp
分析用ソフトウェア開発, 光学設計。



泉 康雄
Yasuo IZUMI
東京工業大学総理工学化学環境工学専攻助手
E-mail: yizumi@chemenv.titech.ac.jp
X線吸収スペクトルによる触媒およびモデル化合物の研究に従事。