

BL27SU 軟X線光化学

軟X線光化学ビームライン (BL27SU) は、分光素子を介さず高強度軟X線を利用できる照射実験ステーション (B-ブランチ) と、不等間隔刻線平面回折格子型分光器 (VLS-PGM) により単色化された超高分解能軟X線を利用できる分光実験ステーション (C-ブランチ) を備えている^[1]。現在は、主に分光実験ステーションを中心に、気相から固体試料に至るまで幅広い系を対象として活発なユーザー利用が行われている。本報では、2008年度に実施したビームラインのアップグレードの状況を中心に報告する。

1. 部分蛍光収量法を用いた、完全な元素選択的軟X線 XAFS測定システムの構築

軟X線ビームラインでは、マイクロチャンネルプレートやフォトダイオードを利用した蛍光収量法によるXAFS実験を行ってきた。しかしながら、これらの検出器を利用した測定では、得られる情報は全蛍光収量である。軟X線励起では、入射光子が励起できる元素吸収端は全て同時に励起される。そのため、複数の元素からなる化合物を測定対象とした場合、全蛍光収量法では目的としている元素の信号強度に対するS/B比が低下する。そこで、完全な元素選択的NEXAFS分光解析による物質の電子状態解析を実現すべく、シリコンドリフト検出器 (SDD) を利用した部分蛍光収量測定装置を新たに導入した。

導入したSDD検出器には、低エネルギー側はホウ素の蛍光X線 (0.17kV) までの測定を可能とするため、真空窓

としてポリイミド膜を採用した。回折格子分光器の励起エネルギー掃引と、SDD検出器による蛍光X線分析スペクトル測定を同期させることで、二次元蛍光X線スペクトル (励起光vs蛍光X線) を簡便に計測できるシステムを構築した。図1は、SUS304のリン K-吸収端における二次元蛍光X線スペクトル (左) ならびに各種収量法によるNEXAFSスペクトルの比較 (右) である。リンのK-殻吸収端エネルギーでは、試料に含まれるCr、Fe、NiのL殻電子ならびにSiのK殻電子も同時に励起され、蛍光X線スペクトル上にはこれら元素の蛍光X線信号が強く現れている。また、Pの蛍光X線ピークの高エネルギー側にもピークが見られるが、このピークは二次元蛍光X線スペクトル上では励起エネルギーの変化にตอบสนองしてピーク位置がシフトしていることから、弾性散乱に由来するピークであると推測される。蛍光X線強度を鳥瞰図として計測することにより、全蛍光収量に含まれる様々な成分のエネルギー依存性が明確に区別されている。

図1の右図は、各種収量法によるNEXAFSスペクトルの比較である。部分蛍光収量スペクトルは、二次元蛍光スペクトルから、リンの蛍光X線成分のみを切り出すことでスペクトルを得た。全電子収量法では全く構造が見えないリンK-殻領域においても、全蛍光・部分蛍光収量法では明確なXAFS構造が観測されている。全蛍光収量法では、Cr、Fe、Ni、Siさらには弾性散乱の影響によって高いバックグラウンドが生じており、PのXAFS信号は傾いたバックグ

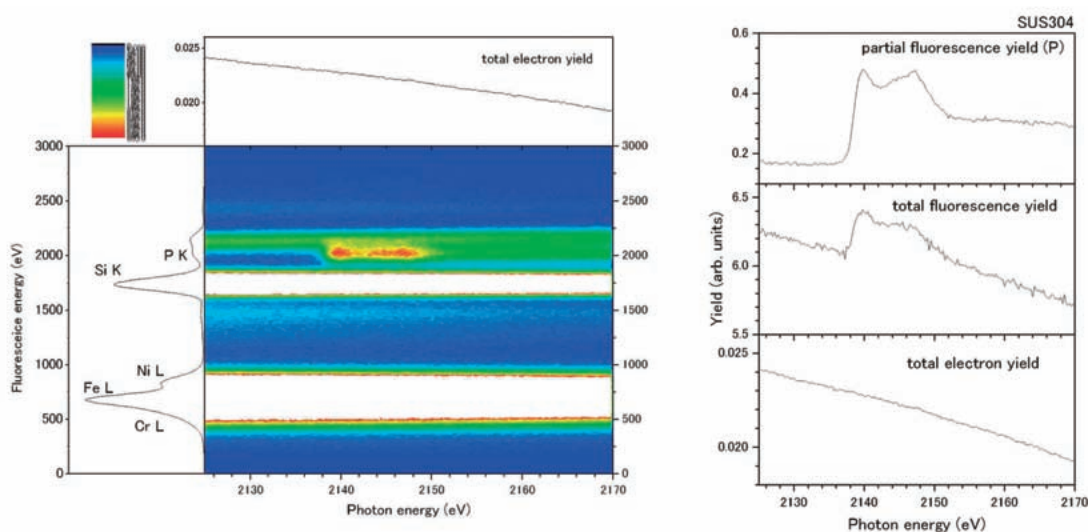


図1 (左) SUS304の、リン K-吸収端における二次元蛍光X線スペクトル。蛍光X線スペクトルと全電子収量スペクトルも同時に示した。(右) 全電子・全蛍光・部分蛍光収量法によるNEXAFSスペクトルの比較。

ランド上に僅かに見える程度である。しかしながら部分蛍光収量法ではバックグラウンドは低く抑えられ、リンのNEXAFS構造が明確に観測できている。

SUS304に含まれるリンの含有量は<0.045wt%である。部分蛍光収量法を使用することで、450ppm以下の低濃度元素のNEXAFS測定が可能であることが確認された。本システムの導入により、全蛍光収量法では観測できなかった希薄試料系に対しても、高精度で元素選択的な軟X線XAFS測定が可能となった。

2. 斜入射配置測定による固体光電子分光の検出効率の向上

BL27SUのC-ブランチ最下流には光電子分光装置が設置され、固体試料を対象とするユーザー実験が行われている。一般に光電子分光では、固体中で励起された光電子が表面から脱出することのできる深さ（脱出深度）に対して、励起光はより深く試料中に侵入する。しかし、脱出深度よりも深いところで励起された電子は試料表面に到達することができず、光電子分光の検出強度に寄与しない。この非効率性を解消して検出強度を上げる方法として、斜入射配置での測定が知られている。試料表面に対して励起光を斜入射で照射して光の侵入深さをできるだけ浅くすることにより、表面から脱出できる光電子の割合を増やすことができる。ただし、これを行うには試料の表面が平坦で、かつ比較的広い面積を持つ必要がある。これまで、BL27SUの光電子分光装置の試料マニピュレーターは斜入射配置の実験に適していなかった。今回、検出効率の向上を目的に斜入射実験用のマニピュレーターを新たに増設した。シリコン基板を用いて光電子検出強度を従来のマニピュレーターと比較したところ、4倍程度の強度の向上が確認された。BL27SUではシリコン基板上に生成した酸化膜の評価等の実験が一部のユーザーによって行われているが、今回の改造により、このような平坦面を持つ試料の実験を効率よく行うことが可能となった。

参考文献

- [1] H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Kishimoto, M. Tanaka, M. Irie and T. Ishikawa : *Nucl. Instr. Methods*, **A467-468** (2001) 529-532 ; K. Ueda : *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2003) R1-R47.

利用研究促進部門 分光物性Ⅱグループ
為則 雄祐、木下 豊彦
応用分光物性グループ
室 隆桂之