

KEK放射光利用技術入門コース - XAFSラーニング資料(基礎編) -

< 3 . 中級 >

3章では、透過法では測定が難しい微量元素に着目できる蛍光収量法、薄膜試料など表面敏感な測定が可能な電子収量法、さらに反応過程のIn-situ観察に適用される時間分解測定法について述べる。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

目次

3 . 中級

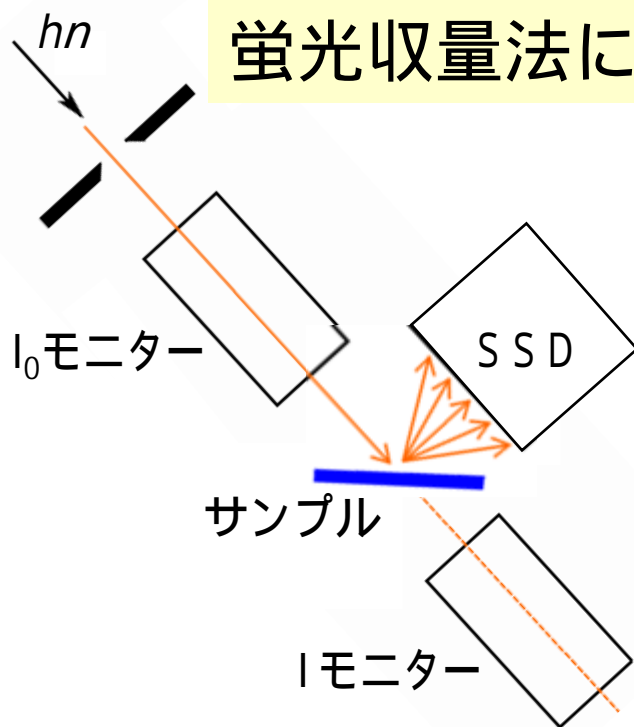
3 . 1 蛍光収量法

3 . 2 電子収量法

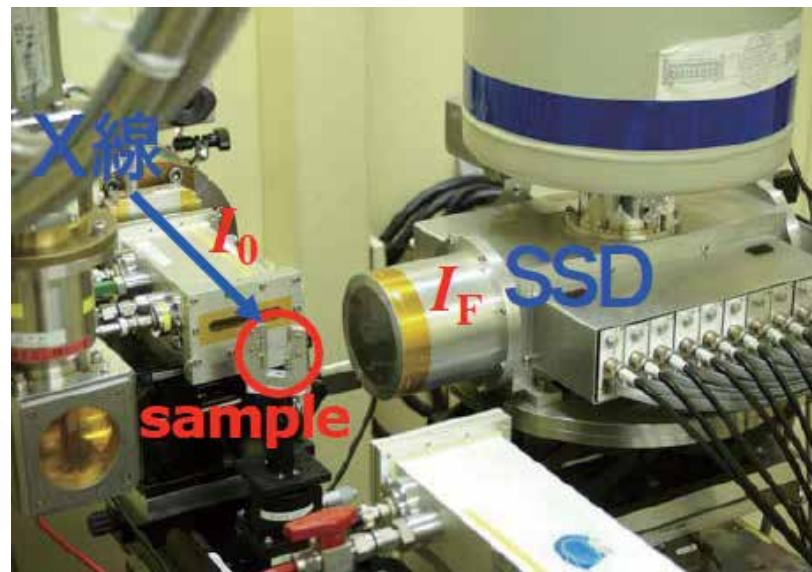
3 . 3 時間分解測定法

3.1 蛍光収量法(1)

透過法の吸収スペクトルでは、XAFS振動の大きさは試料中の対象元素の量に比例するため、対象元素が微量な時、あるいは基板上的薄膜のように絶対量が少ない時には測定精度が下がったり、検出できなかつたりする。物質百分率0.1atm%以下の濃度の場合、下図のように検出器にSSDを用いて微量な対象元素から発生する蛍光X線を検出する蛍光収量法を適用することができる。写真のSSDは2章でも示したように、SSDを19個使用し、検出できる立体角を大きくしている。適用限界は数ppm程度までである。



蛍光収量法におけるXAFS測定装置の配置

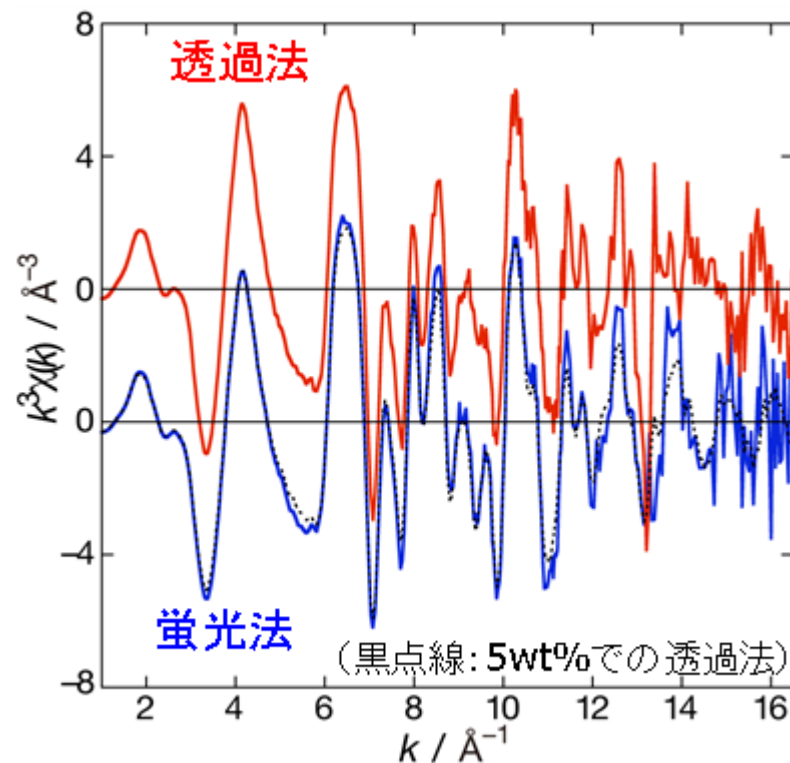
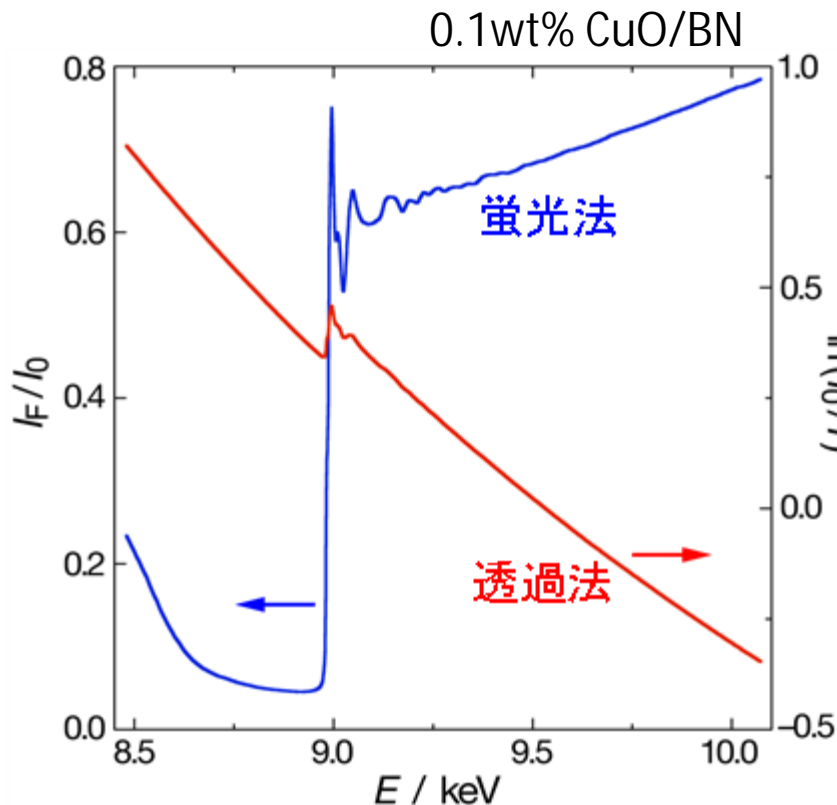


3.1 蛍光収量法(2)

CuO濃度0.1wt%にBNで希釈した粉体試料の**蛍光収量法**と**透過法**でのXAFSスペクトル。

左図のXAFSスペクトルでは蛍光収量法でEXAFS部の振動が明瞭に観察できる。

右図の $k^3c(k)$ 曲線においても蛍光収量法では高 k 部で低ノイズで、5wt%での透過法の結果とも一貫性が良いデータが得られている。



3.1 蛍光収量法(3)

透過法と蛍光収量法の使い分け

測定の基本は透過法

どうしても透過法で測定できない場合に蛍光収量法を用いる。
高濃度の試料の蛍光X線測定においては、**自己吸収**によってスペクトルが歪む。

蛍光法の方が良い試料

(1) Thick and Dilute (希薄試料)

- ・0.01mol/l aq.
- ・半導体中のドーパント

(2) Thin (and Concentrated)*

- ・薄膜、吸着層

* 蛍光X線強度は、(2)式のように試料の膜厚dに比例する。薄膜であるので、結果として高濃度が必要となる。

蛍光X線強度 I_f は(0)式で与えられる

$$I_f = I_0 \frac{\varepsilon(\Omega/4\pi)\mu_x(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)} \left\{ 1 - \exp[-\mu_t(E) - \mu_t(E_f)]d \right\} \quad (0)$$

W: 検出器の立体角、 η_t : 試料全体の線吸収係数
 η_x : 目的元素の線吸収係数、E: 入射X線のエネルギー
 E_f : 蛍光X線のエネルギー、d: 試料の厚さ、x: 光路長

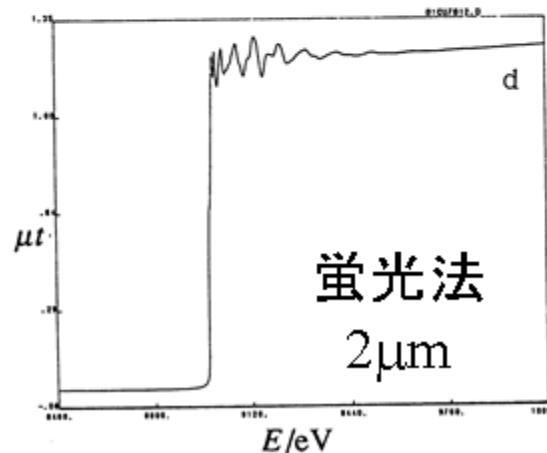
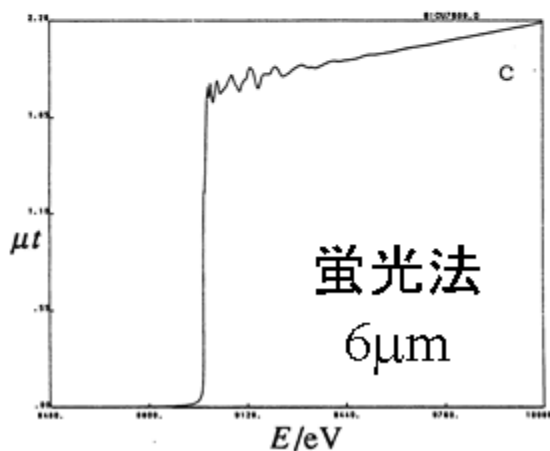
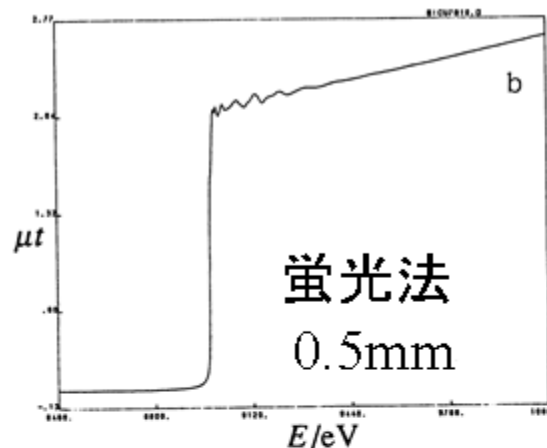
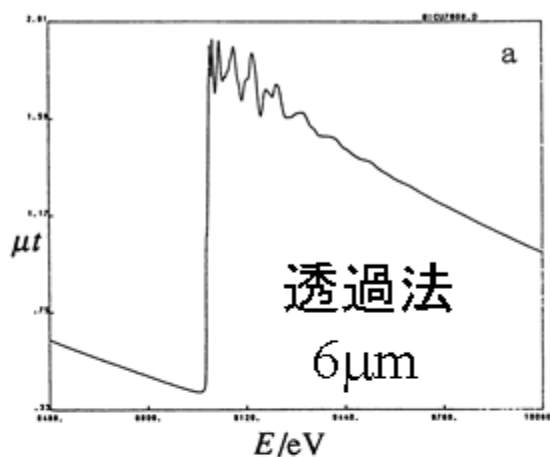
(1) 希薄試料のように試料が十分に厚く、かつ、目的元素が十分に希薄な時 ($[\mu_t(E_f) + \mu_t(E)]d \gg 1$)、(2) 試料の厚さが十分に薄い時 ($[\mu_t(E_f) + \mu_t(E)]d \sim 0$)、式(0)は、(1)式と(2)式のように近似できる。

$$I_f = \frac{I_0 \varepsilon(\Omega/4\pi)\mu_x(E)}{\mu_t(E_f) + \mu_t(E)} \quad (1)$$

$$I_f = I_0 \varepsilon(\Omega/4\pi)\mu_x(E)d \quad (2)$$

3.1 蛍光収量法(4)

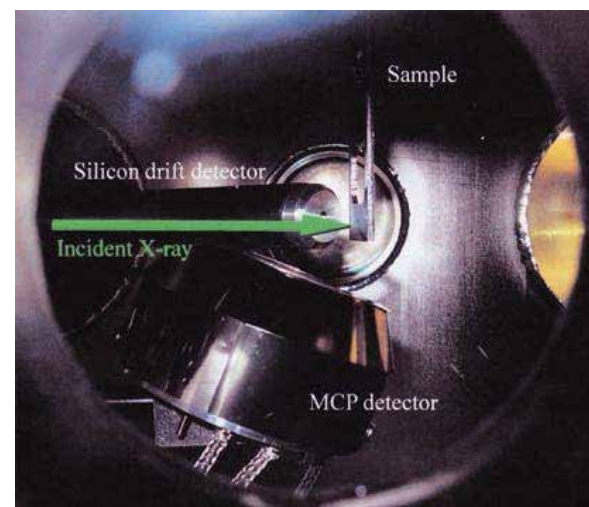
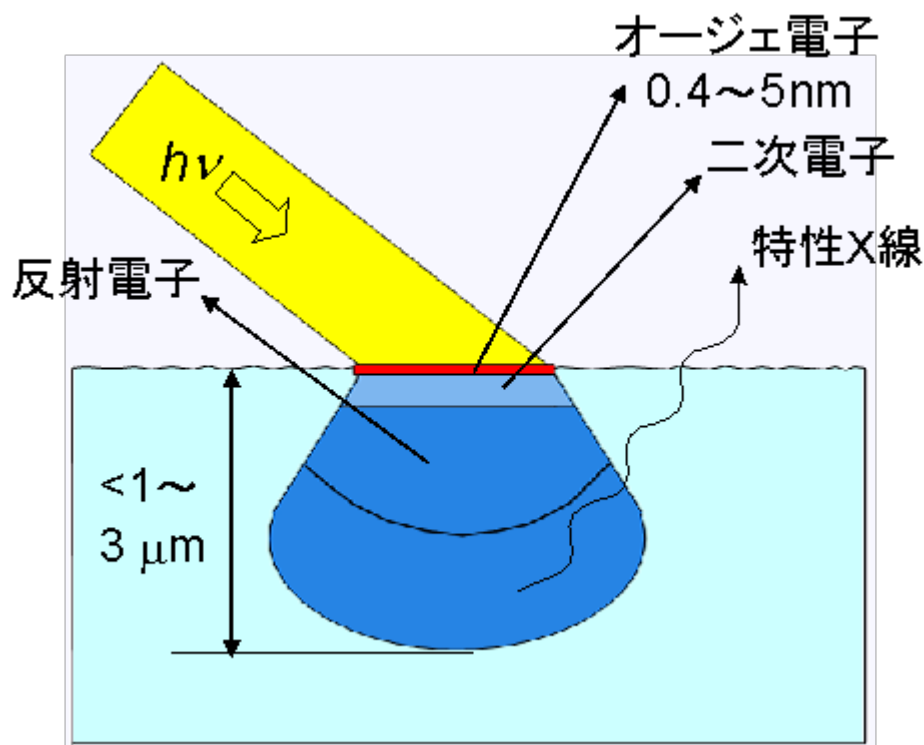
Cu箔での透過法と蛍光収量法での測定例



透過法に比べ、蛍光収量法ではスペクトルが歪んでくる。

3.2 光電子収量法(1)

励起X線吸収によって放出されるオージェ電子またはオージェ電子によって励起される二次電子を捉えることにより、蛍光収量法と同様にX線吸収スペクトルに相当するものを得ることでできる。オージェ電子の表面からの脱出深さが0.4~5nmと浅く、表面に敏感な測定が可能である。但し、真空を必要とする。

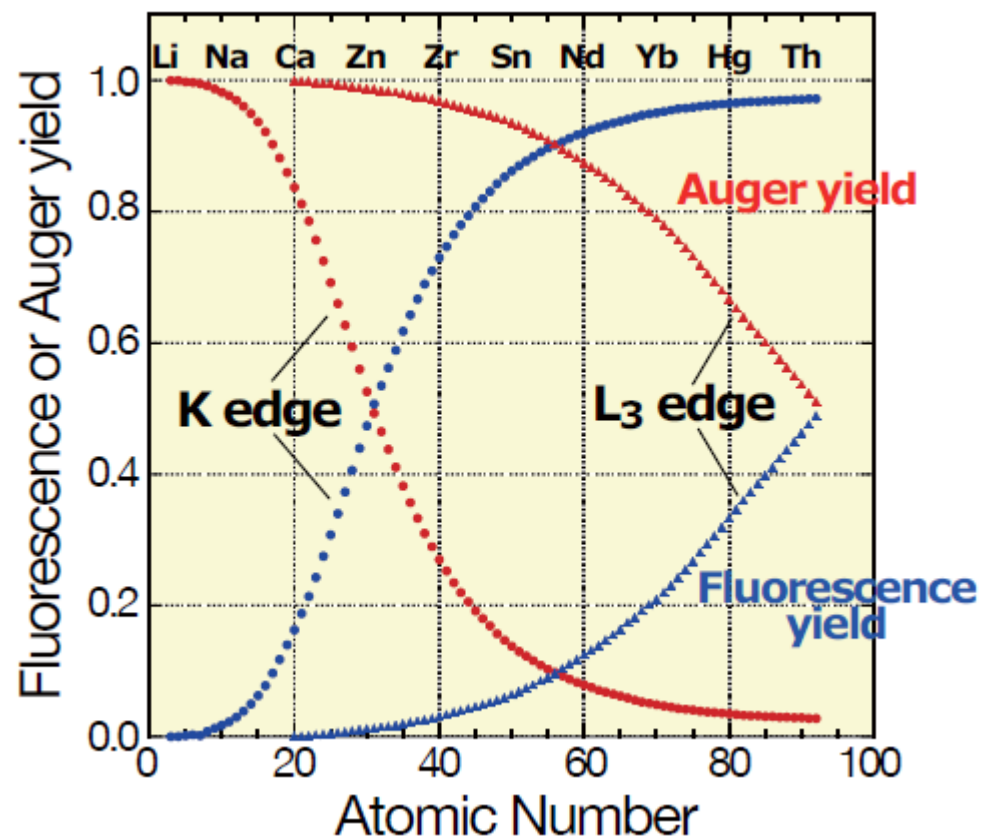


オージェ電子収量法(AEY)
MCPを検出器とする。
全電子収量法(TEY)
試料電流で全電子を検出
部分電子収量法(PEY)
アナライザーや阻止電場で
電子のエネルギーを選別

3.2 電子収量法(2)

オージェ電子収量法の利点と注意点

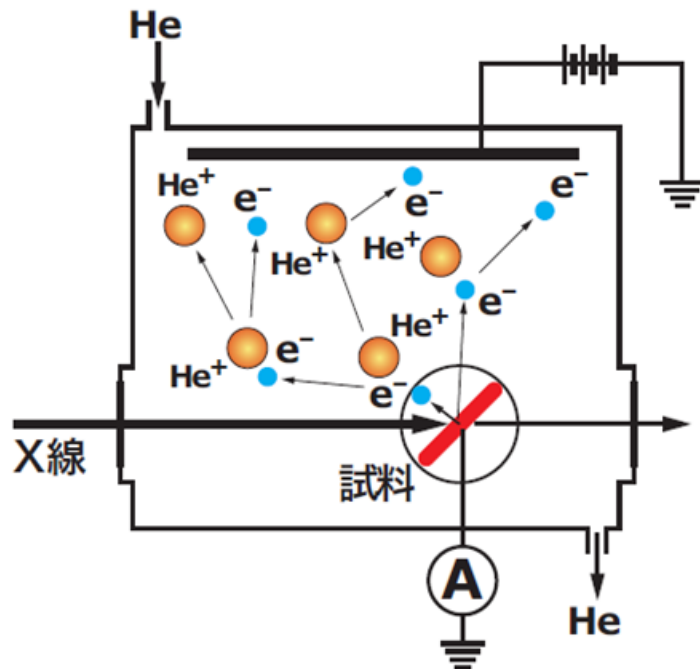
- (1) 分析深度が元々浅く(0.4 ~ 5nm)、検出深度はエネルギー स्क्यान中に变化しない。
- (2) 厚み効果を気にする必要がない。
- (3) 軽元素での感度が高いが、重元素側では感度が下がる(右図)。



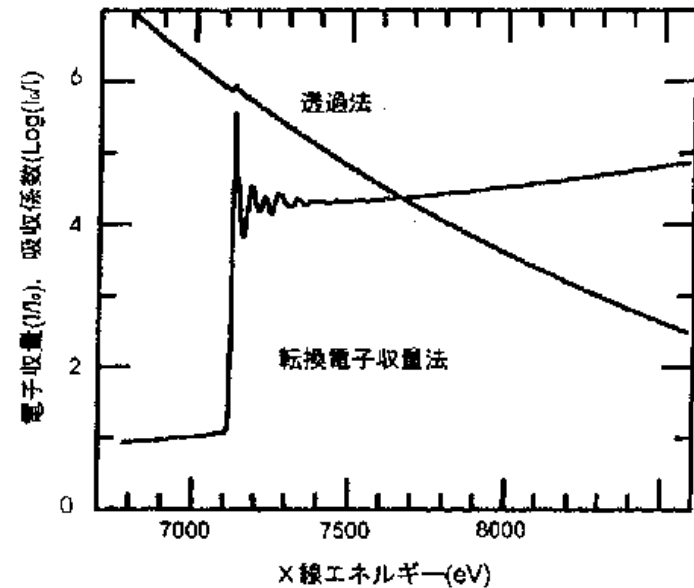
3.2 電子収量法(3)

He転換電子収量法

He雰囲気下では、試料から放出されるオージェ電子又は二次電子がHeをイオン化し、 He^+ を発生する。He転換電子収量法は、このHeに転換された電荷を測定する方法である。オージェ電子の脱出深さが浅いために表面敏感な情報を得られ、真空を必要としない。



ガラス基板上の Fe_3O_4 ($t < 1\mu\text{m}$)



3.3 時間分解測定法(1)

XAFSでは対象元素の電子状態や近接原子間距離、配位数等の情報が得られるので、化学反応の変化に応じた短時間で測定できると反応メカニズムをダイナミックに調べることができる。これを実現するため様々な方法のXAFSの時間分解測定法が開発されている。

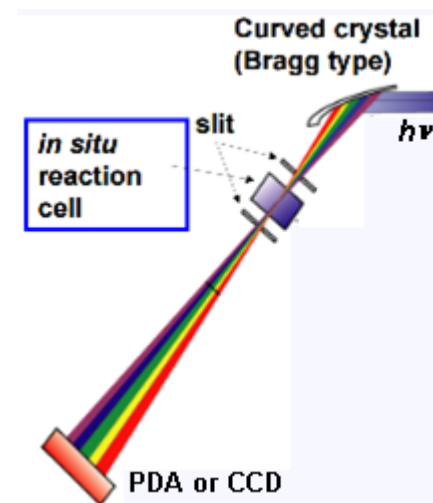
QXAFS (Quick scan XAFS)

通常のXAFS実験と基本的に同じ構成で、高速に分光器を掃引する。時間分解は、通常秒～分オーダー。最短では10m秒オーダー。透過法、蛍光収量法、電子収量法等が可能。

DXAFS (Dispersive XAFS)

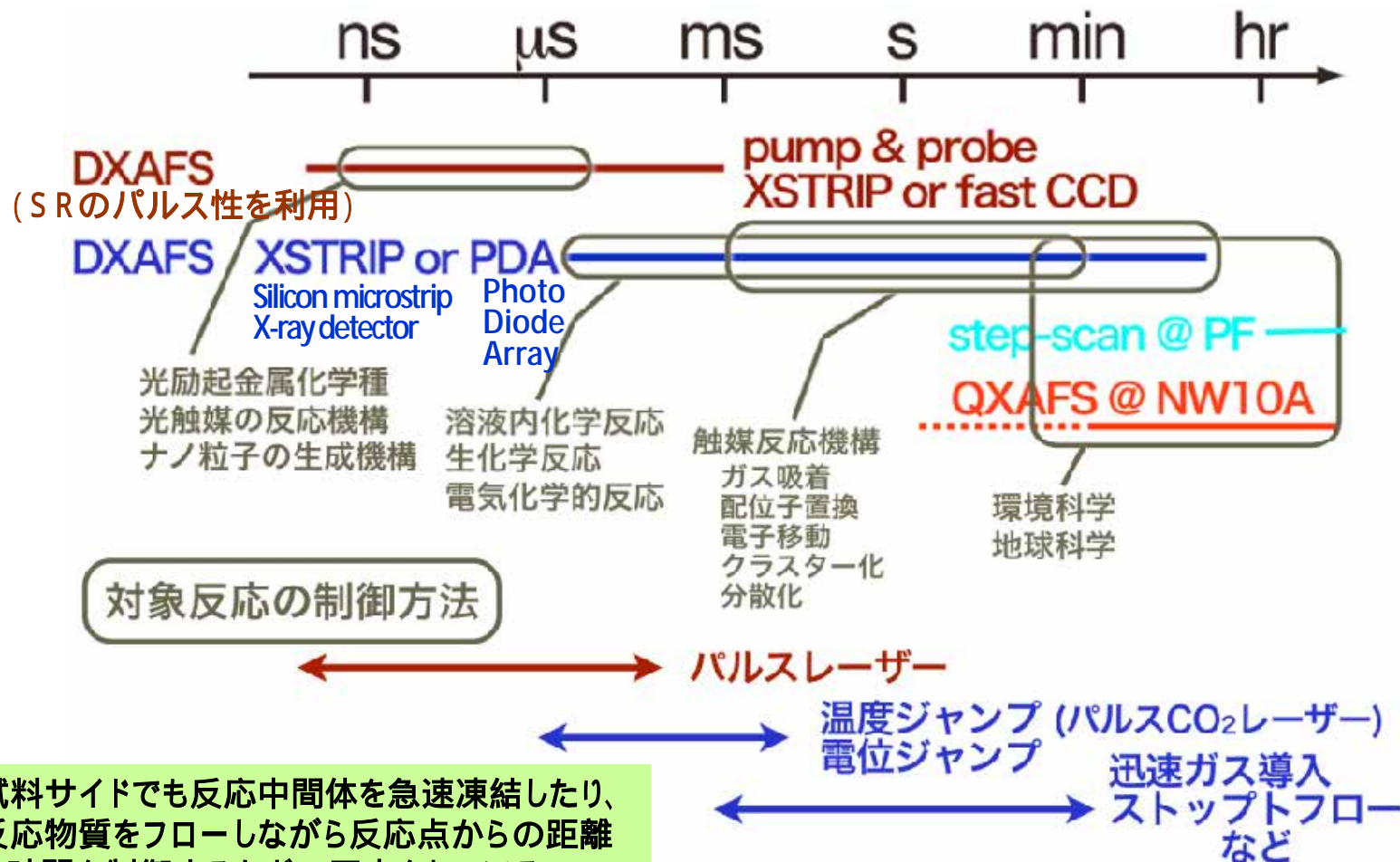
分散型光学系によりXAFSに必要なエネルギー領域の吸収測定を一度に行う(右図)。時間分解は、通常は秒オーダー。最短ではm秒からさらにサブn秒。機械的に動く部分が無いので高速化が可能。

SRのパルス特性を利用した超高速時分割XAFS
時間分解は、最短で100p秒。



3.3 時間分解測定法(2)

各時間分解測定法の測定に要する時間と対象となる化学反応の時間



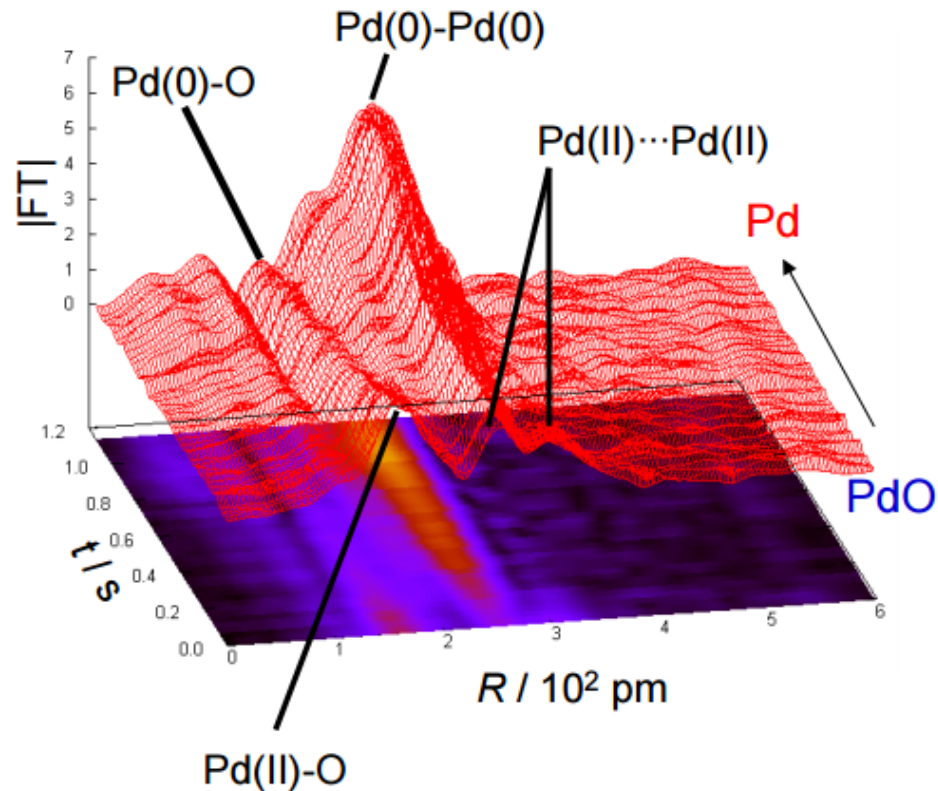
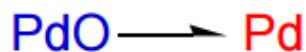
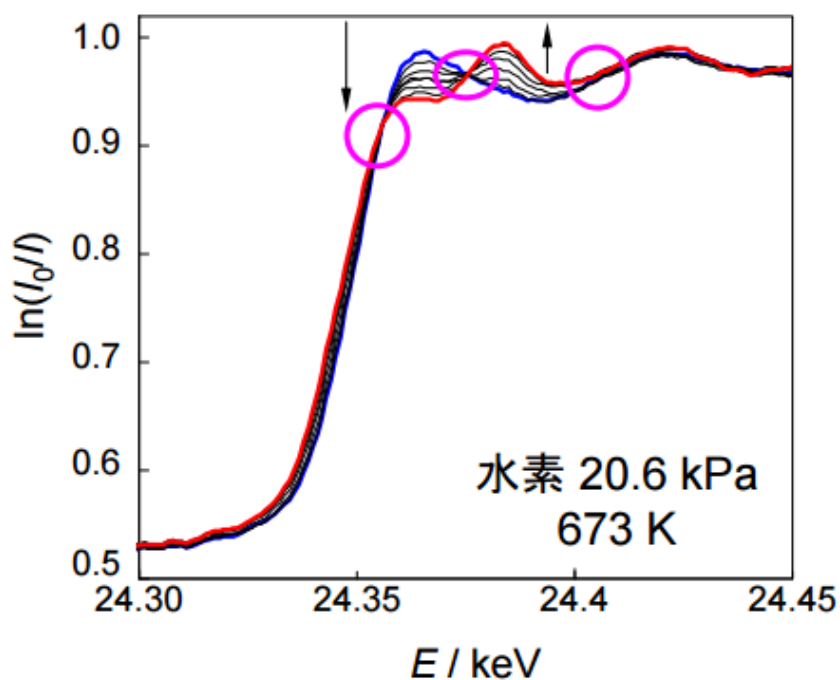
試料サイドでも反応中間体を急速凍結したり、反応物質をフローしながら反応点からの距離で時間を制御するなどの工夫をしている。

3.3 時間分解測定法(3)

DXAFSの測定例

アルミナに担持されたPdOの水素による還元反応過程を10m秒ごとに観察

還元反応



基礎編第3部 / 全3部

資料作成・監修

KEK物質構造科学研究所 物質化学グループ

立命館大学 生命科学部応用化学科 稲田康宏 教授

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2018年4月25日作成