

KEK放射光利用技術入門コース

- XAFSラーニング資料(実習編) -

< 実験 >

1章では、主に透過法による実験を前提として、測定の前段階として試料の準備、ビームラインの準備を説明し、最後にXAFSの測定について述べる。

なお、より詳細な説明は、KEKのHP「XAFS実験ステーション利用の手引き」(<http://pfxafs.kek.jp/wp-content/uploads/2012/12/handbook1.pdf>)を参照願いたい。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

目 次

1 . 実験

1 . 1 試料の準備

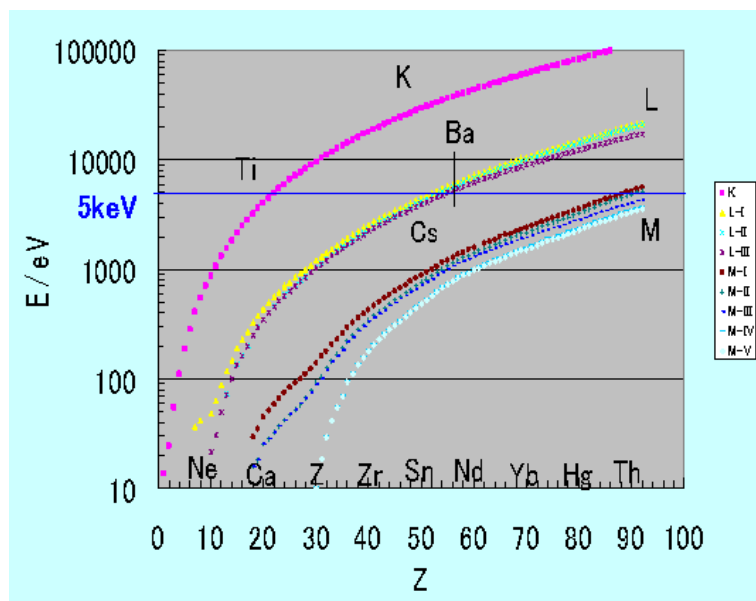
1 . 2 ビームラインの準備

1 . 3 XAFSの測定

1.1 試料の準備(1)

XAFS測定は、固体、液体、気体のどの状態に対しても、結晶だけでなく非晶質に対しても局所構造を調べられることが特徴である。また、基板上に生成された薄膜や半導体中のドーパント、希薄溶液、直径数nmの微粒子の測定にも威力を発揮する。

しかし、吸収端の近いもの同士の干渉(1keV程度が目処下図参照)、対象元素が微量の場合、上記と矛盾するようだが、濃度的に検出可能か、対象によって透過法、蛍光収量法、電子収量法のどの方法を選択するかなど考慮する必要がある。また、実験治具類からの、例えば右下に示すような汚染物質に注意が必要である。



- ・テープ(糊)中の不純物
Br, S, Cl in Scotch tape
- ・ガラス中の亜鉛、Be中のFe
- ・C中のFeとCo、ZrO₂中のHfとPt
- ・Pt、Auと水銀汚染

1.1 試料の準備(2)

透過法での試料の厚みの目安

吸収端の吸光度ジャンプには最適値がある。

吸光度ジャンプの目安 $\Delta\mu t \sim 1$

$\Delta\mu t \approx 3$ の場合: 吸収端前後でのX線の強度は20:1

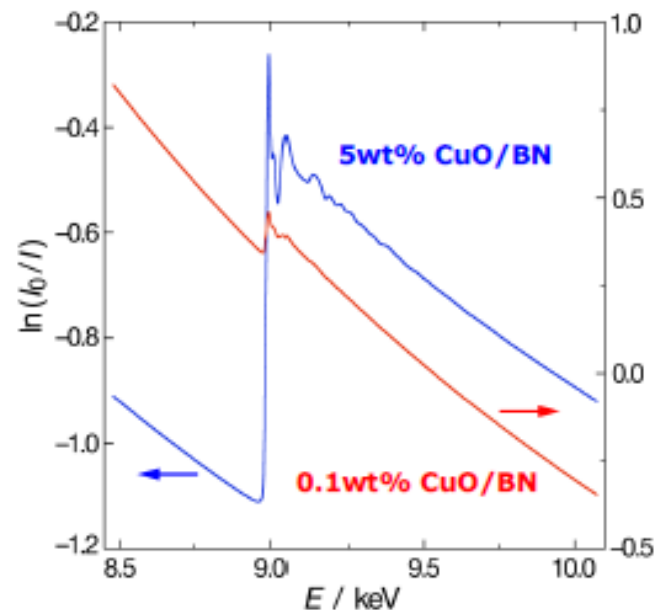
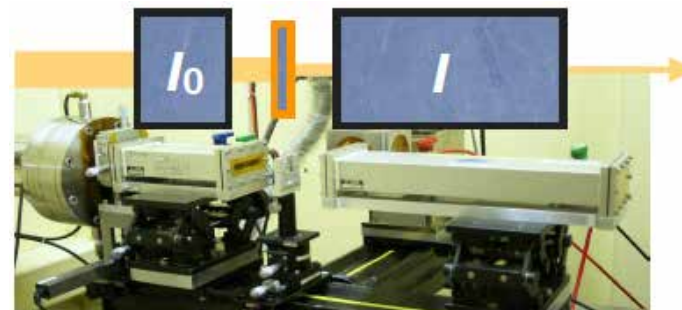
$\Delta\mu t \ll 1$ の場合: 目的の振動がS/N良く求められない

最大の吸光度 $\mu t < 4$

X線透過光強度を一定以上確保する
通常は吸収端直後、条件によっては
最も低エネルギーな点

通常の放射光を用いた実験ではそれ程神経質になる必要はない。

右図の0.1wt%CuO/BNのように光子数が少ない場合、 $\Delta\mu t$ が小さく、低周波領域でS/Nが悪くなるので、厚み(含有対象元素の量)が重要となる。



1 . 1 試料の準備 (3)

試料厚さ t の算出 (1)

4ページで述べた目安に従って、XAFS実験の測定値 I 、 I_0 の予想値から以下の式に従って、

- (1) エッジジャンプが1となるような試料厚さを求める
- (2) 吸収端後の μt が4を超えていないかを確認する
を行う。

$$I / I_0 = \exp(-\mu t) = \exp(-\mu_M \rho t)$$

I_0 : 入射X線強度

I : 透過X線強度

t : 試料厚さ (cm)

μ : 線吸収係数 (cm^{-1})

μ_M : 質量吸収係数 (cm^2/g)

$\mu_M = \sum \mu_{Mi} w_i$

w_i : 成分 i の重量分率

ρ : 試料の密度 (g/cm^3)

$$\mu_M = \sum \mu_{Mi} w_i = C I^3 - D I^4 \quad (\text{Victoreen式})$$

1.1 試料の準備(4)

試料厚さ t の算出(2)

実際の計算例: 0.1 mol/l Cu^{2+} 水溶液で Cu の K 端 (8980 eV) を測定する

- Victoreen 式の係数 \rightarrow

元素	C1	D1	C2	D2
Cu	176	48.3	15.6	0.779
H	0.0127	0.466×10^{-5}		
O	3.18	0.0654		

- 質量吸収係数は(重量分率で足しあわせる)

吸収端の前では: $\mu_t = 7.42t \text{ cm}^{-1}$

吸収端の後では: $\mu_t = 9.00t \text{ cm}^{-1}$ $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ とした

- エッジジャンプを 1 にするには

$9.00t - 7.42t = 1$ より $t = 0.63 \text{ cm}$

このとき 吸収端の前では: $\mu_t = 4.67 \text{ cm}^{-1}$

吸収端の後では: $\mu_t = 5.67 \text{ cm}^{-1}$ となり、 μ_t が 4 を超えている \rightarrow NG

- 吸収端後の吸収を 4 にするには

$\mu_t = 9.00t = 4$ より $t = 0.44 \text{ cm}$ このときエッジジャンプは 0.70 となる

\rightarrow この程度であれば測定可能

0.01 mol/l では?

- エッジジャンプ 1 では厚さ 6.25 cm、最大 μ_t が 45.3 になってしまう \rightarrow NG

- 最大吸収を 4 とすると厚さ 0.54 cm、エッジジャンプが 0.10 となる \rightarrow かなり厳しい

1.1 試料の準備(5)

試料厚さ t の算出(3)

厚さを求めるソフト SAMPLEM(<http://pfxafs.kek.jp/experiment-2/software>) の利用

Elements and Compositions

Elem.	Mole Ratio	Elem.	Mole Ratio
1	Cu 0.1	11	
2	H 1.0	12	
3	O 55.5	13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

Other Conditions

File: ☐ L(1) ☐ L(2) ☐ L(3)

☒ Powder ☐ Solution

Density of Solution (g/cm³):

Thickness (mm) [optional]:

Results

Low MuT	High MuT	Delta MuT	Thickness / Weight
3.289	4.000	0.711	4.479 mm
1.893	2.309	0.409	2.578 mm
4.627	5.627	1.000	6.301 mm
0.794	0.893	0.100	1.000 mm
1.469	1.766	0.317	2.000 mm

Memo

Thickness for solution sample
 Cu: RMU1=87.87, RMU2=288.9
 H: RMU1=0.2118593
 O: RMU1=8.015159
 RMU=7881.168
 RMAS=1005.179
 RMUA=8930102
 RMUS=7343196
 *** Completed ***

Remark for sample:

Print

試料中の組成をモル比で入力

測定元素と吸収端を選択

粉末試料か溶液試料かを選択

粉末試料の場合はペレットの直径
溶液の場合は密度を入力

計算を実行

結果

エッジジャンプが ~ 1 の試料厚さ
吸収端後の μt が 4 以下を目安とする

1 . 1 試料の準備 (6)

試料の形状

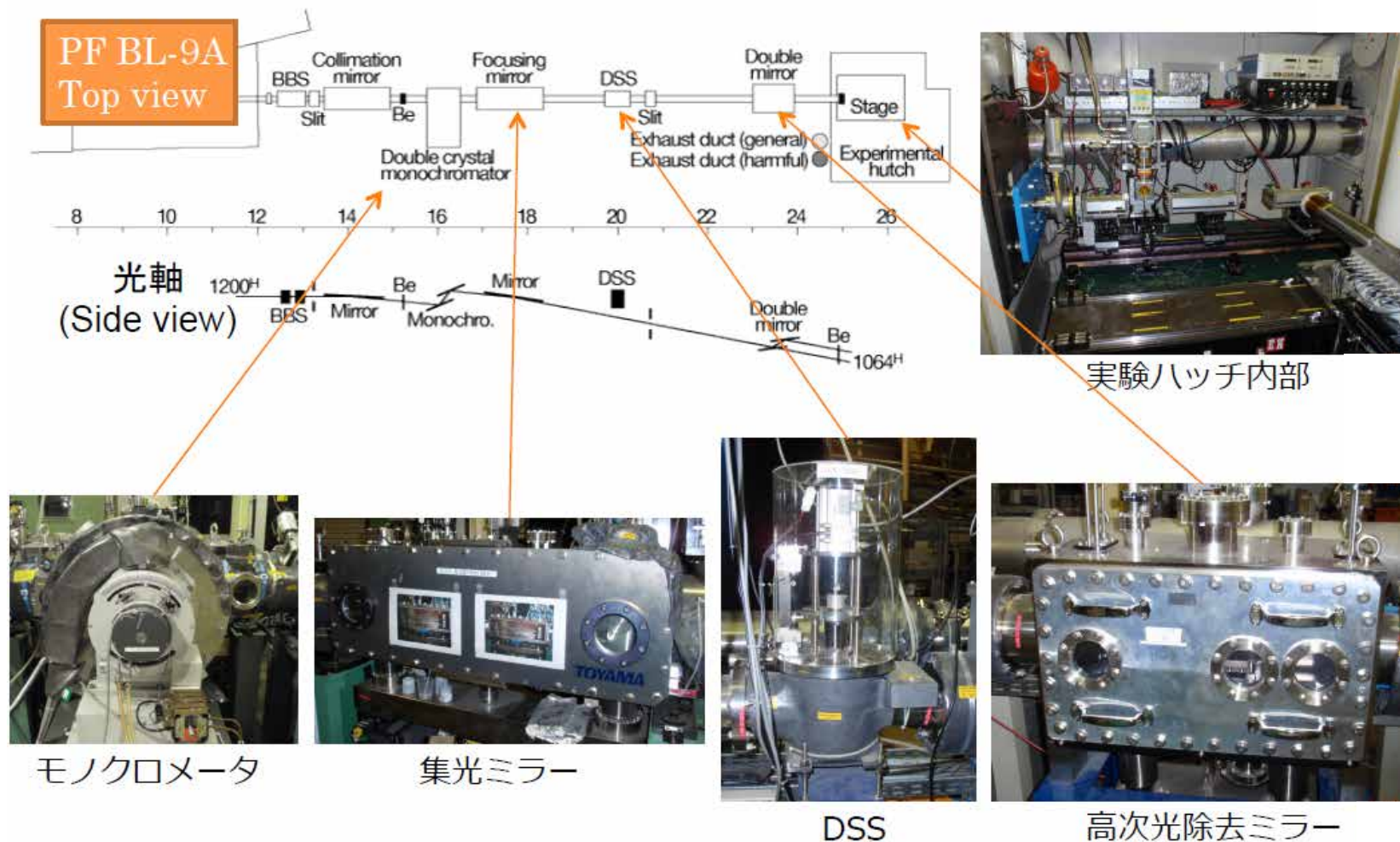
- ・ 粉体の場合
 - ・ 計算で得られた分量をペレットに整形。
 - ・ 量が少ない場合はBN(窒化ホウ素)を混合して整形する。
 - ・ 少量の場合はスコッチテープにハケで塗る方法もある。
この場合は複数枚を重ねて試料の均一化を図る。
 - ・ できるだけ細かく砕くことが重要。
- ・ 溶液の場合
 - ・ 計算で得られた光路長となるようにセルを作製する。
 - ・ セルはアクリル等で作製しX線が透過する部分に穴を開けカプトンを貼ると良い。
- ・ 薄膜の場合
 - ・ 基板上に成膜されている場合、X線が透過するか検討する必要あり。
 - ・ サブミクロンの厚さであれば複数枚を重ねて測定する。
- ・ バルク(塊)の場合
 - ・ 薄く切り出す(およそ数～数十mm)ことができればカットする。

透過法では試料形状の制限により測定できないものがある。

→ 他の測定手法を検討

1.2 ビームラインの準備(1)

XAFS実験ステーションの全体図



1.2 ビームラインの準備(2)

通常、ビームラインは施設スタッフの調整により、公表されているスペックが出るように維持されている。

ビームラインのシャッターを開けば実験ハッチ内に放射光が導かれるが、測定を行うエネルギーによって**若干の調整**が必要である。

ユーザーが操作する機器(透過法の場合)

- ・ 分光器(モノクロメータ)
- ・ 高次光除去ミラー(必要なときのみ)
- ・ X線検出用電離箱(イオンチャンバー)
- ・ 実験ハッチ内定盤とスリット(軸あわせ)
- ・ 電流アンプ
- ・ データ測定用PC

ソフトウェアのマニュアルは各ステーションの冊子、または「XAFS 測定用プログラム使用マニュアル」(http://pfxafs.kek.jp/wp-content/uploads/2012/12/XAFSmeas_Manual_0910.pdf) や PF-XAFS/物質化学グループHP(<http://pfxafs.kek.jp/>) を参照。

1.2 ビームラインの準備(3)

X線検出用電離箱(イオンチャンバー)の設定

- ・電離箱はガスで満たされており、入射したX線により電離した電子とイオンを高電圧を印加した2枚の電極を用いて検出する。
- ・電圧は通常1500～2000V程度でハッチ内にある電池ボックスからとる。
- ・電離箱に使用するガスは使用するX線のエネルギーによって異なる。
- ・資料を参照し、 I_0 用電離箱で10～20%、I用電離箱で90%程度の吸収となるようにする。
- ・通常、 I_0 用は17cmのS型(電極長14cm)。
- ・I用は31cmのL型(電極長28cm)が設置されている。
- ・ガスには不活性ガス(He, N₂, Ar, Kr)を用い、酸素が混入してはいけない。

例: CuのK吸収端(8980 eV)測定の場合

- ・ I_0 用にはN₂(100%)、I用にはN₂(50%)+Ar(50%)が妥当である。

1.2 ビームラインの準備(4)

入射X線の最適化(I_0 強度を最大にする)

- ・モノクロメータを操作して測定しようとするエネルギー付近に合わせる。
- ・ピエゾ素子を操作して2結晶の平行度を最適化する。
- ・ I_0 前スリットのサイズを合わせる。
(標準BL9A、9C、12C:1x1 mm、NW10A:2x1 mm、BL7C:5x1 mm)
- ・ハッチ内ステージの高さを調節して最適化を行う。
- ・ I_0 前スリットのX軸を操作して最適化を行う。
- ・ピエゾ素子・ステージ高さ・スリットX軸を再度調整し、それぞれの値が収束するまで2～3度繰り返す。

高調波除去ミラーの挿入

- ・エネルギーによっては高調波除去ミラーを挿入して高調波をカットする必要がある。
- ・Si(111)、Si(311)では3倍波に注意する。
- ・初めてのミラー操作はスタッフに確認してから行う。
- ・ミラーを用いない場合はDetuneで対処する。

1.3 XAFSの測定(1)

以下透過法の場合を例にXAFSの測定方法を示す。

測定プログラムの立ち上げ

- ・現行バージョンの確認。セットアップがおかしければスタッフに連絡する。
- ・測定に入る前にシャッターを開けてみてシグナルがオーバーフローしているようであれば電流アンプのゲインを下げる。
- ・逆に弱ければゲインを上げる。

IOスリットを希望のサイズに設定する。

- ・通常は9A, 9C, 12Cは、1mm × 1mm、NW10Aは2mm × 1mm。

電離箱のガスの選択をする。

- ・ガスはArとN₂、及びこれらの混合ガス(比が異なる)、N₂(70)/He(30)から選択する。
- ・ガスボンベの元栓は通常開いたまま。
- ・ガス置換には5分ほどバイパスをひらく。

サンプルを**セットせず**に一旦ハッチを閉めて放射光をハッチ内に導く。



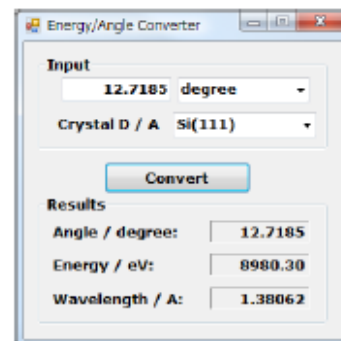
1.3 XAFSの測定(2)

PFXAFSのプログラムを立ち上げる。

- ・モノクロメータを目的のエネルギーにセットする。
- ・入力は角度で行う。

$d = 3.13551 \text{ @Si(111)}, 1.63747 \text{ @Si(311)}$

- ・実際には $E = 12398.52 / (2 \cdot d \cdot \sin\theta)$ で計算。データの継続性の点で物理定数は更新しない。



電離箱の強度表示からI0シグナル強度の適切さを確認。

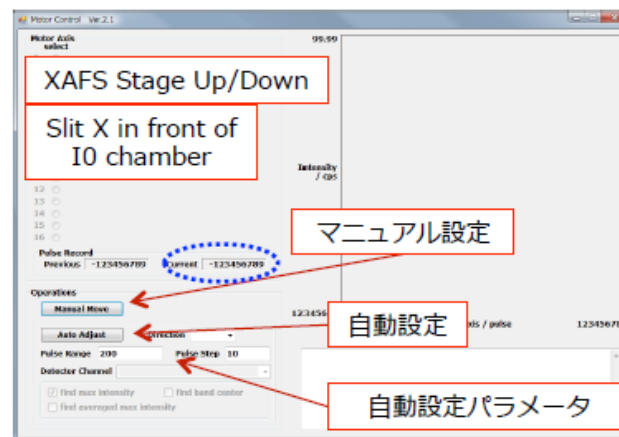
- ・最適値は1 ~ 10V。
10V以上では測定不可。
1V以下ではs/Nが悪化。
- ・値は、電流増幅アンプのゲインで調整する。



1.3 XAFSの測定(3)

I_0 が最大になるよう光学系を調整する。

- ・ピエゾ素子は直接つまみを操作する。
- ・XAFS定盤上下(z)とI0前スリット左右(x)はPC上のMotor Controlで行う。
自動設定を推奨。 Step 100mm, Num 10



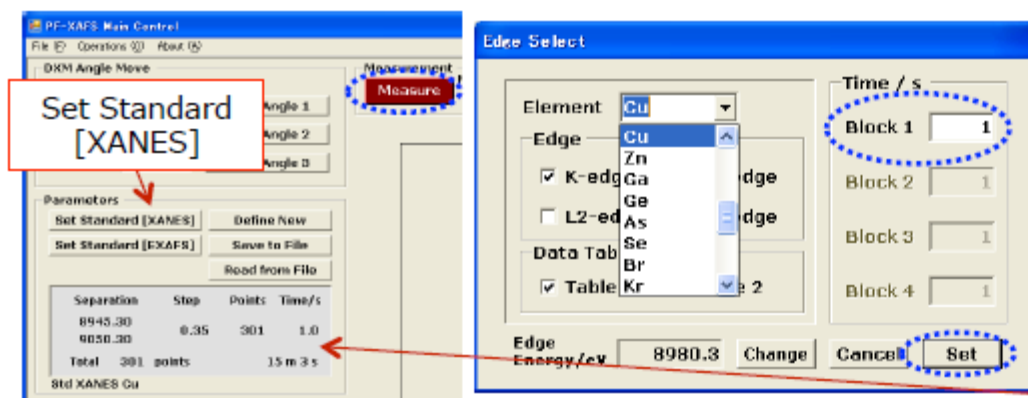
サンプルホルダーに感光紙をセットして放射光を照射し、軸位置を確認する。

- ・ずれの調整は、右図の調整つまみで行う。
- ・放射光照射時には保護用の鉛板を差し込んでおく。



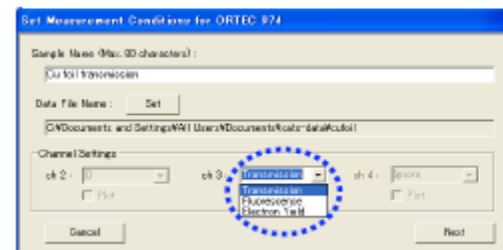
1.3 XAFSの測定(4)

- 1 標準サンプル(ここではCu)でのエネルギーキャリブレーション
 - ・PFXAFSソフトウェアからXANES測定用のパラメータを読みだす。
 - ・Measureボタンを押して測定画面とする。
 - ・指示通りにファイル名を設定、オフセット測定、本測定を行う。

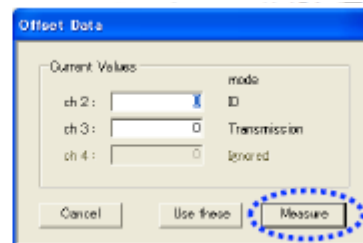


- ・元素と吸収端を選択
- ・積算時間は金属箔の場合0.1秒程度(試料によって異なる)
- ・最後にSetボタンを押す

セットした測定パラメータ
はここに表示される



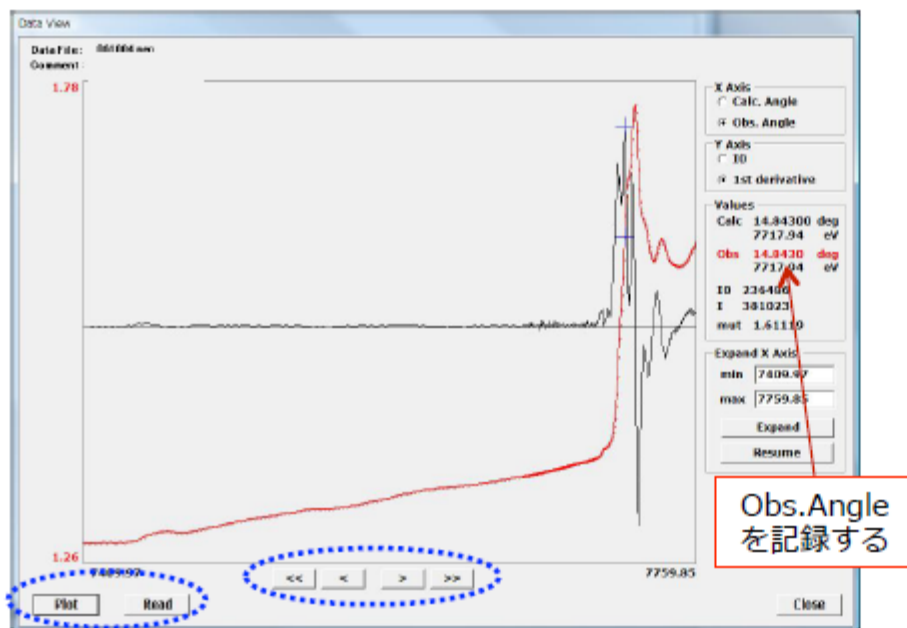
- ・ch3は
Transmission
を選択



- ・暗電流の
測定時は
シャッターを閉じる

1.3 XAFSの測定(5)

- 2 標準サンプルのスペクトルを分析し、エネルギーキャリブレーション(1)
 - ・PFXAFSのOperationメニューからDataViewを起動する。
 - ・測定直後の時はPlotボタンを押すとスペクトルが表示される。一旦閉じてしまった時or過去データを見たい時はReadボタンを押す。



- 画面をクリックor矢印ボタンでカーソルを移動させて吸収端としたい場所に持っていく
- 吸収端の定義は様々であるがホワイトラインのトップや立ち上がりの一次微分の最大値をとる人が多い
- 場所を決めたらその場所のObs.Angleをノートに記録する

1.3 XAFSの測定(6)

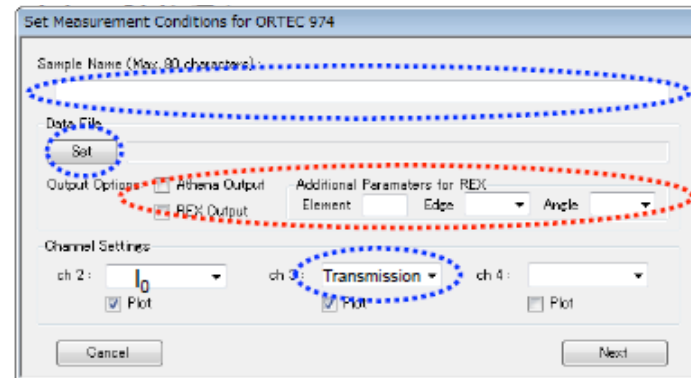
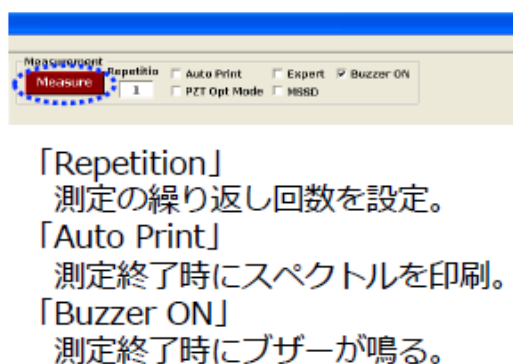
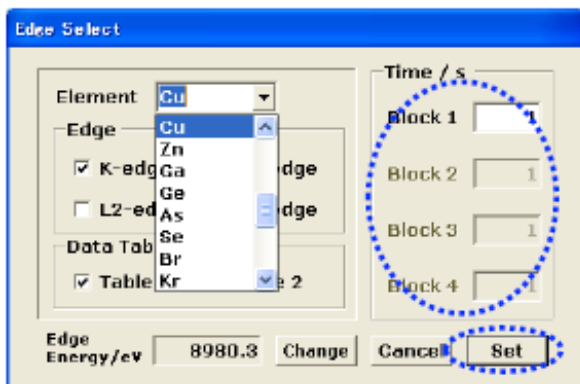
- 3標準サンプルのスペクトルを分析し、エネルギーキャリブレーション(2)
 - ・記録したObs.AngleをPFXAFSに入力してモノクロメータをその角度に持つて行く。
 - ・エンコーダが入力した角度を指していることを確認する。
(最期の一桁は ± 1 程度の誤差は生じる。)
 - ・数字キーを押して修正したい数値を入力し、ENTボタンで確定する。
 - ・吸収端のエネルギーは文献やKEKの利用の手引の値を参照する。
(文献によって多少値が異なる。)



1.3 XAFSの測定(7)

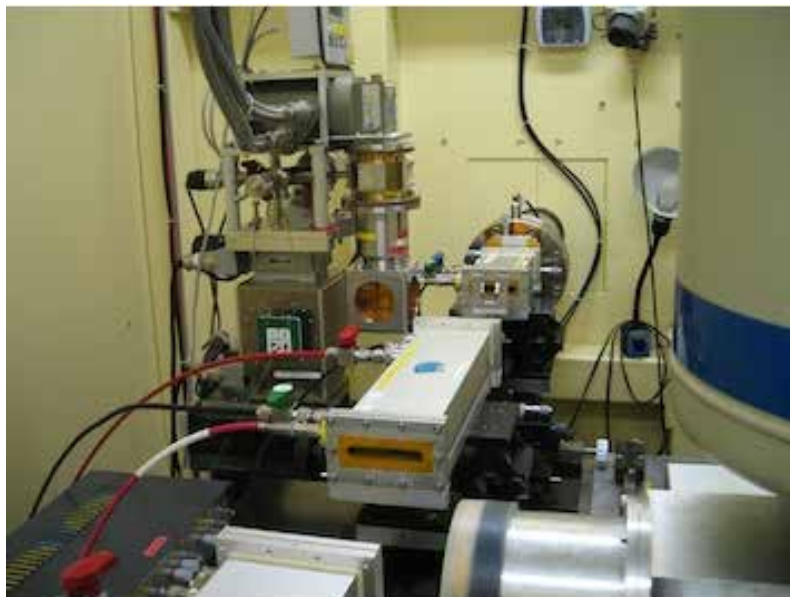
本測定

- ・実サンプルをセットし、標準サンプルの時と同様に測定する。
- ・16ページの時と同様であるが、EXAFSでは測定ブロックが4つに分割されている。(積算時間は1~3秒程度、後ろのブロックほど長くとる。)
- ・コメントの入力、ファイル名の指定、Ch.3 Transmissionを選択。
- ・解析時にAtenaもしくはREX2000を利用する場合はAtena Output、REX Outputを選択すると、フォーマットをそのまま読み込める形式のファイルも出力される。
- ・シャッターを閉じてオフセットを測定(標準サンプルと同じ条件であれば必要なし)。
- ・測定を途中でやめたい時はBreakボタンを押す。



1.3 XAFSの測定(8)

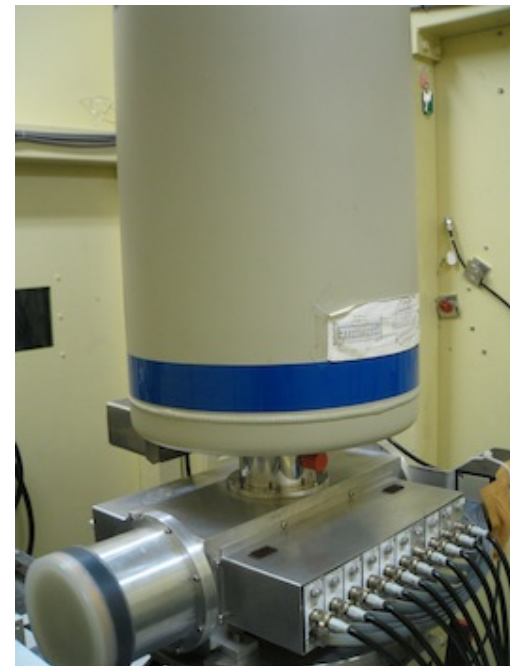
装置の様子



BL-12Cのハッチ内、光学ベンチ周辺の様子
サンプルステージや測定用のイオンチェンバー等
が見られる。



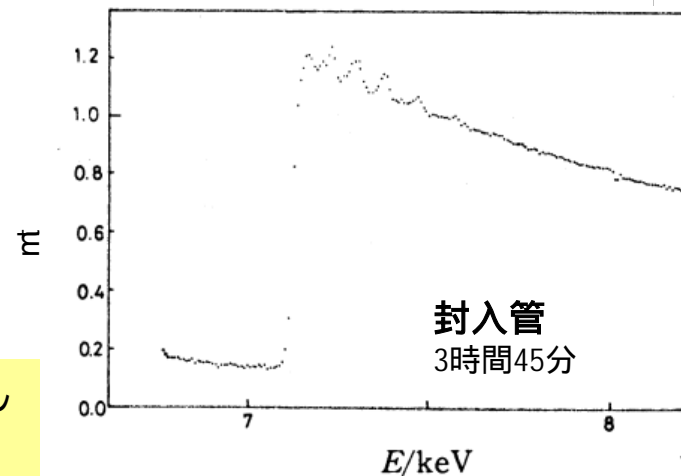
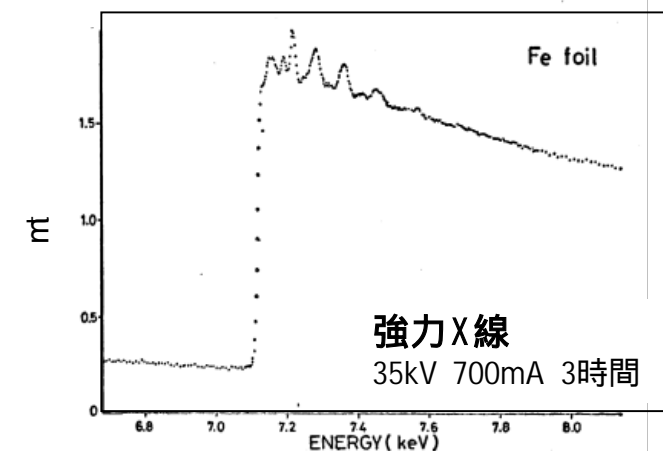
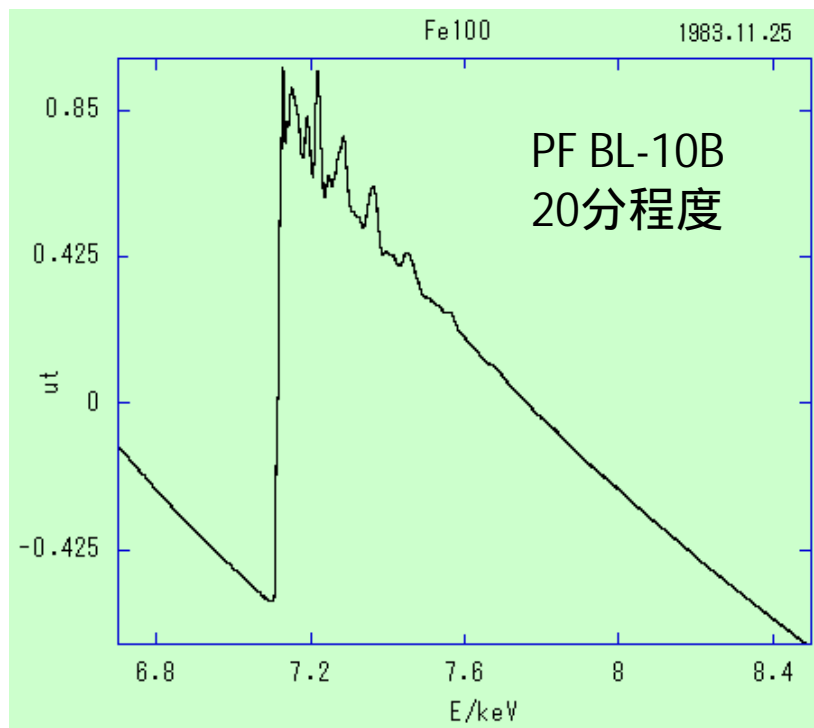
BL-12Cのクライオクーラー
10 K 程度から室温まで制御可。



BL-12Cの19素子の多素子SSD
透過法では測定が困難な希薄試
料の測定が可能。無指向に試料
から放射される微量な蛍光X線を
できるだけ多くとらえるため、SSD
を19個使用し、検出できる立体角
を大きくしている。

1.3 XAFSの測定(9)

測定データ例：鉄箔での実験室データとの比較



放射光では、一般実験室でのX線源での測定に対して短時間で明瞭なデータが得られる。

実習編 / 全1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

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2018年4月25日作成