

蛍光 XAFS 測定の高度化

瀬戸山寛之、河本正秀、岡島敏浩
九州シンクロトロン光研究センター

X線吸収原子の価数や局所構造などの情報を得ることができるX線吸収微細構造(XAFS)測定は、元素選択性をもった構造研究に用いられる手法であり、着目原子の周辺構造(隣接原子間距離や配位数など)と、その電子状態について情報を得ることができる。その測定対象は、試料形態(固体・液体)や、結晶・非晶質に関わらず対応可能であり、幅広い分野の試料に対して適用されている分析手法である。近年では、より低濃度試料への対応ニーズが高まってきたため、当センターでは、XAFS測定の手法の一つである蛍光X線収量(Fluorescence Yield: FY)法の高度化を行った。具体的には、高計測率のシリコンドリフト検出器(SDD)素子を7個備えた多素子SDD蛍光X線検出器を導入し、微量元素を対象とした蛍光XAFS測定システムを立ち上げた。これにより、既存の検出器を用いたXAFS測定では検出感度やビームタイムが不足した超微量な元素のXAFS測定が可能となった。また併せて、蛍光検出器対応型の試料加熱セルも導入し、任意の環境下(温度・ガス雰囲気)でのin-situ蛍光XAFS測定に対応した。以上により、センターにおいて利用に供しているXAFS測定手法の適用範囲を広げ、ユーザー試料のより幅広い受け入れを行うことが可能となった。



蛍光XAFS測定の高度化

瀬戸山寛之、河本正秀、岡島敏浩

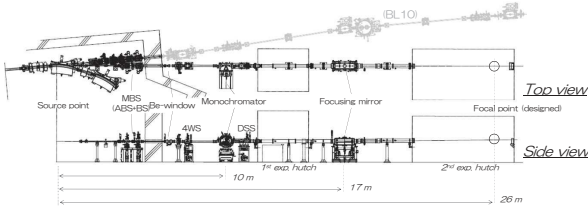
九州シンクロトロン光研究センター

概要

X線吸収原子の価数や局所構造などの情報を得ることができるX線吸収微細構造(XAFS)測定は、元素選択性をもった構造研究に用いられる手法であり、着目原子の周辺構造(隣接原子間距離や配位数など)と、その電子状態について情報を得ることができる。その測定対象は、試料形態(固体・液体)や、結晶・非晶質に関わらず対応可能であり、幅広い分野の試料に対して適用されている分析手法である。近年では、より低濃度試料への対応ニーズが高まってきたため、当センターでは、XAFS測定の手法の一つである蛍光X線収量(Fluorescence Yield: FY)法の高度化を行った。

ビームライン概要

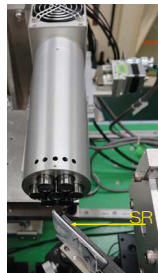
ビームライン構成図(BL11)



- Source: Bending magnet Critical energy: 1.9 keV, acceptance: 8 mrad (Max)
- Monochromator: Si(111) double crystal, energy range 2.1~23 keV
- Focusing mirror: Bent cylindrical, Rh-coated fused quartz, $R_{sagittal}=46.94$ mm
- Measurement methods: Transmission, Fluorescence Yield, Electron Yield
- Typical photon flux: 3×10^9 photons/sec @ 300 mA, $E_{\gamma}=7.2$ keV (not focusing)

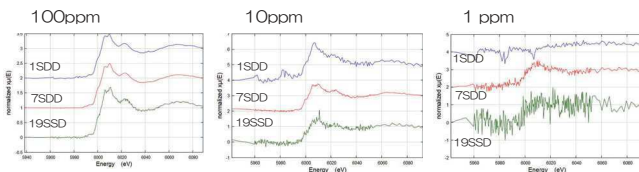
多素子シリコンドリフト検出器の導入

高計測率のシリコンドリフト検出器(SDD)素子を7個備えた多素子SDD蛍光X線検出器を導入し、微量元素を対象とした蛍光XAFS測定システムを立ち上げた。これにより、既存の検出器を用いたXAFS測定では検出感度やビームタイムが不足した超微量な元素のXAFS測定が可能となった。



- テクノエビー社製: XSDD50-07
- 全有効面積: 350mm^2 (colimated to $50\text{mm}^2 \times 7$ 素子)
- エネルギー分解能: $244\text{eV}@5.9\text{keV}$ Mn K α (ビームが $0.25\mu\text{s}$ 、1000 \times OCR)

◇既存検出器との比較: Cr K-edge XANES測定

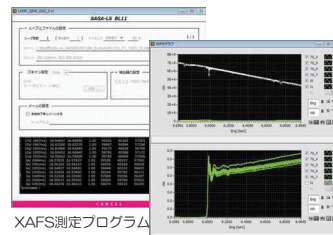


測定試料: Cr_2O_3 を窒化硼素で希釈してペレット状に成型したもの
濃度条件: Cr_2O_3 : 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm

検出機器&測定条件:
単素子シリコンドリフト検出器(1SDD): 積算時間 10秒/点
多素子シリコンドリフト検出器(7SDD): 積算時間 4秒/点
多素子Ge半導体検出器(19SDD): 積算時間 4秒/点

測定プログラム・データ処理アプリの開発

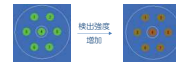
多成分系試料の蛍光XAFS測定では、観測される蛍光スペクトルのピーク帰属と目的元素ピークのウィンドウングが必要である。蛍光検出器の信号処理系をXAFS計測アプリから同期的に制御することで、「入射X線エネルギー×蛍光スペクトル」を2次元データとして記録するシステムと、その2次元データから目的元素ピークのウィンドウングを「事後」的におこなう処理ソフトウェアを開発した。



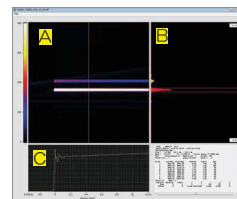
XAFS測定プログラム



蛍光検出器信号処理系制御アプリ: XAFS測定プログラムからは「検出器の1つ」として取り扱われる。



各素子で検出される蛍光X線の強度を色で視覚的に表示し、セッティング調整や測定時の状況を把握できるようにした。



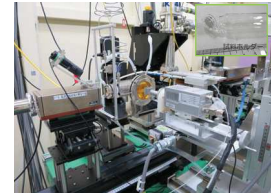
2次元データ処理アプリ

2次元データからROIを確認・設定し「9809」形式で出力する。左図は、酸化銅(CuO)を用いて取得したCu K α 隣近傍の、SDD全チャンネルデータを2次元表示したものの画面A)。横軸が入射光エネルギー、縦軸がSDDチャンネルに相当する。任意の入射光エネルギーでの蛍光X線スペクトル(画面B)と、指定する蛍光X線ピーク強度(赤色領域)を抽出した部分蛍光収量XAFSスペクトル(画面C)が表示される。

in-situ用試料加熱セルの新規導入

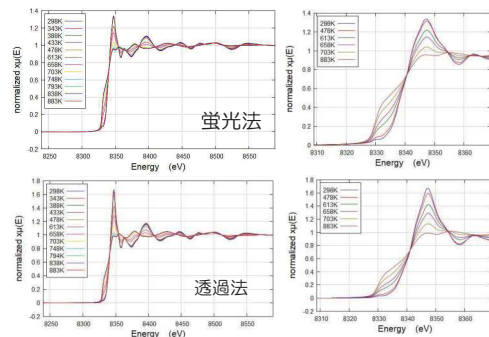
蛍光検出器対応型の試料加熱セルを新規に導入し、任意の環境下(温度・ガス雰囲気)でのin-situ蛍光XAFS測定に対応した。

本セルの導入により、650°Cまでの任意のガス雰囲気下における試料加熱状態での蛍光収量法・透過法XAFSの同時測定にも対応可能となり、触媒材料などの微粒子材料のより詳細な評価が行えるようになった。



NiOの水素還元反応: XAFS評価

測定条件: 15min/scan
昇温条件: 25~650°C/14scan
昇温速度: 3°C/1min(約45°C/scan)



まとめ

- BL11に、多素子シリコンドリフト検出器を新規導入し、微量元素を対象とする蛍光収量法XAFS測定システムを開発した。また、多チャンネル記録による蛍光XAFS測定プログラムを開発した。
- 蛍光検出器対応型の試料加熱セルを新規に導入し、任意の環境下(温度・ガス雰囲気)でのin-situ 蛍光収量・透過法同時計測XAFSに対応した。