

第1回シンクロトン光産業利用セミナー

～あいちシンクロトン光センターと立命館大学SRセンターの軟X線を中心にして～
日時:2018年10月1日, 於:愛知県産業労働センター「ウインクあいち」13F 1301会議室

あいちSR BL6N1の現状 ～二結晶分光器更新を中心にして～

名古屋大学シンクロトン光センター

陰地 宏

概要

1. 今年度実施した二結晶分光器更新について
2. BL6N1で利用可能な分析手法

概要

1. 今年度実施した二結晶分光器更新について
2. BL6N1で利用可能な分析手法

BL6N1の設置場所



硬X線XAFS II
BL11S2



広角・小角X線散乱
BL8S3



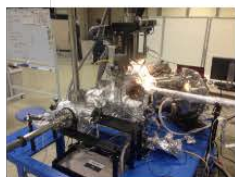
薄膜X線回折
BL8S1



真空紫外分光
BL7U



軟X線XAFS
光電子分光 I
BL6N1



軟X線XAFS
光電子分光 II
BL1N2



粉末X線回折・XAFS
BL5S2

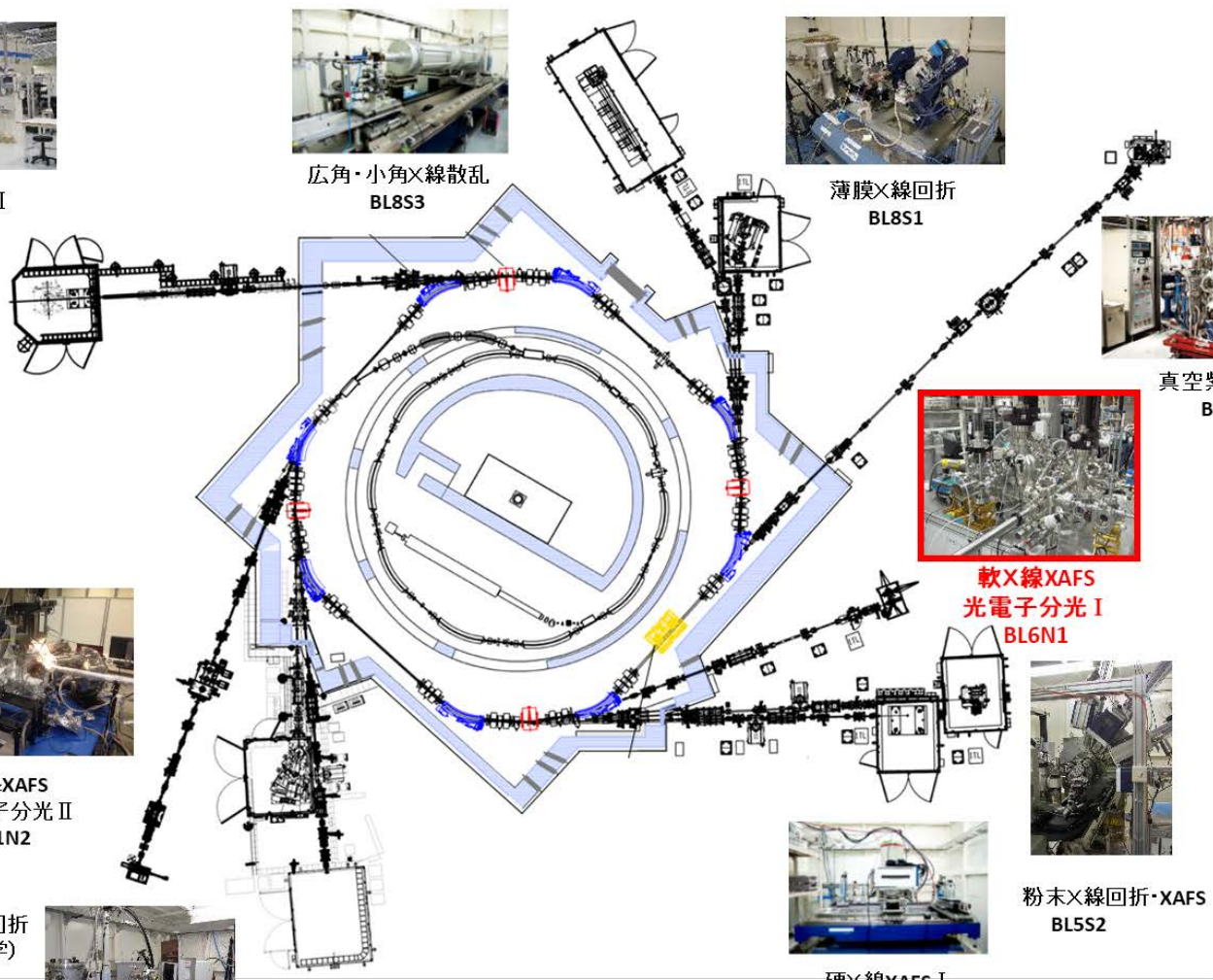
単結晶X線回折
(名古屋大学)
BL2S1



企業専用
BL2S3



硬X線XAFS I
BL5S1

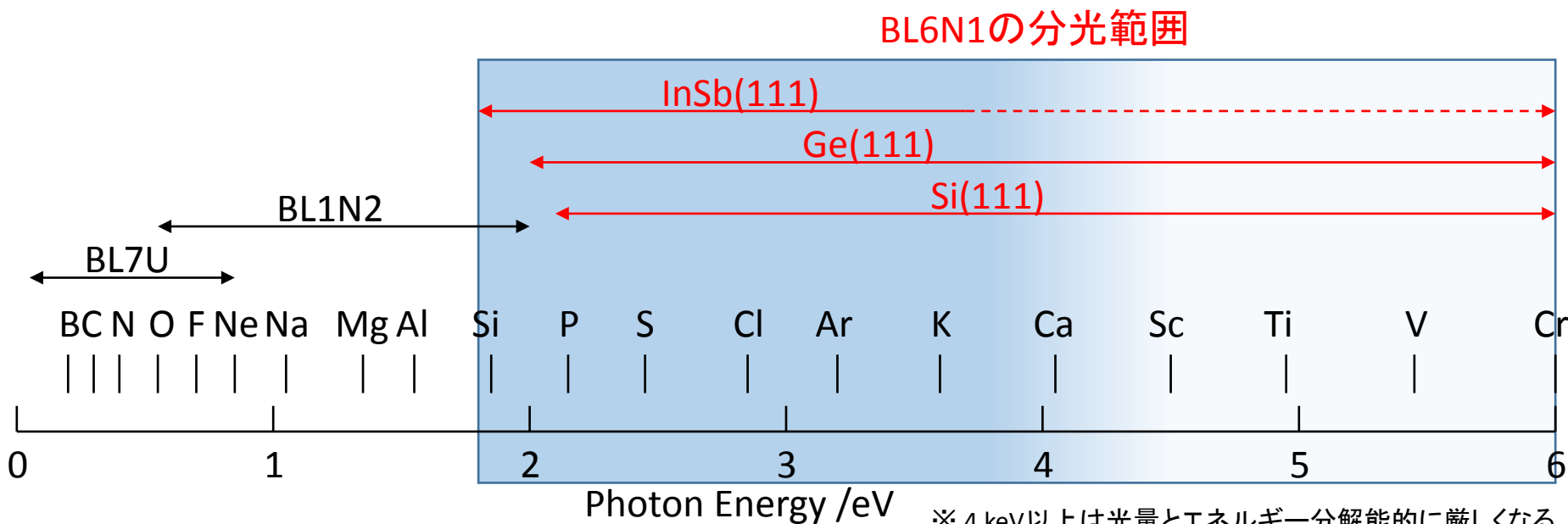


BL6N1の分光範囲

Mono. type	Double crystal monochromator
E range	1.75 – 6 keV (0.7 - 0.2 nm)
Beam size	2.0 ^H mm X 1.0 ^V mm
$E/\Delta E$	> 2000@3 keV

軟X線と硬X線の間
のエネルギー領域をカバー

Si, P, S, Cl, K, Ca, Tiなど
産業応用上重要な元素の
K殻吸収端が測定可



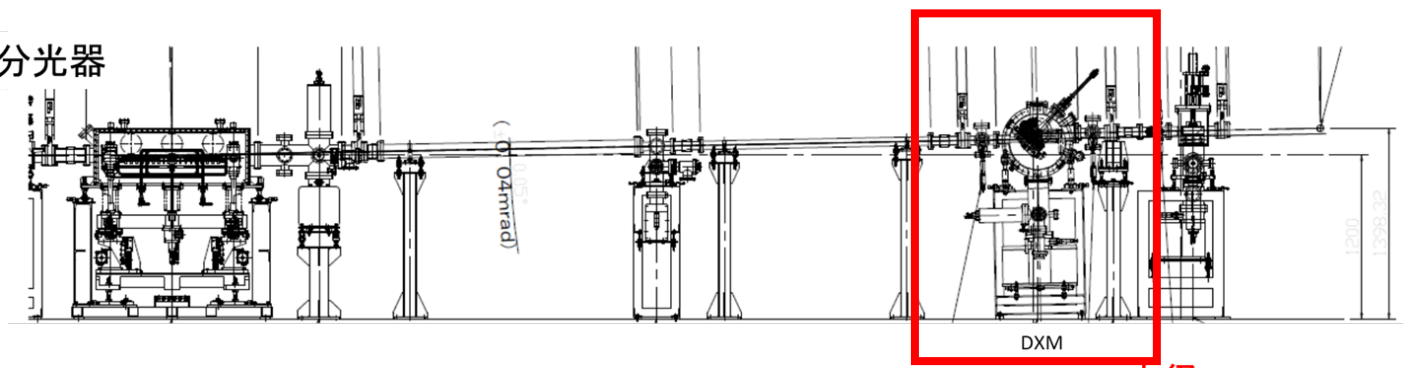
※ 4 keV以上は光量とエネルギー分解能的に厳しくなる

二結晶分光器更新の経緯

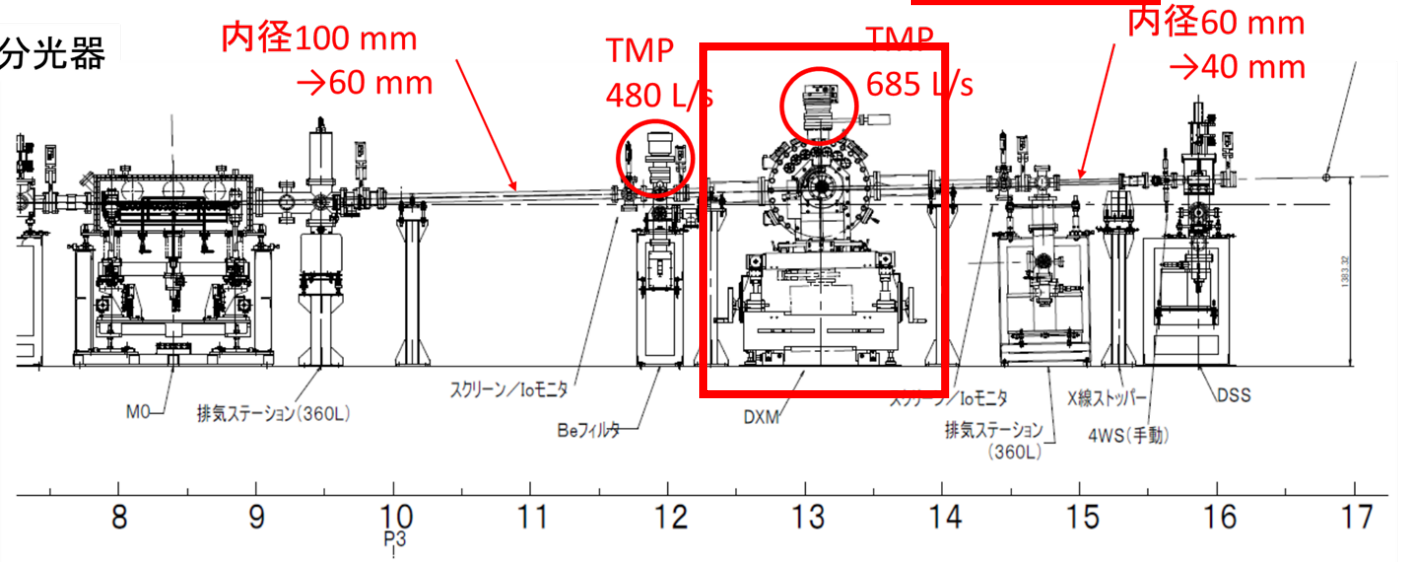
- 旧分光器はエネルギー安定性に問題あり。
- エネルギー安定性向上，光量向上，定位置出射性能の向上，分光結晶切替の迅速化等を目的として，二結晶分光器を更新。
- 2018年3月下旬から旧分光器の撤去，新分光器の設置，分光器前後の輸送部の改造，真空立ち上げ，光学系の調整，テストデータの取得を経て，7月中旬からユーザー利用を再開（Ge(111)については6月中旬から）。
- 分光器更新後，ビームライン性能が大きく向上。

新旧二結晶分光器の設置場所

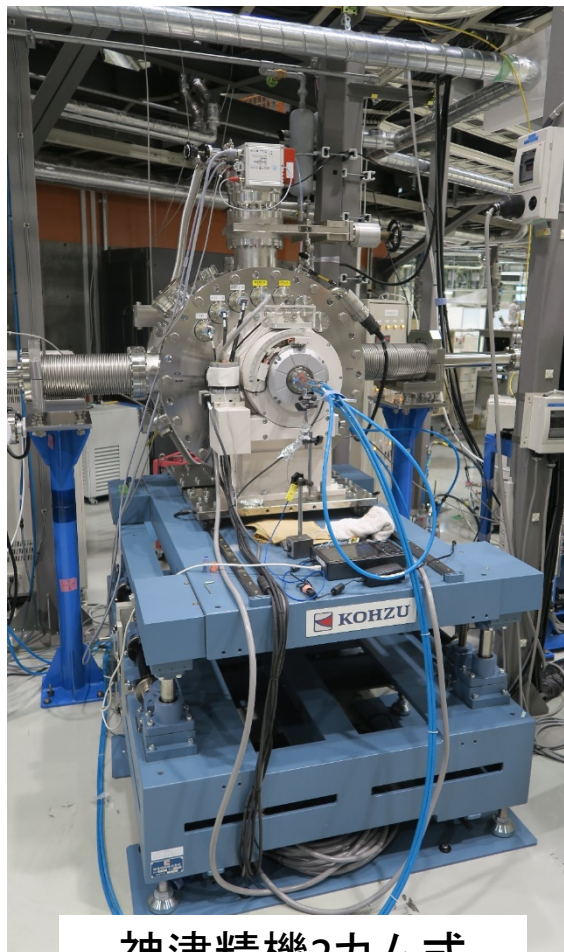
旧分光器



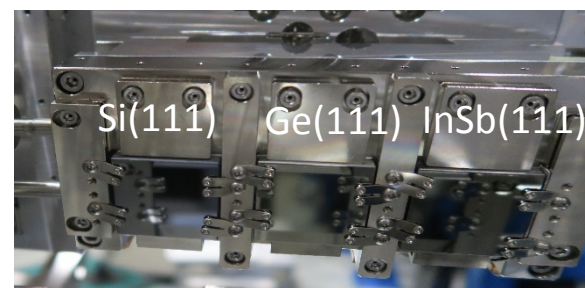
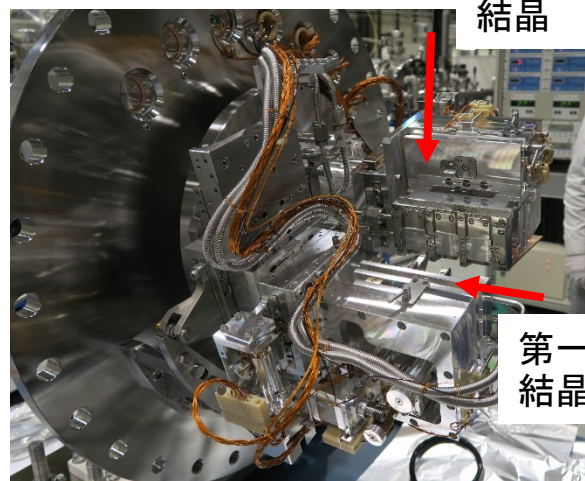
新分光器



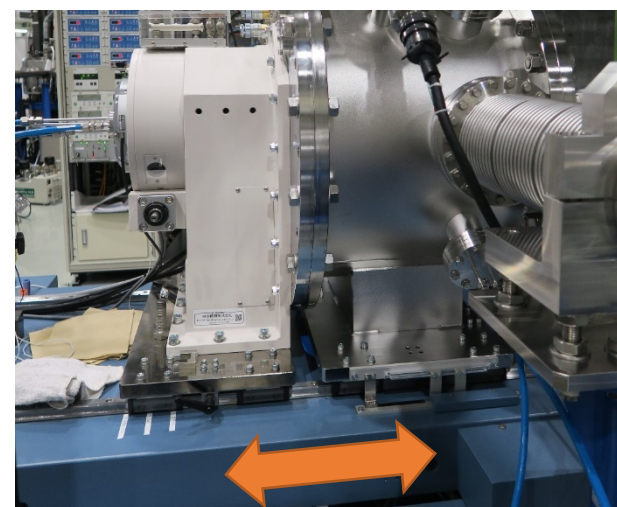
新二結晶分光器



神津精機2カム式
二結晶分光器
(NSM-4R)

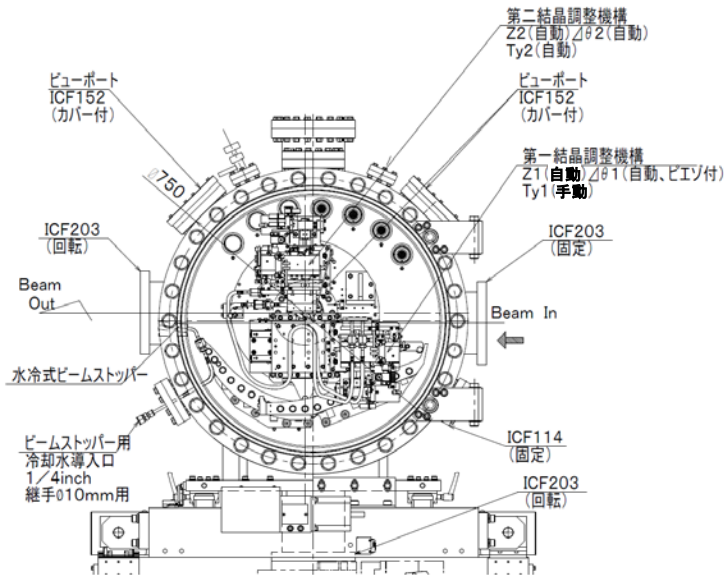


間接水冷式結晶ホルダー
→結晶温度安定性が向上
(第一結晶, 第二結晶とも水冷)



チェンバー全体の並進移動で
結晶交換
→迅速な結晶交換が可能に

新二結晶分光器：駆動軸



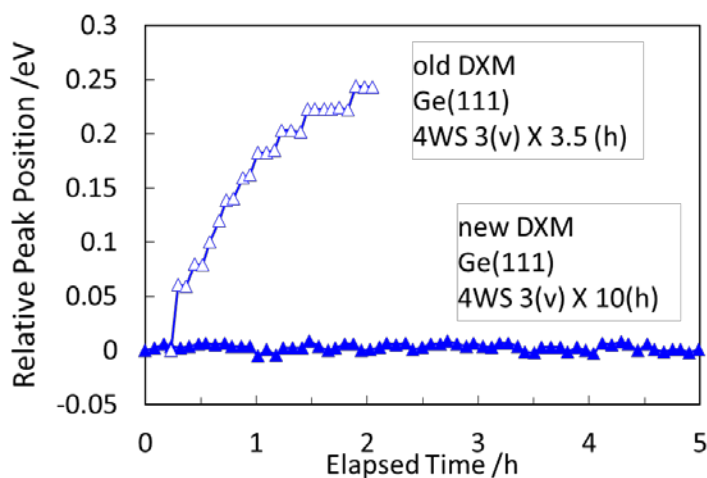
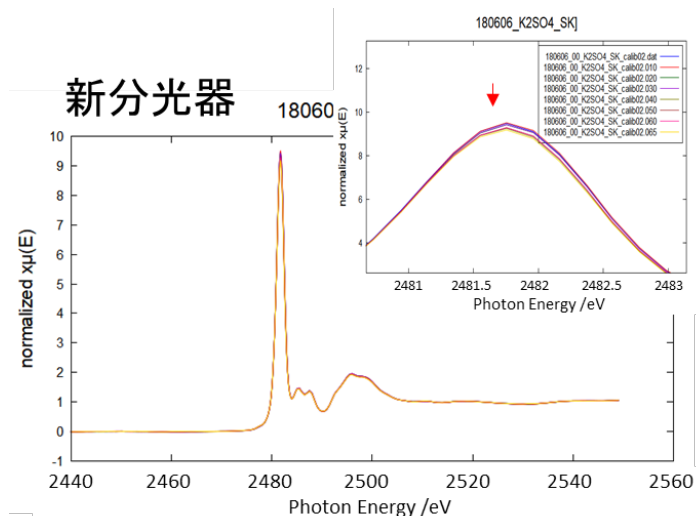
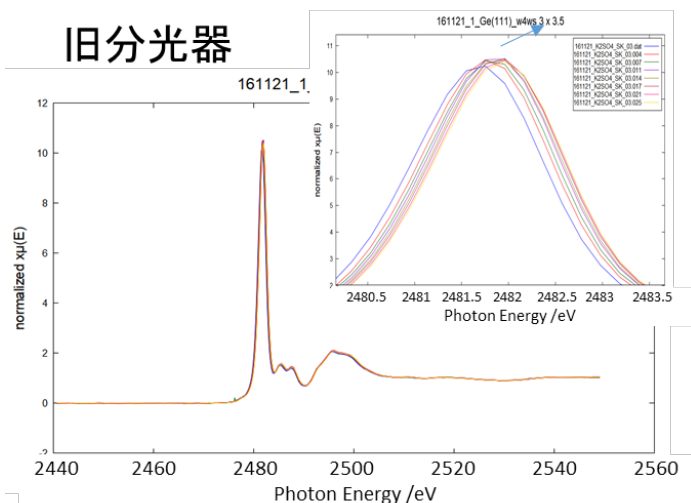
NSM-4R 駆動軸

	軸名	移動量	最小分解能	駆動方式	旧分光器 駆動方式
主軸部	ΘM	$0^{\circ} \sim 75^{\circ}$ ($15^{\circ} \sim 72^{\circ}$) *1	0.1"/step	自動	自動
第一結晶部	Z1	-3 mm~1 mm	0.05 um/step	自動	なし
	$\Delta\theta 1$	$\pm 1^{\circ}$ (粗動)	0.05"/step	自動	手動
		$0 \sim 67''$ (微動)	0.00168"	自動 (ピエゾ)	
Ty1	$\pm 1^{\circ}$	28"/scale	手動	手動	
第二結晶部	Z2	-3 mm~1 mm	0.05 um/step	自動	なし
	$\Delta\theta 2$	$\pm 1^{\circ}$	0.05"/step	自動	自動 (ピエゾ)
	Ty 2	$\pm 1^{\circ}$	0.05"/step	自動	自動 (ピエゾ)
架台部	Xt	± 42 mm	0.4 um/step	自動	なし
	Zt	± 50 mm	0.278 mm/rev	手動	なし

*1: 分光範囲内での移動量

調整軸が増加→精密な調整が可能に

分光器更新による性能向上①: エネルギー安定性の向上 (S K-edge XANES)

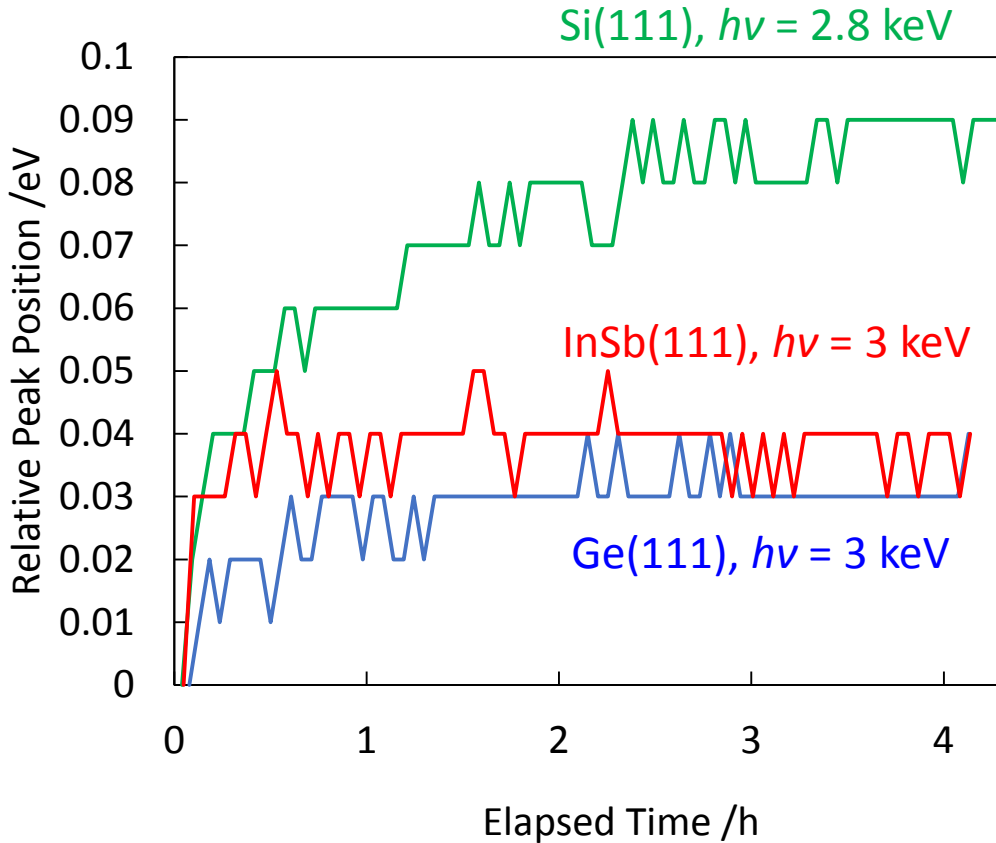


旧分光器: SR光導入後エネルギーが安定するまで2~3時間程度必要

新分光器: SR光導入直後からほぼ安定

主ピーク位置の光導入後からの時間経過
(MBS開直後の位置を0 eV)

分光器更新による性能向上②: エネルギー安定性の向上 (XPS, Au4f)

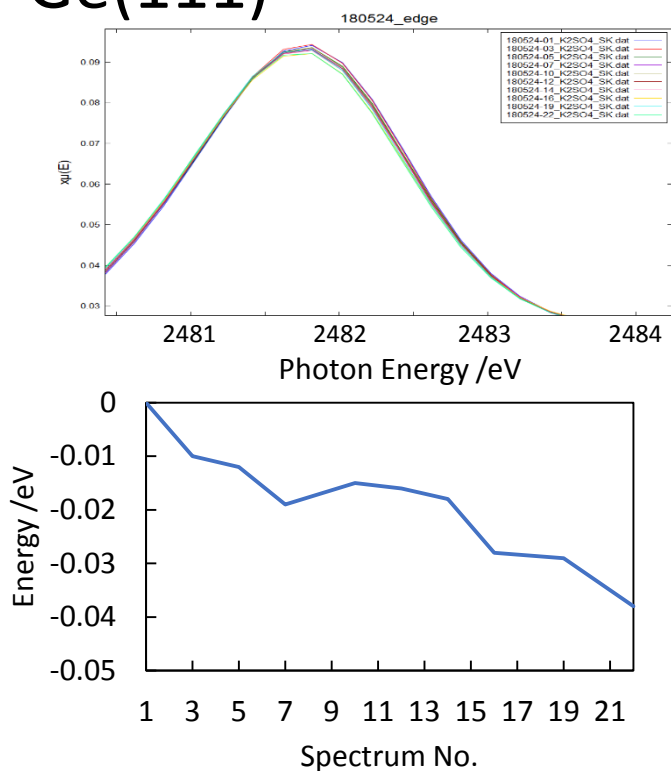


ビームラインにSR光を導入してから光のエネルギーが安定するまで、実用上、1時間待てば十分。

Au $4f_{7/2}$ ピーク位置のMBS開からの時間経過
(MBS開直後の位置を0 eV)

分光器更新による性能向上③: エネルギー安定性の向上 (XAFS)

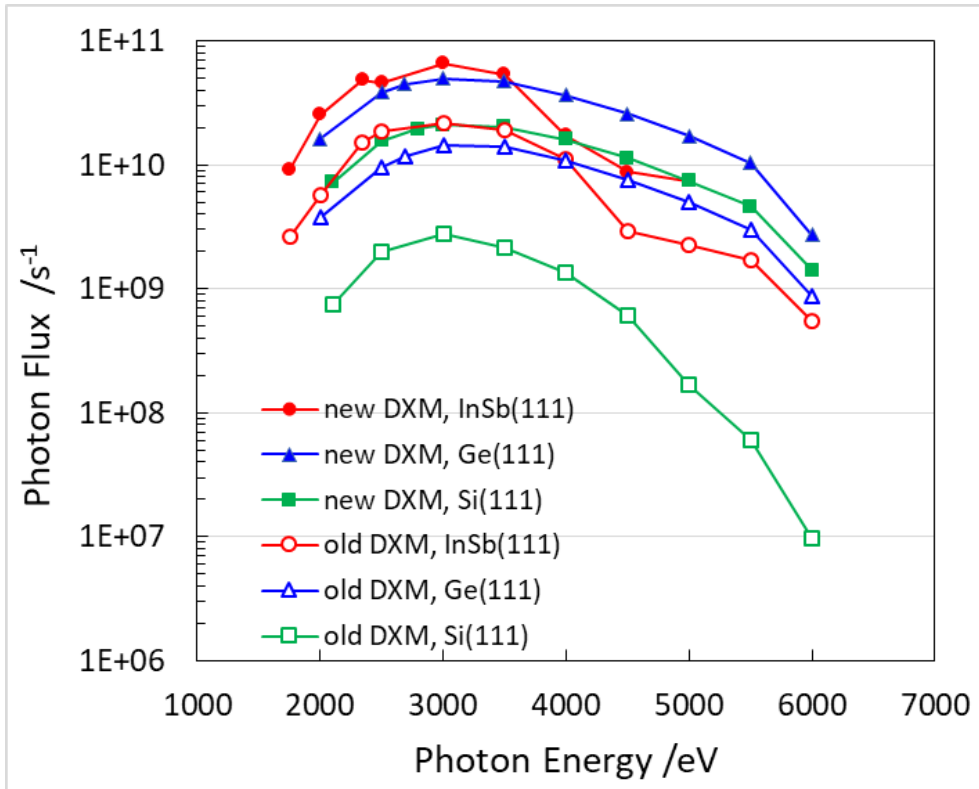
Ge(111)



- 01) K2SO4 SK @2481.70 eV(50 deg)
- 02) Ca3(PO4)2 CaK @4.0 eV (28 deg)
- 03) K2SO4 SK
- 04) K2SO4 SK
- 05) K2SO4 SK
- 06) Ca3(PO4)2 CaK @4.0 keV (28 deg)
- 07) K2SO4 SK
- 08) TiO2 TiK @5.0 keV (22 deg)
- 10) K2SO4 SK
- 11) Rh-metal Rh3@3.0 eV (39 deg)
- 12) K2SO4 SK
- 13) Rh-metal Rh3@3.0 eV (36 deg)
- 14) K2SO4 SK
- 15) Ag-metal Ag3@3.4 eV (35 deg)
- 16) K2SO4 SK
- 17) FePO4 PK @2.1 keV (50 deg)
- 19) K2SO4 SK
- 21) KCl ClK @2.8 keV (42 deg)
- 22) K2SO4 SK
- 23) KCl KK @3.6 eV (32 deg)

分光器角度を大きく変化させる際のエネルギー再現性も良好。

分光器更新による性能向上④: フォトンフラックスの向上



フォトンフラックス@ $h\nu = 3 \text{ keV}$

crystal	old DXM	new DXM	new /old
InSb(111)	2.2×10^{10}	6.6×10^{10}	3.0
Ge(111)	1.4×10^{10}	5.0×10^{10}	3.5
Si(111)	2.8×10^9	2.1×10^{10}	7.6

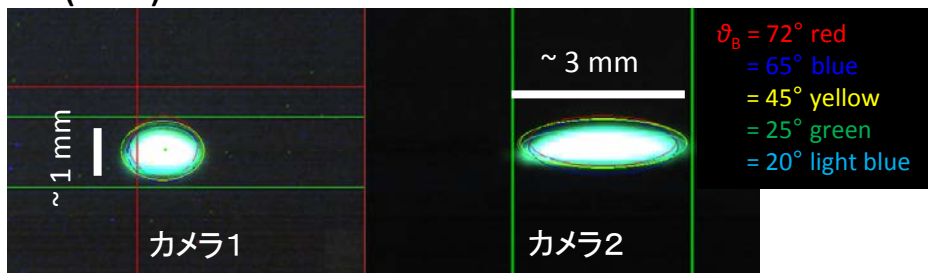
分光結晶水冷化により、以前より分光器上流スリットの開口を大きくすることが可能に。



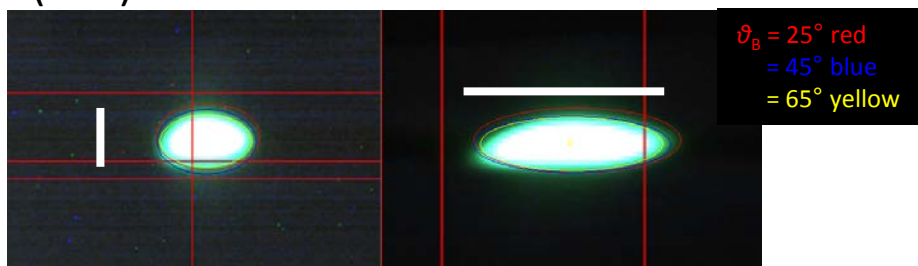
- フォトンフラックスが向上
- Si(111)が実用的な強度に

分光器更新による性能向上⑤: 定位置出射性能の向上

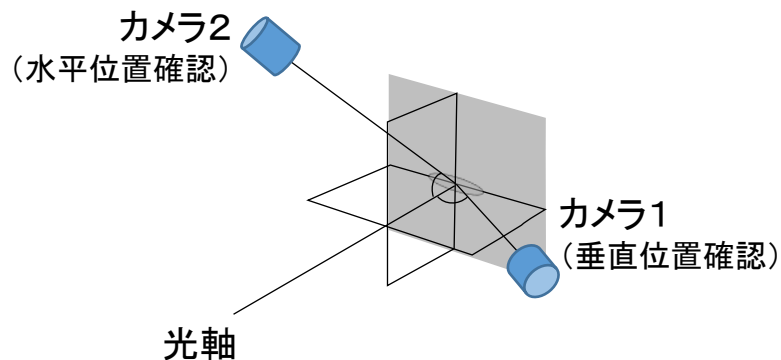
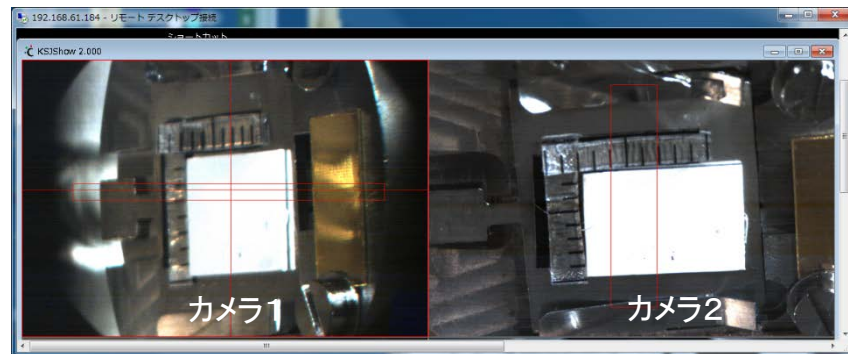
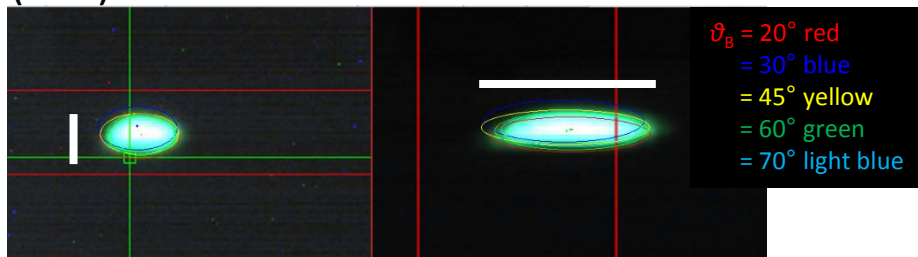
InSb(111) 2018.06.27



Ge(111) 2018.06.29



Si(111) 2018.07.04



分光器の調整軸を調整
→ エネルギー(分光器角度)変化による出射位置のブレが水平・垂直とも0.1 mm程度に収まった。

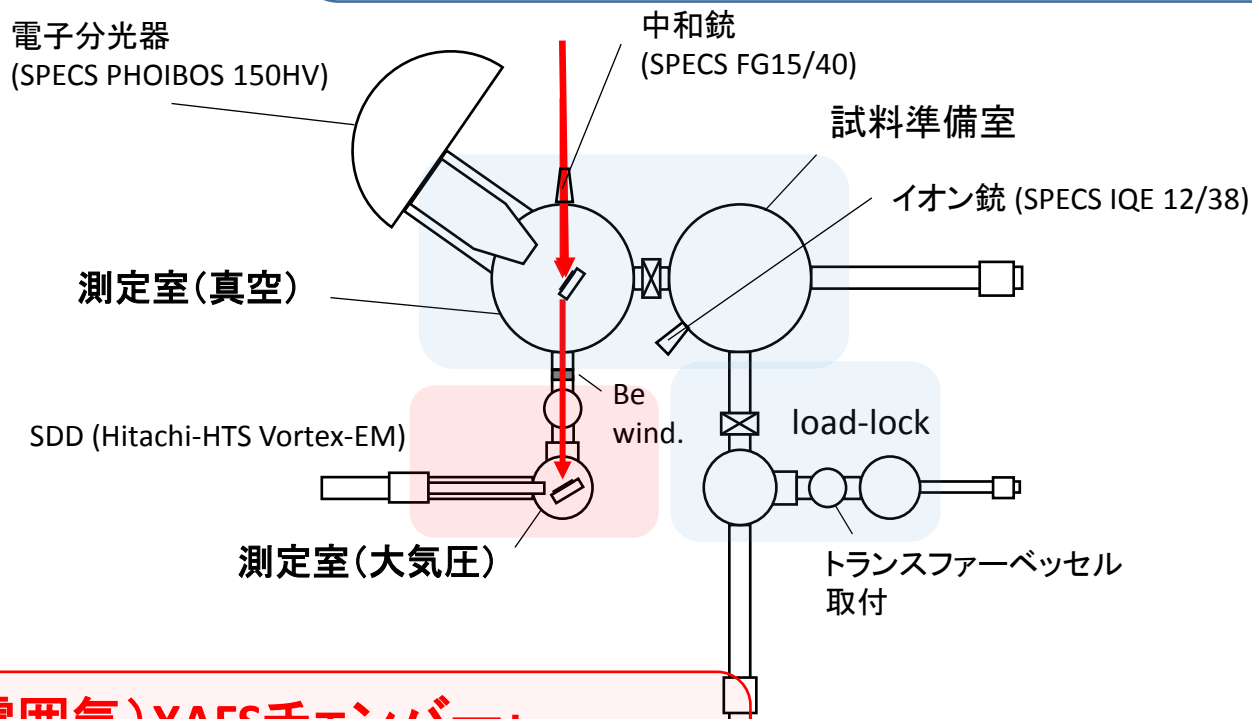
概要

1. 今年度実施した二結晶分光器更新について
2. BL6N1で利用可能な分析手法

BL6N1エンドステーション

真空XAFS・XPSチェンバー:

- TEY XAFS (試料電流法)
- エネルギー可変かつ通常より高い励起X線によるXPS
- 大気非暴露試料導入



大気圧下(He雰囲気)XAFSチェンバー:

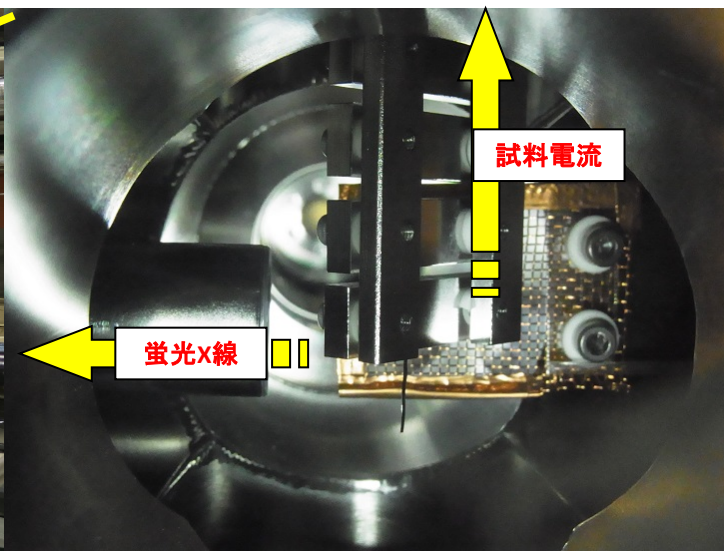
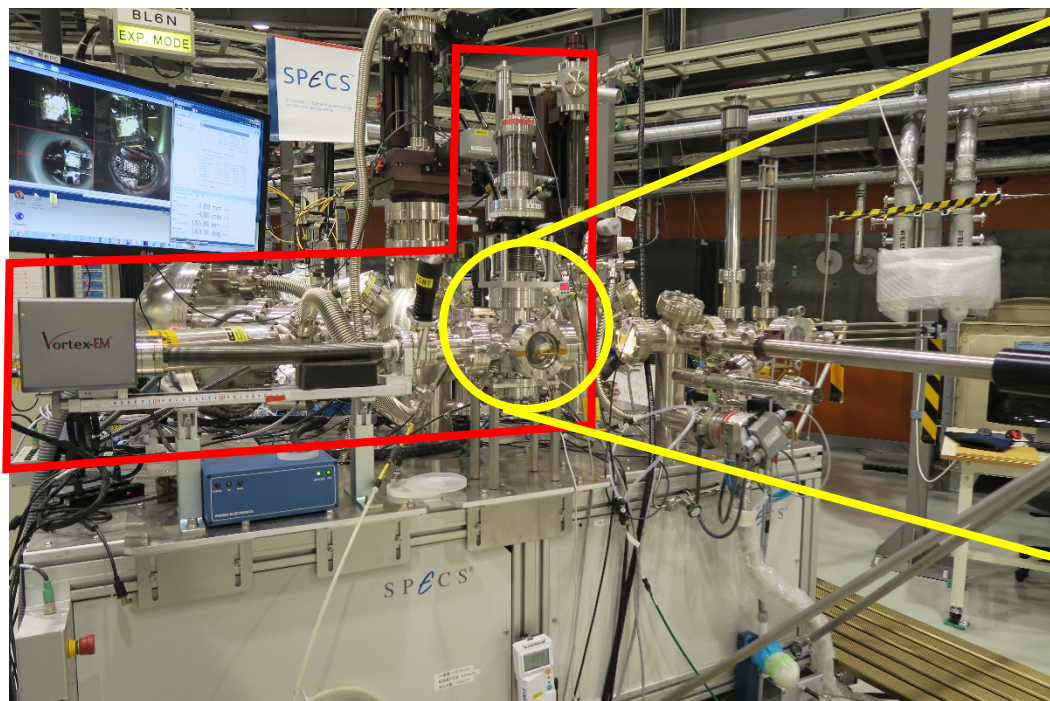
- PFY(バルク敏感)とCEY(表面敏感)による同時XAFS測定
- 液体やゲル状試料等ウェットな試料の測定が可能

検出モードによる違い(XAFS)

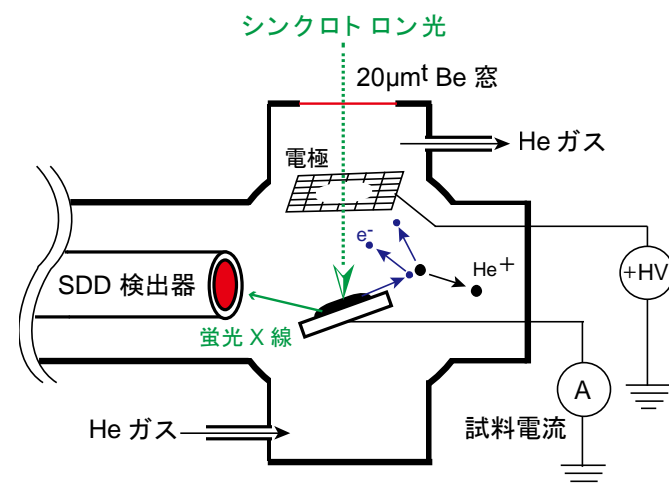
検出モード	検出対象	対象試料	分析深さ
部分蛍光収量 (PFY)	内殻吸収後に発生する蛍光X線を選択的に検出	<ul style="list-style-type: none">・形態を問わない。・希薄でも可(数十ppmまで) (※高濃度試料ではスペクトル強度がなまる*)	数 μm ~ 数十 μm
全電子収量 (TEY) 転換電子収量 (CEY)	試料電流を検出	<ul style="list-style-type: none">・導電性のあるもの・濃度が比較的高いもの (数%以上は必要か)	数十nm~ 100 nm程度

*「自己吸収」効果と呼ぶ

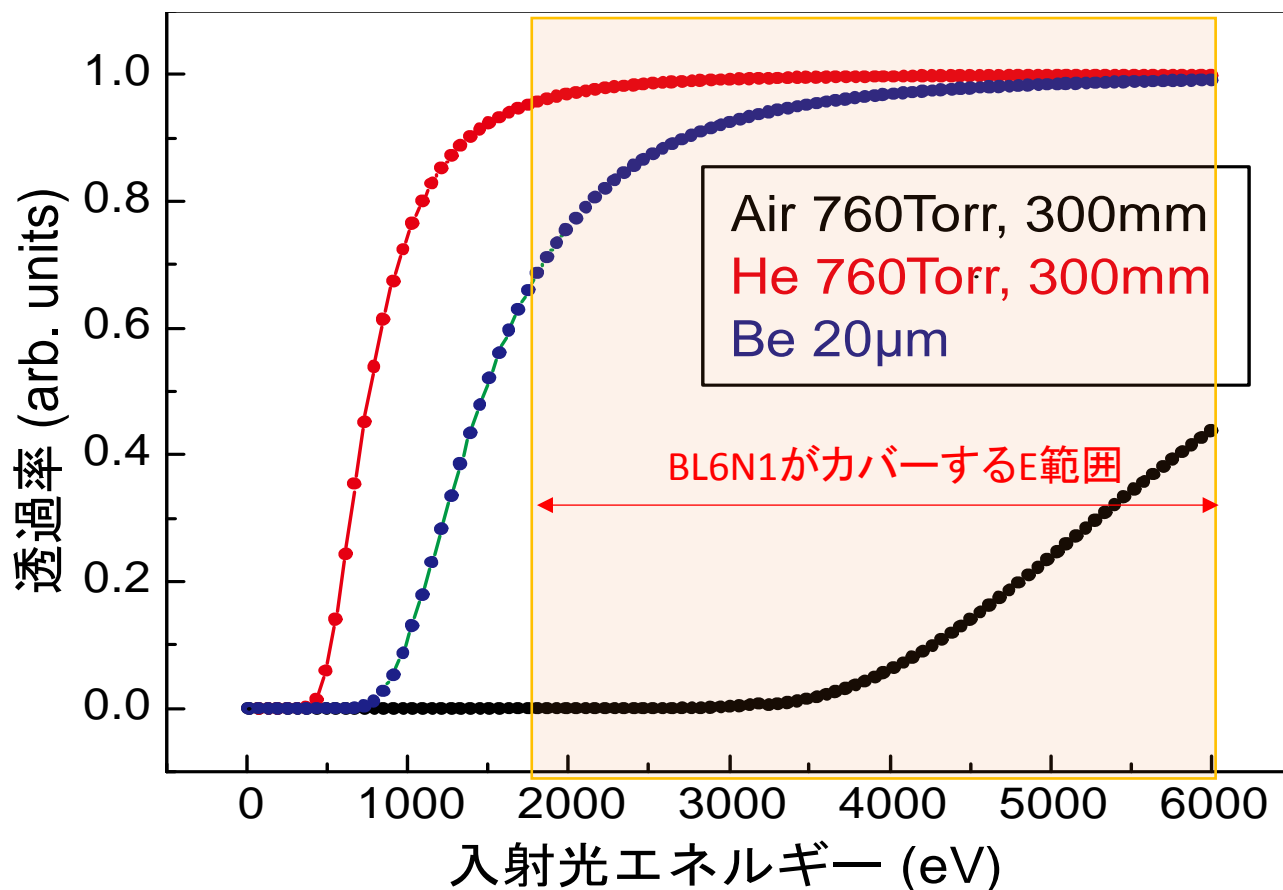
大気圧下XAFSチェンバー



- ・チェンバー内をHeで置換することにより
大気圧下でXAFS測定が可能
- ・半導体検出器(SDD)による部分蛍光収量XAFS
- ・試料電流測定による転換電子収量XAFS
- ・部分蛍光と転換電子による同時測定も可能

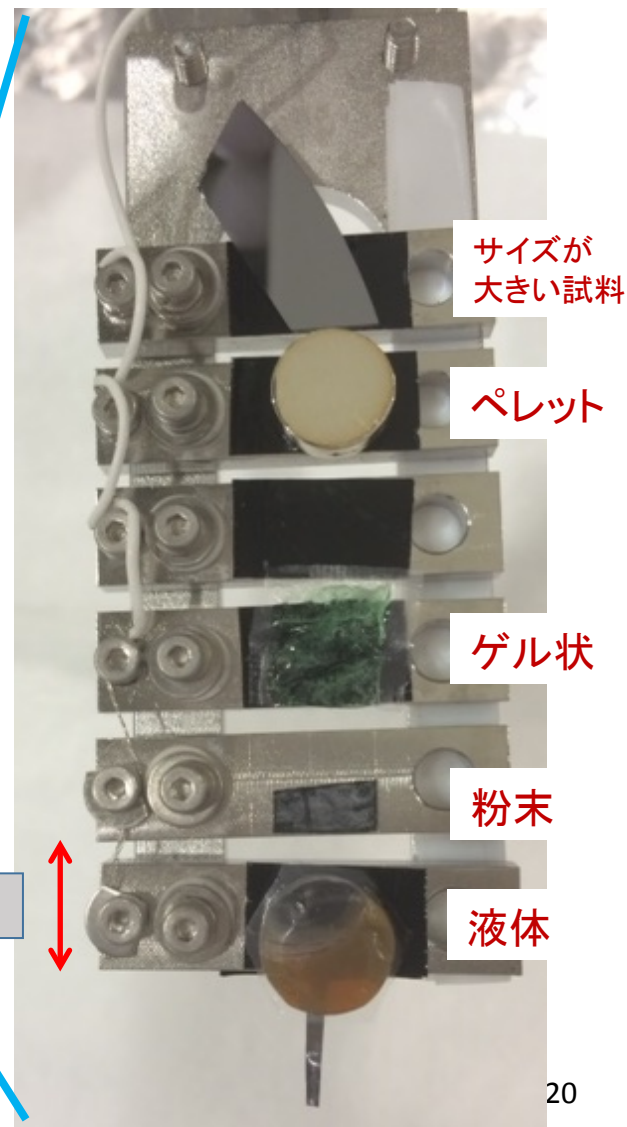
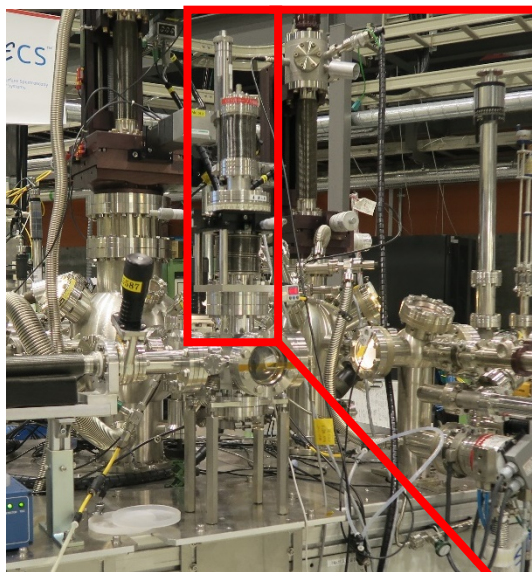


大気圧下XAFS: He置換の効果



Be窓を通して軟X線を真空内から大気圧下に取り出す。
チャンバーをHe 1気圧に置換することでX線が試料まで到達。

大気圧下XAFS: 試料調整例



バルク : そのまま貼付

粉末 : 導電性テープに薄く塗布

液体 : 乾燥させるか,

液体のまま有機フィルムでパック

→ 様々な形状・状態の試料が測定可能

サイズが
大きい試料

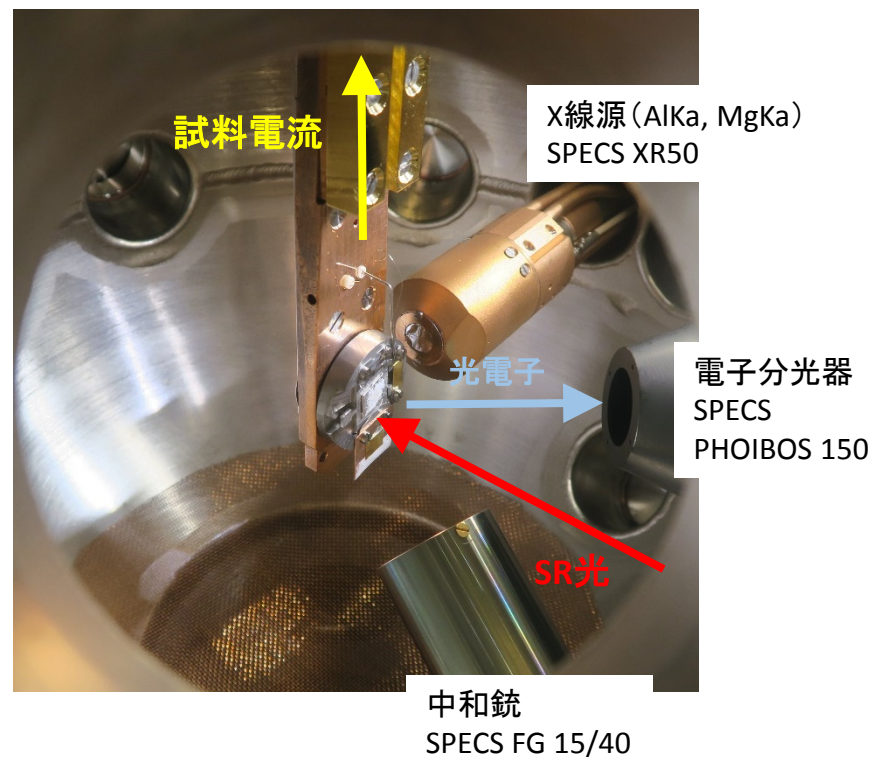
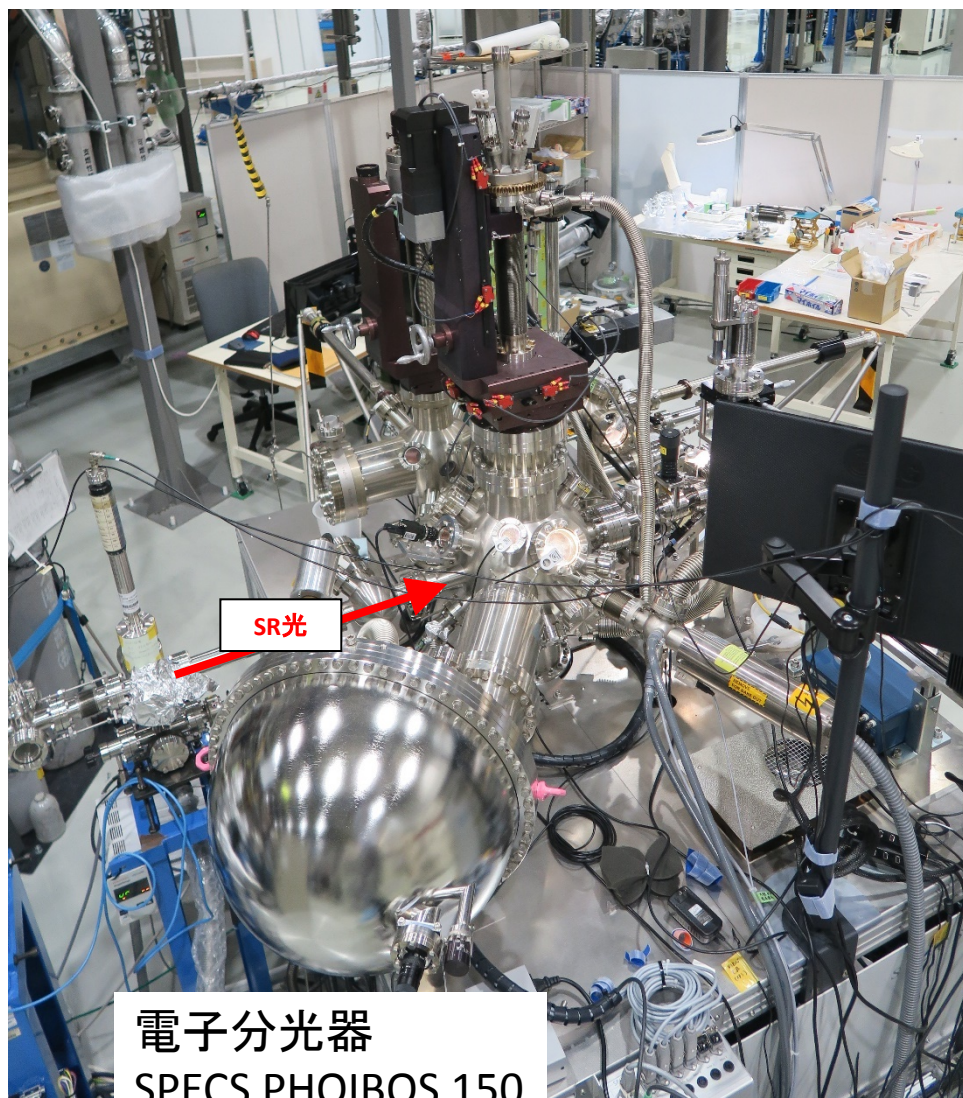
ペレット

ゲル状

粉末

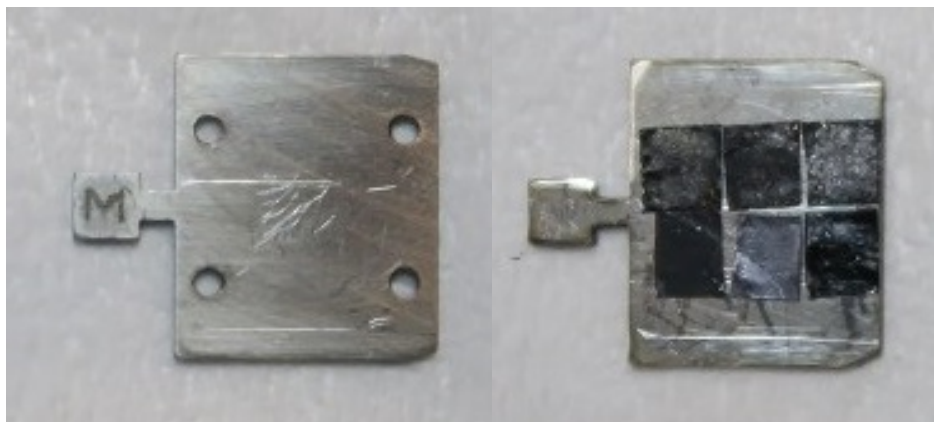
液体

真空XAFS・XPSチェンバー

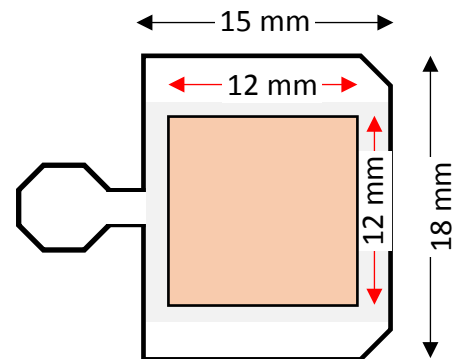


- ・全電子収量XAFS(試料電流)
- ・エネルギー可変・高エネルギーXPS
(実用的には1.8 – 4 keV程度)
- ・試料帯電の中和(中和銃)

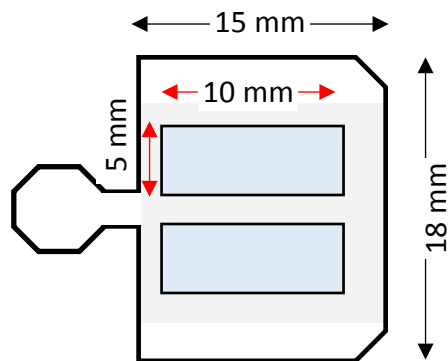
真空XAFS・XPS：試料調整例



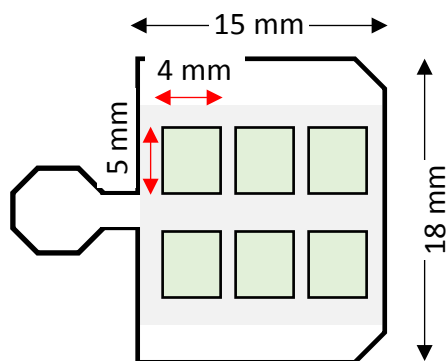
試料を貼付することができる領域のおおよその目安



試料を2枚貼る場合



試料を6枚貼る場合



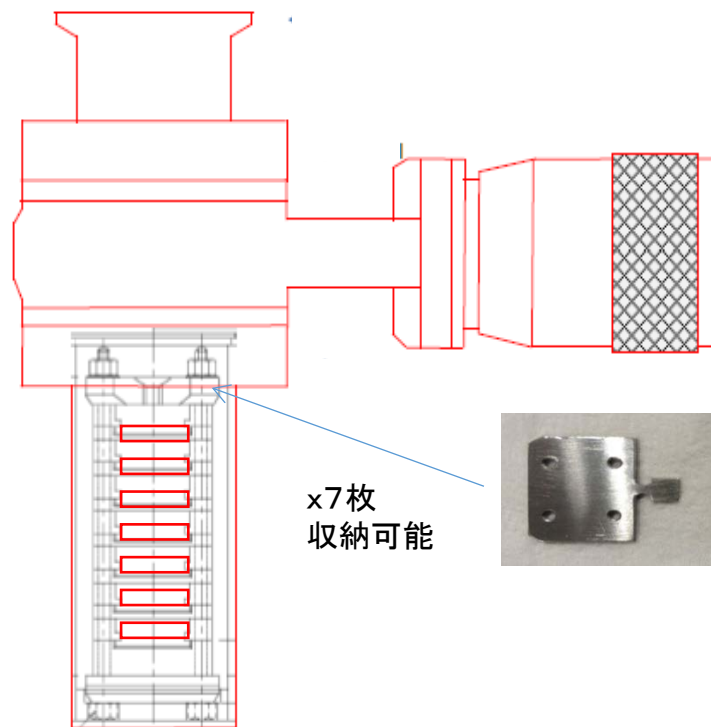
ビームサイズ

~3 mm
~1 mm

・軟X線BL共通
サンプルプレート

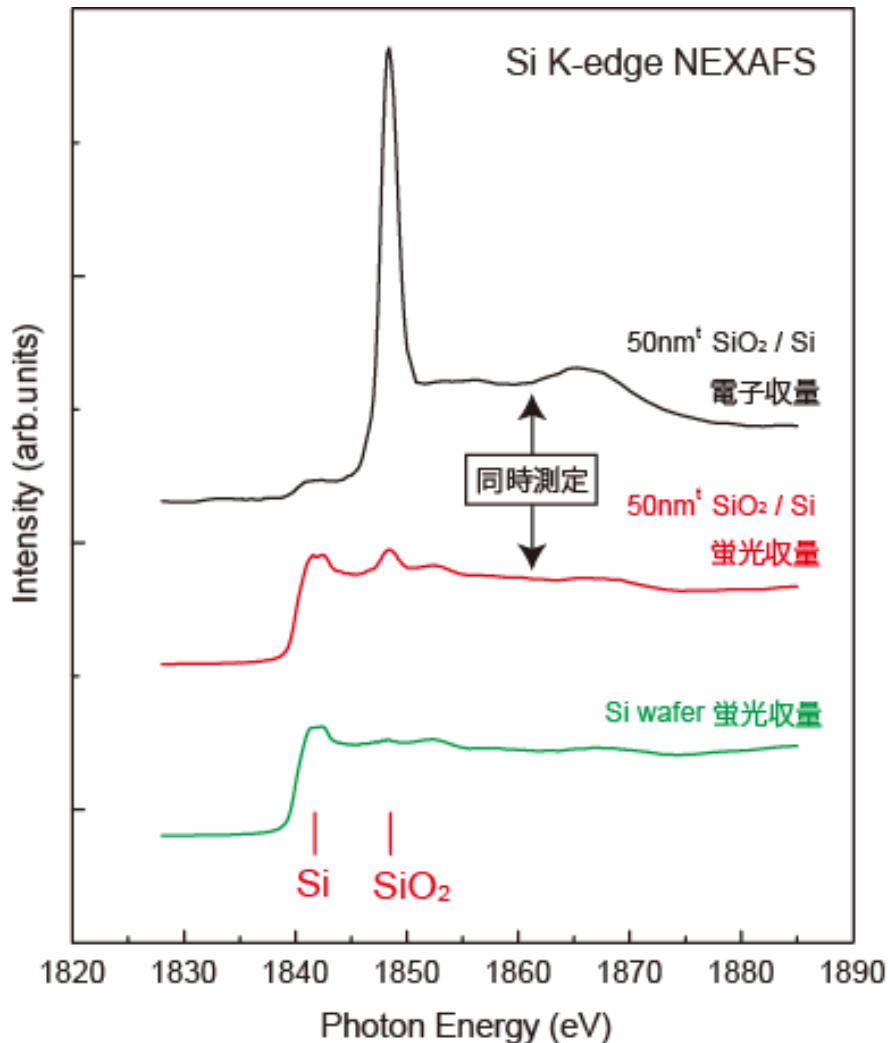
・プレート1枚に複数の
試料を貼付可

トランスファーベッセル



- 大気非暴露での試料導入(嫌気性試料)
- BL7UとBL1N2と共通

測定例①: PFY & CEY同時測定

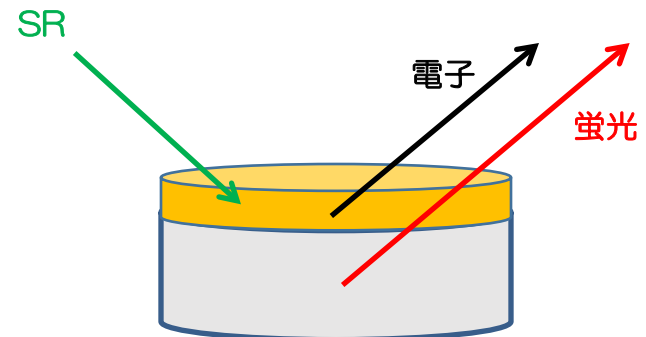


部分蛍光収量(PFY)と転換電子収量(CEY)による同時XAFS測定

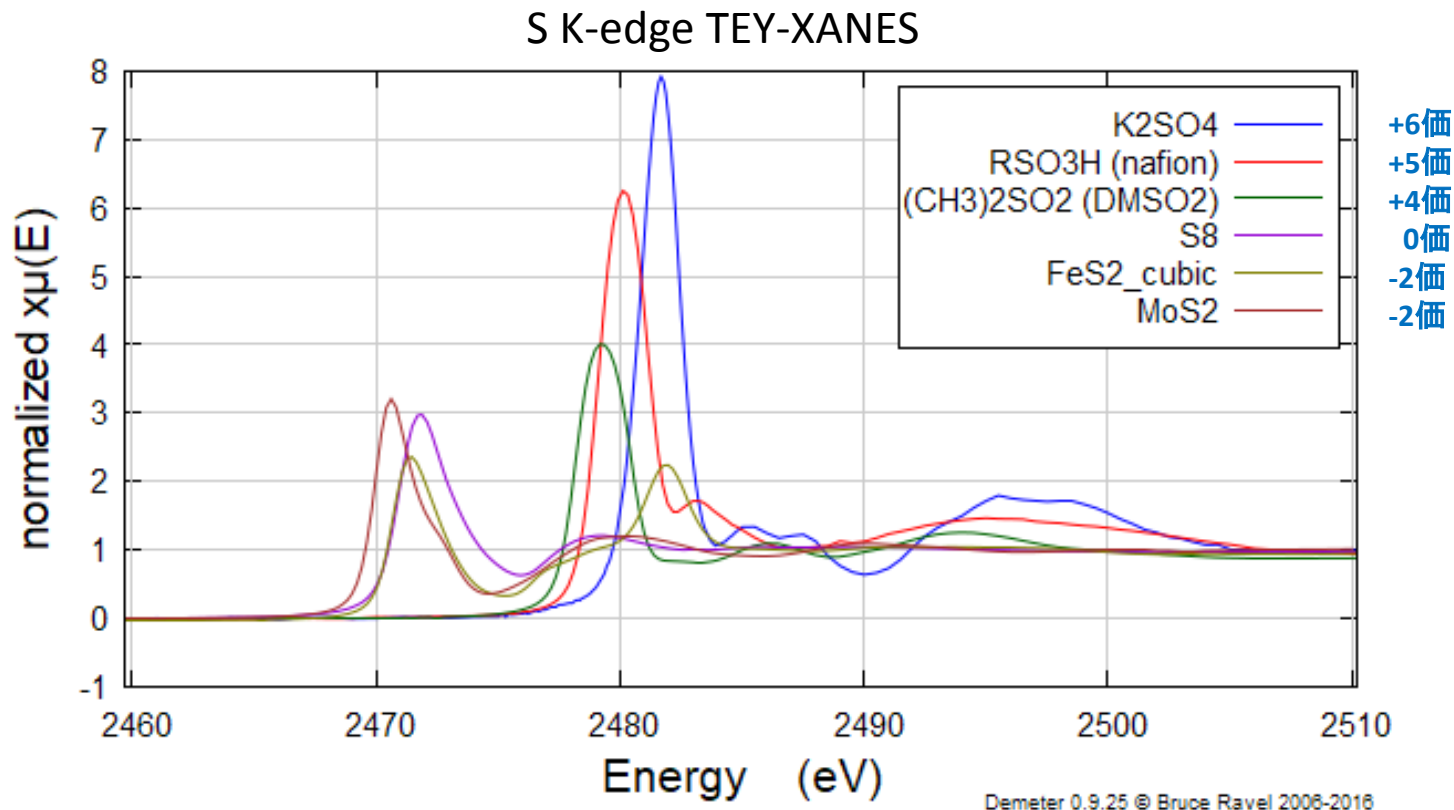


分析深さの異なる測定が可能

- CEY → 表面敏感
- PFY → バルク敏感

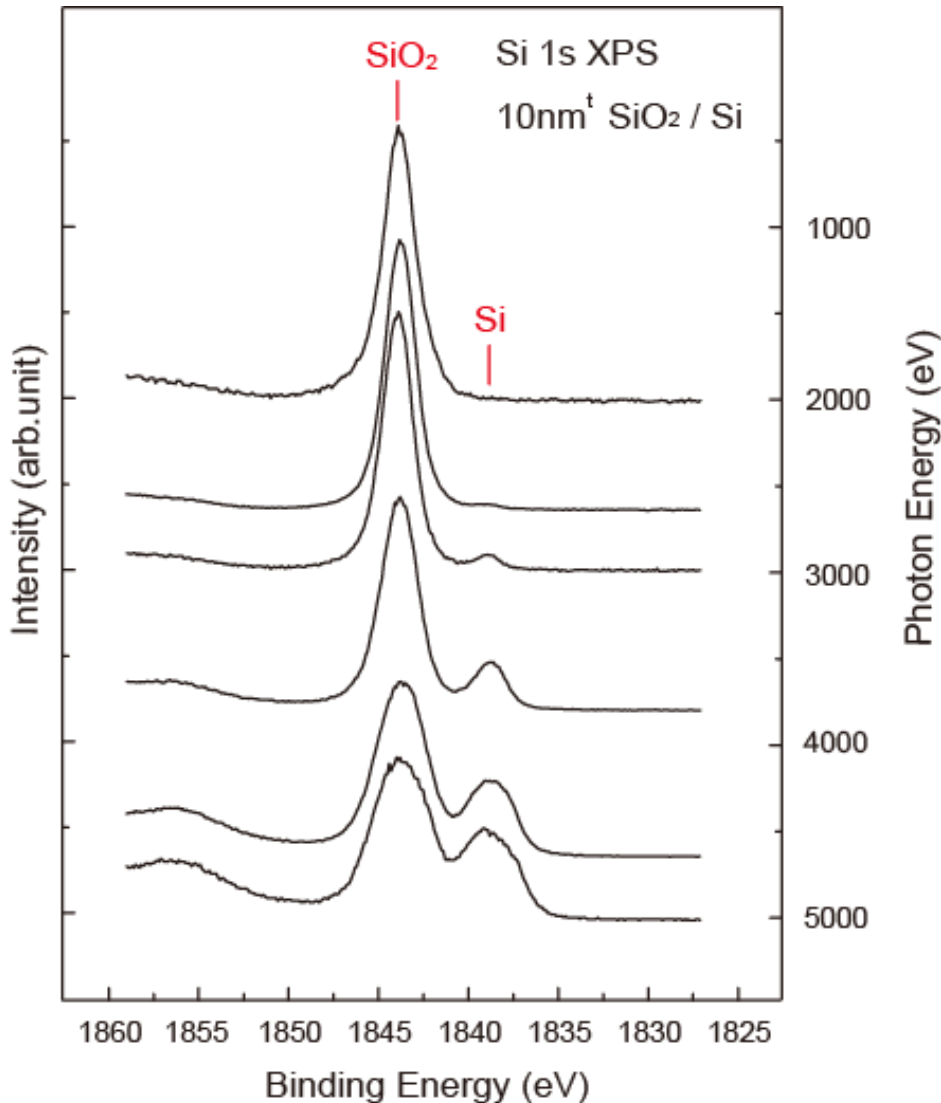


測定例②: 化学状態の同定 (S K-edge XAFS)



励起原子の価数や化学状態によりスペクトルが変化
→励起原子の化学状態の同定

測定例③: XPS



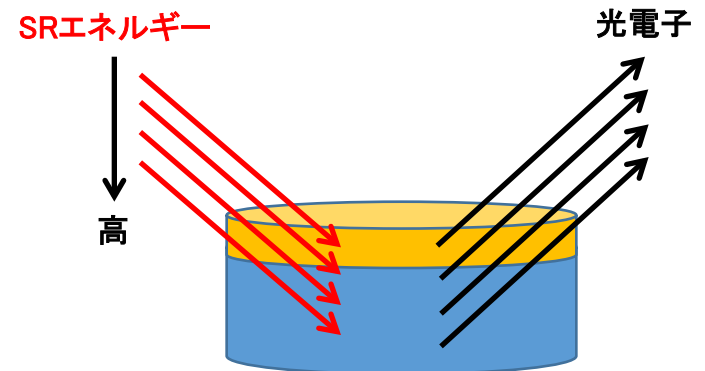
X線エネルギーを変えて測定



分析深さの異なる測定が可能
高エネルギーのX線を用いれば
検出深度が大きくなる。



励起光エネルギー3 keV以上
で、深さ10 nm以上に存在する
Si基板を検出。
(ラボXPSでは検出不可能)



まとめ

- 二結晶分光器更新により...
 - 光のエネルギー安定性が格段に向上
 - フォトンフラックスが向上
 - 定位置出射性能が向上
 - 結晶切替時間が大幅に短縮
- BL6N1で利用可能な分析手法
 - 大気圧下XAFS
 - PFY・CEY同時XAFS測定
 - 液体やウェットな試料の測定
 - 真空下XAFS・XPS
 - TEY XAFS(試料電流法)
 - エネルギー可変で通常より高い励起エネルギーのXPS
 - トランスファーベッセルによる大気非暴露試料導入

ご清聴ありがとうございました！
皆様のご利用を
スタッフ一同，心よりお待ちしております！

BL6N1スタッフ

陰地宏
(名古屋大学)

村井崇章
(科学技術交流財団)

柴田佳孝
(あいち産科技センター)

BL6N1分光範囲(原図)

