

軟X線XAFSラウンドロビン

太田俊明

立命館大学SRセンター

軟X線XAFSラウンドロビン

- 目的

軟X線ビームラインを所有する施設において、各ビームラインの性能を評価し、ユーザーに周知を図る。

- 方法

同一の試料を、共通の条件の下、各ビームラインで最適な方法、測定し、得られたスペクトルをホームページに公開する。

- 実施機関

あいちシンクロトロン光センター (あいちSR)

九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)

高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー (KEK-PF)

兵庫県立大学 ニューズバル放射光施設 (NewSUBARU)

立命館大学 SRセンター (立命SR)

光ビームPF－軟X線XAFS分光ビームライン

• フォトン・ファクトリー

BL-11A (G)	70～1900 eV
BL-7A (G)	40～1000 eV
BL-11B (InSb(111), Si(111), Ge(111))	1720～5000 eV
BL-16A (U-G)	250～1500 eV

▪ あいちシンクロトロン

BL-1N2 (G1)	150 ～2000 eV +PES
BL-6N1 (InSb, Si, Ge)	1750～6000 eV+HAXPES

▪ 立命館 SRセンター

BL-2 (G1,G2,G3)	40～1000 eV
BL-11 (G1,G2,G3)	40～1100 eV
BL-10 (KTP, Beryl, InSb, Ge, Si)	800 ～4000 eV
BL-13 (KTP, Beryl, InSb, Ge, Si)	1000～5000 eV

光ビームPF－軟X線XAFS分光ビームライン

- ニューズバル

BL-05B (G1,G2,G3) 50 ~ 1300 eV +PES

BL-05A (InSb, Si) 1300 ~ 4000 eV

- 九州シンクロトロン

BL-10 (U, G) 40 ~ 900 eV +PEEM

BL-12 (G) 40 ~ 1500 eV +ARPES

BL-11 (C) 2.1 ~ (3.5 ~ 16) ~ 23 keV +SXS

Spring-8

BL-27SU (G,C) 170 ~ 3300 eV

UVSOR

HiSOR

1 keV ~ 1.8 keV 領域 (Na K-AL K)

回折格子 あいち、PF, 佐賀、 Spring-8
結晶分光 (KTP, Beryl) Rits、HiSOR, UVSOR

測定対象元素と試料

- 測定対象元素: 軟X線領域(5keVまで)に吸収端を持つ元素
K吸収端: Li, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti
L吸収端: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
- 測定試料: 基本的には標準試料(大気中で安定など)
これまでに対象とした試料に加えて、随時新規試料を追加していく。

標準試料

- Li K (55 eV) LiF
- B K (188 eV) BN
- C K (284 eV) Graphite, HOPG
- N K (402 eV) BN, **AlN**
- O K (532 eV) NiO, LiCoO₂, α-TiO₂
- F K (685 eV) LiF, **CaF₂**

標準試料

Na	K	(1.080 keV)	NaCl
Mg	K	(1.303 keV)	MgO
Al	K	(1.559 keV)	α -Al ₂ O ₃ , AlN
Si	K	(1.838 keV)	c-Si, SiO ₂
P	K	(2.142 keV)	FePO ₄
S	K	(2.470 keV)	K ₂ SO ₄
Cl	K	(2.819 keV)	NaCl
K	K	(3.607 keV)	KCl, K ₂ SO ₄
Ca	K	(4.038 keV)	Ca(OH) ₂ , CaF ₂ , CaTiO ₃
Ti	K	(4.964 keV)	Rutile(TiO ₂)

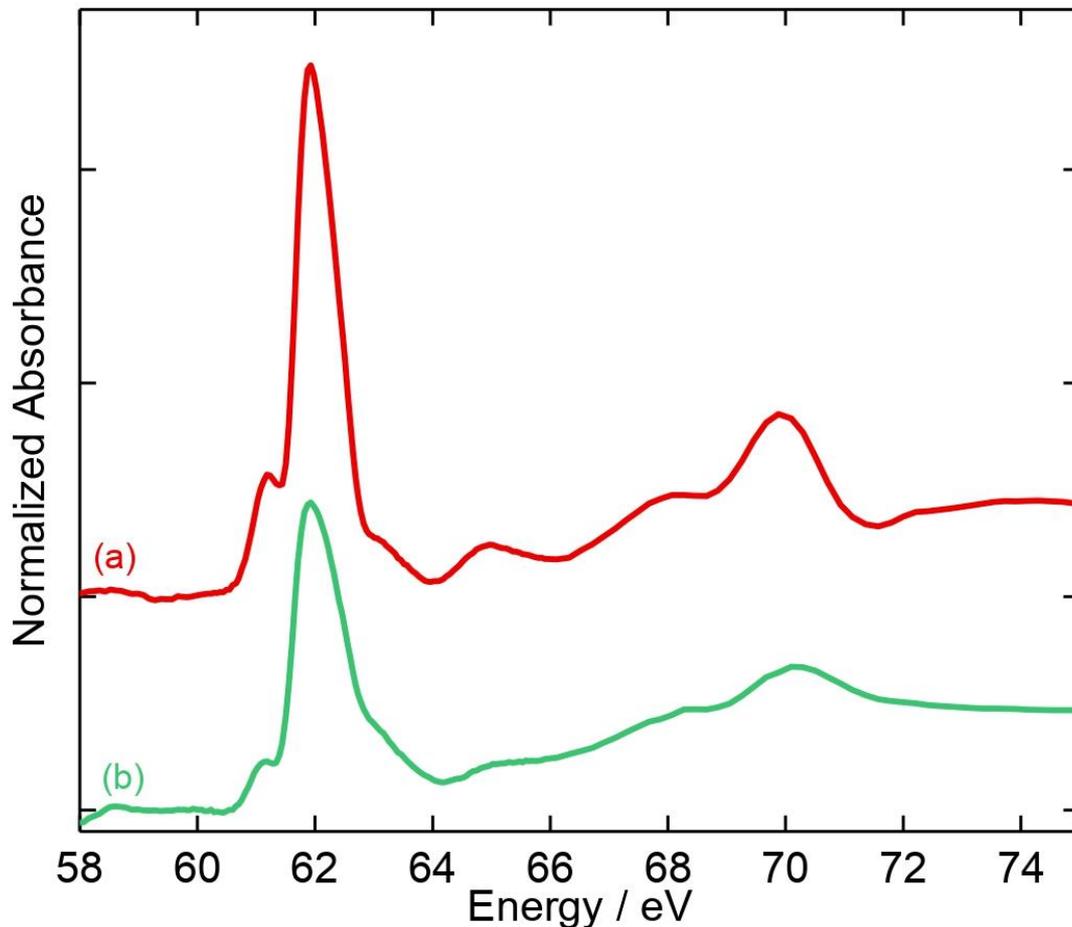
青字:新規追加試料

3d遷移金属標準試料 (L端吸収)

Ti	L ₃	(456 eV)	TiO ₂
V	L ₃	(513 eV)	V ₂ O ₃
Cr	L ₃	(575 eV)	Cr ₂ O ₃
Mn	L ₃	(640 eV)	MnO ₂
Fe	L ₃	(708 eV)	Fe ₂ O ₃
Co	L ₃	(779 eV)	CoO, LiCoO ₂
Ni	L ₃	(855 eV)	NiO
Cu	L ₃	(931 eV)	CuO
Zn	L ₃	(1020 eV)	ZnO

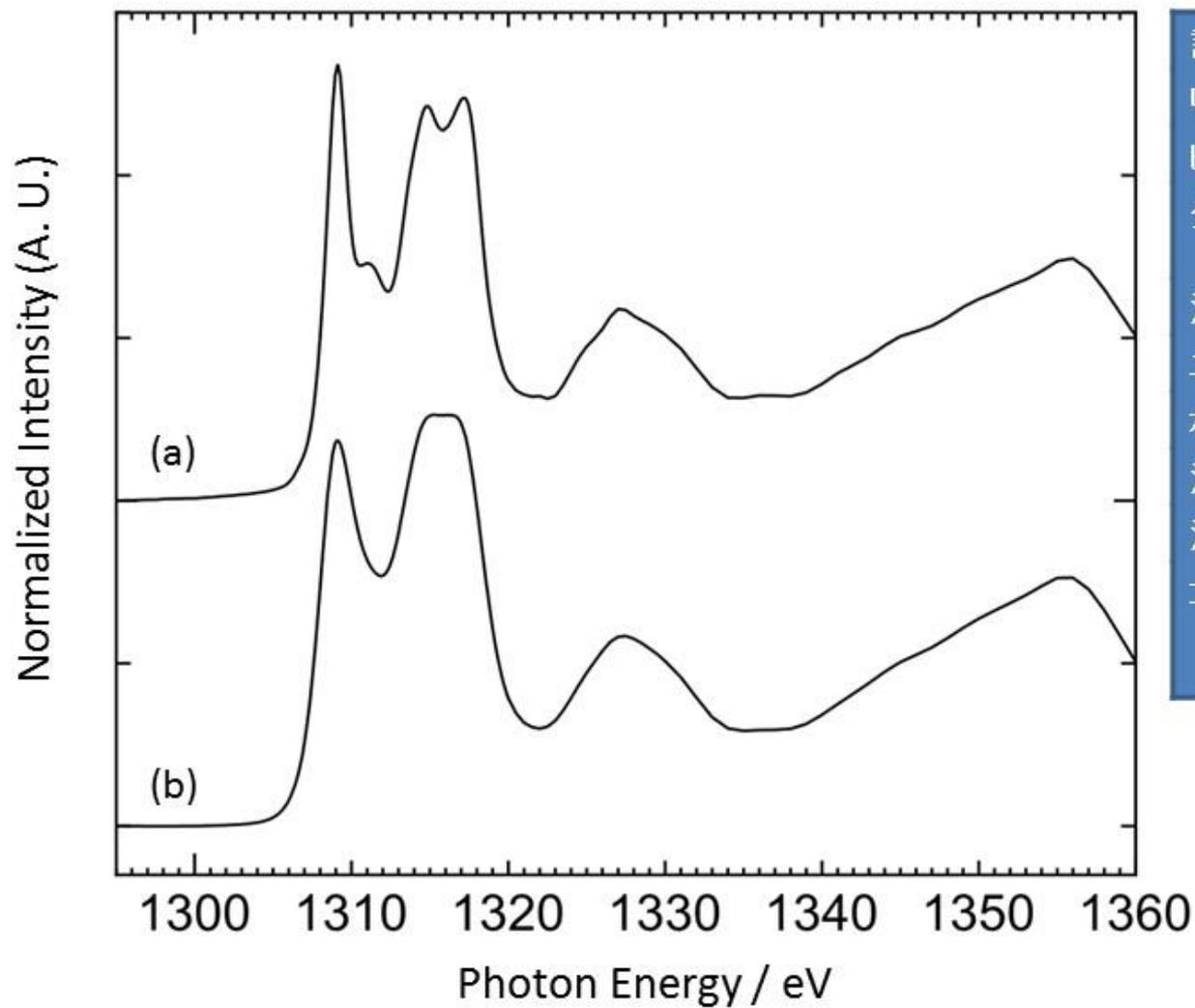
具体例：回折格子分光ビームライン

Li K-edge XAFS Spectra of LiF



ビームライン	(a) BL-11 (b) BL-2
回折格子刻線密度 /lines mm ⁻¹	300
スリット幅 /μm	100
測定エネルギー /eV	58 ~ 75
ポイント数	181
測定手法	全電子収量法
測定時間 /min	10
測定日	2019年3月
コメント	粉末試料/ 両面接着テープ

具体例：二結晶分光ビームライン



試料	MgO
吸収端	Mg K-edge
ビームライン	BL-10
分光結晶	(a) KTP(011) (b) Beryl(10 $\bar{1}$ 0)
測定法	TEY
エネルギー範囲 / eV	1250 - 1550 eV
ポイント数	299
測定時間 / min	20
測定日	2019/1/22
コメント	粉末試料/ カーボン両面 テープ

新規試料(1):鉄鋳石試料

(社)日本鉄鋼連盟標準化センター

鉄鋳石シリーズ

素材提供所:JFEスチール

試料調製所:JFEテクノロジーサーチ(株)

オーストラリア赤鉄鋳

日本鉄鋼認証標準物質分析

東北大学金属材料研究所

物質・材料研究機構(株)

JFEテクノロジーサーチ(株)

住友金属テクノロジー(株)

(株)コベルコ科研

日新製鋼(株)

(社)日本海事検定協会

適用した分析方法

- 塩化チタン(III)還元ニクロム酸カリウム滴定法 Total Fe
- ニクロム酸カリウム滴定法 Fe(II)
- カール・フィッシャー滴定法 結合水
- 二酸化けい素重量法 Si
- ICP発光分光分析法 Mn, Ti, Al, Ca, Mg, Cr, V, Zn
- 鉄分離ICP発光分光分析法 Ni, Cr, Cu
- フレーム原子吸光法 Mn, Ti, Al, Ca, Mg, Na, K, Cu, V, Zn
- 鉄分離フレーム原子吸光法 Ni, Cr, Cu
- 熱分解一赤外線吸収法 S
- モリブドリン酸青吸光光度法 P

オーストラリア 赤鉄鉱分析結果

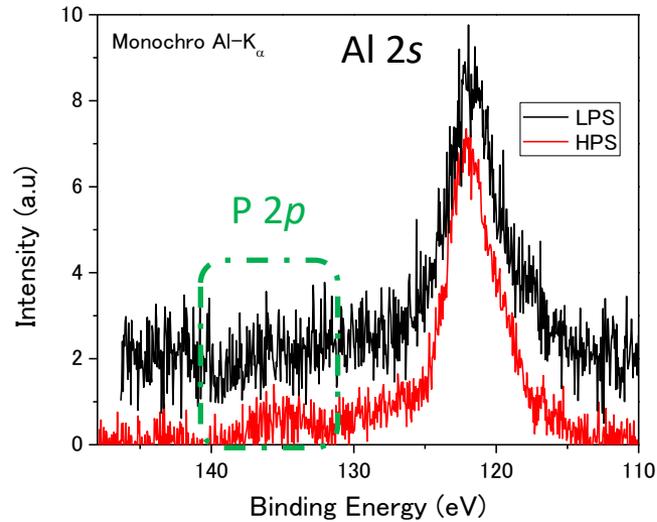
	Mass fraction %	Uncertainty
• Combined water	4.4	
• Total Fe	62.77	0.05
• Fe(II)	0.15	0.03
• Si	1.55	0.02
• P	0.083	0.002
• S	0.019	0.001
• Ti	0.044	0.001
• Al	0.96	0.02
• Ca	0.0197	0.0008
• Mg	0.034	0.002
• Na	0.0115	0.007
• K	0.0091	0.0007
• Mn	0.125	0.004
• Ni	0.0013	0.0002
• Cr	0.0033	0.0003
• Cu	0.0012	0.0001
• V	0.0018	0.0002
• Zn	0.0020	0.0004

鉄鉱石測定の意味

- 試料中の微量元素に関して、非常に詳細な化学分析結果がある。
- 微量元素について、XAS測定すれば、状態分析が可能になる。
- 濃度既知の微量元素でのXAS測定はビームライン性能評価ができ、ユーザーに対するビームライン情報として有用である。

XAS測定の検出感度について(XPSとの比較)

< XPS >

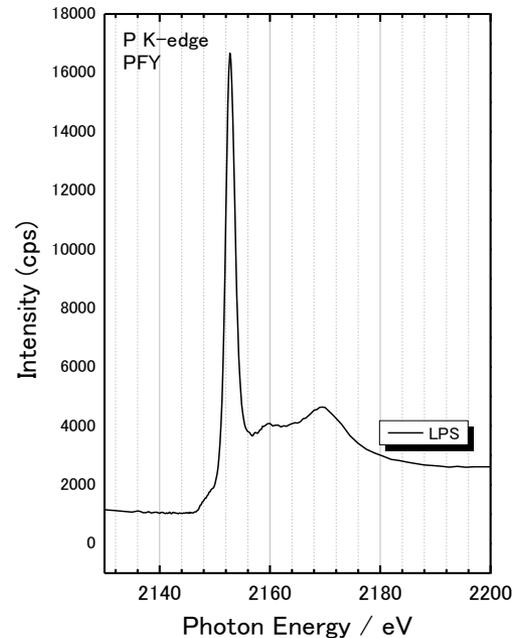


*測定時間: ~24h

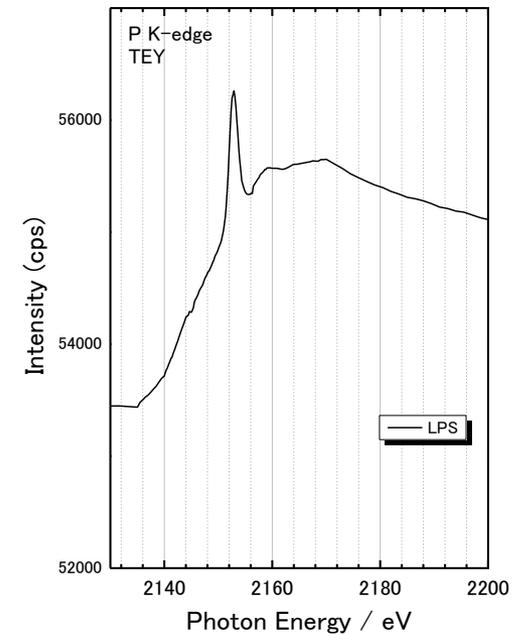
リン含有量が少ないため
S/Nが悪く解析が困難

VS

< XAS >



*測定時間: ~30 min



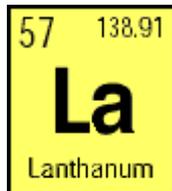
- PFYでは高感度で測定可能(P:~0.1wt%)
- TEYはチャージアップやバックグラウンドが高いため解析は困難
→測定・試料形態を改善することで解消!?

XAS測定によって高感度で検出可能

新規試料(2): 蛍光材料

タイプ	組成	メーカー 品名	Chemical Formula	λ_p / nm
窒化物赤蛍光体	CASN	BR-101/J	$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (Eu^{3+} ?)	650-660
窒化物緑蛍光体	βSiAlON	BG-601/E6	$(\text{Si,Al})_3(\text{O,N})_4:\text{Eu}^{2+}$	534-544
青色蛍光体	SBCA	*	$(\text{Sr,Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$	473-453
窒化物黄蛍光体	LSN	BY-201/M	$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$	535-540
酸化物黄蛍光体	YAG	BY-102D	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$	551-559
酸化物緑蛍光体	GYAG	BG-701D	$\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$	530-532

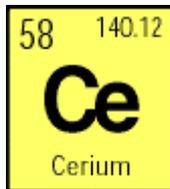
希土類元素の吸収端エネルギー



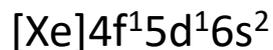
M_13s	$M_23p_{1/2}$	$M_33p_{3/2}$	$M_43d_{3/2}$	$M_53d_{5/2}$
1,362.0	1,209.0	1,128.0	853	836



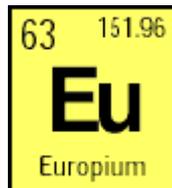
Oxidation State = 3



1,436.0	1,274.0	1,187.0	902.4	883.8
---------	---------	---------	-------	-------



Oxidation State = 3,4



1,800.0	1,614.0	1,481.0	1,158.6	1,127.5
---------	---------	---------	---------	---------



Oxidation State = 3,2

ビームライン性能評価での問題点

- 検出器の性能(特に、蛍光X線収量法のと看)と仕様
- ノイズレベル低減の手法
- チャージアップの除去法
- 自己吸収の低減法(蛍光X線収量法のと看)
- 測定時間の短縮化(クイックスキャンの利用)
- エネルギー較正の手法

エネルギー校正

- 方法1

光電子分光法で標準試料(たとえばAu)の運動エネルギーから、光の絶対値を決定し、これを標準にして、エネルギーを決定する。

- 方法 2

標準試料について、すでに発表された論文から、エネルギーの数値を引用し、それを基準として、関連物質のエネルギーを決定する。

O K-edge XAFS Energy Calibration

532.5 eV I. Grunnes et al. PRB(1982) EELS

532 eV I. Davoli et al. PRB(1986) Frascati

531.8 eV P. Kuiper et al. PRL (1987) NSLS

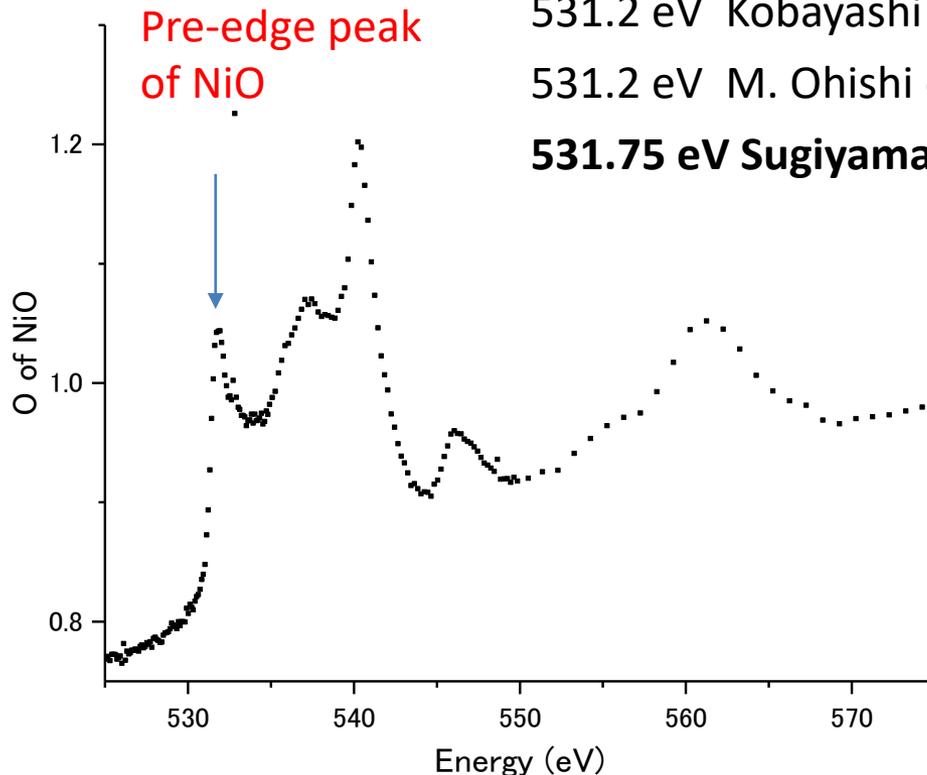
531.7eV F.M.F.Groot et al. PRB(1989)

532.3 eV J.G. Chen et al. JVST (1996)

531.2 eV Kobayashi et al. Solid State Ionics (2012) UVSOR

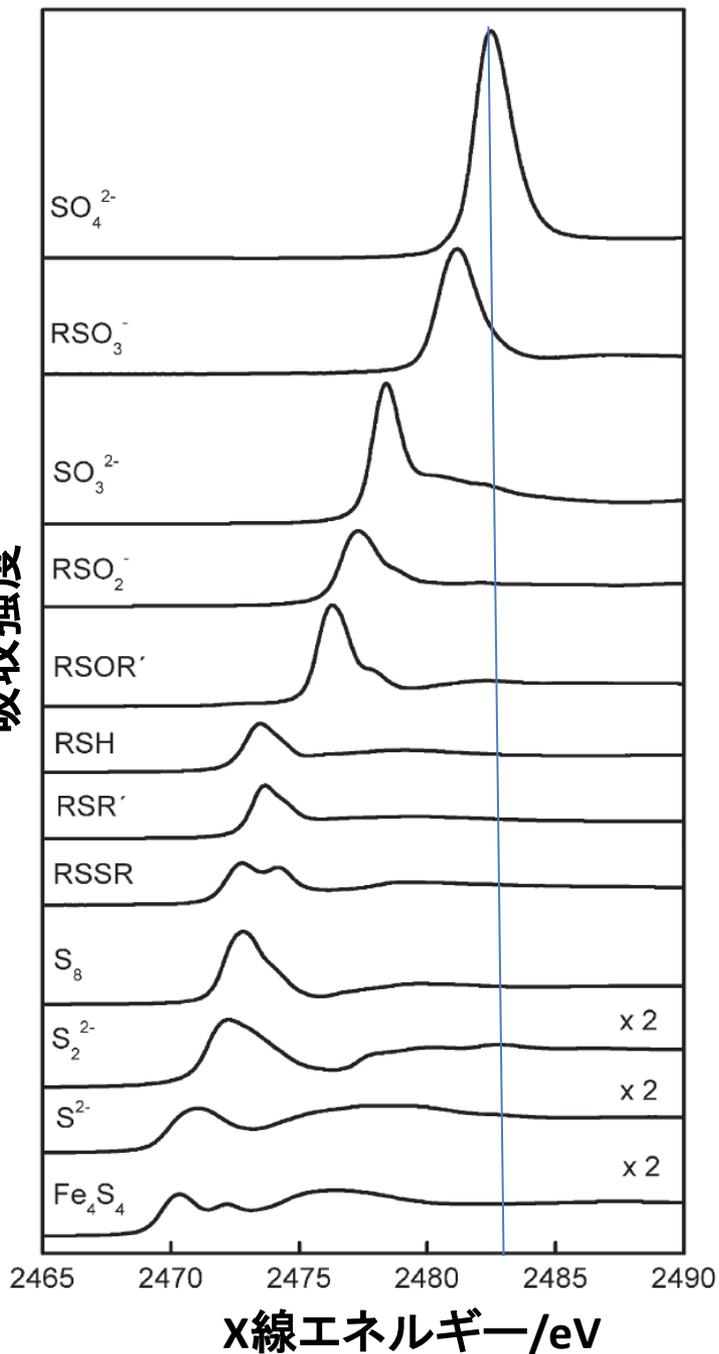
531.2 eV M. Ohishi et al J.Power Source (2017) Rits

531.75 eV Sugiyama あいち



S K-XAFS spectra of references

吸収強度



文献値

SO_4^{2-} : 2482.4 eV

RSO_3^- : 2481.7 eV

RSR' : 2473.8 eV

FeS : 2470.5 eV

我々の値

2481.7 eV

2481.0 eV

2473.1 eV

2469.8 eV

こちらの方が
majority

ラウンドロビンのミッション

- ビームラインは生きている。
- 担当者が愛情を持ってビームラインをケアをしていけば、性能は維持し、更に向上していく。
- 各ビームラインがフルパフォーマンスを発揮するように働きかけることがラウンドロビンの最大のミッション。
- 軟X線XAFSには、ビームラインの性能だけでなく、検出法、試料周りの工夫、解析法、など多くの課題がある。
- これらをラウンドロビンを通じた情報共有によって、他を見倣い、創意工夫をしていくことが重要。

今後の方針

- 光ビームプラットフォームの放射光施設における軟X線ビームラインのすべてが参画することが必要。
- Spring-8はもちろん、HiSOR, UVSORなど、これまでの光ビームプラットフォームに入っていなかった放射光施設にも参画してもらいたい。
- ビームライン情報は常に更新すべきであり、現時点での目標は、各施設のホームページで閲覧できるようにすること。
- 将来はもう少し、便利に検索できるシステムの構築が望ましい。
- ラウンドロビンを通して、軟X線XAFSのハードウェア、ソフトウェアでの共通の問題を定期的に議論する場を作る。
例えば、「軟X線XAFS技術報告会」