

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、その性能向上を図ると同時に、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 (New SUBARU)

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ー軟X線XAFS分光ビームライン

• ニュースバル

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: 基本的には大気中で安定な標準物質。
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

青字:追加試料

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: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

青字:追加試料

Round-RobinのOutput

- 試料は同じものを用いるが、試料の取り付けは、各施設で最適な方法を用いる。
- 全ての施設、ビームラインのスペクトルをまとめて、比較検討することはしない。
- 各施設のホームページで、標準試料のスペクトルを表示する。
- 施設間の比較検討が容易なように、スペクトル範囲、ポイント数はできるだけ合わせるようにする。

ホームページでの閲覧

- あいちシンクロ

利用事例、データ集 → データ集

→ スペクトル集

- 佐賀LS

ご利用案内 → スペクトル集

→ 軟X線・Tender 領域 → スペクトル

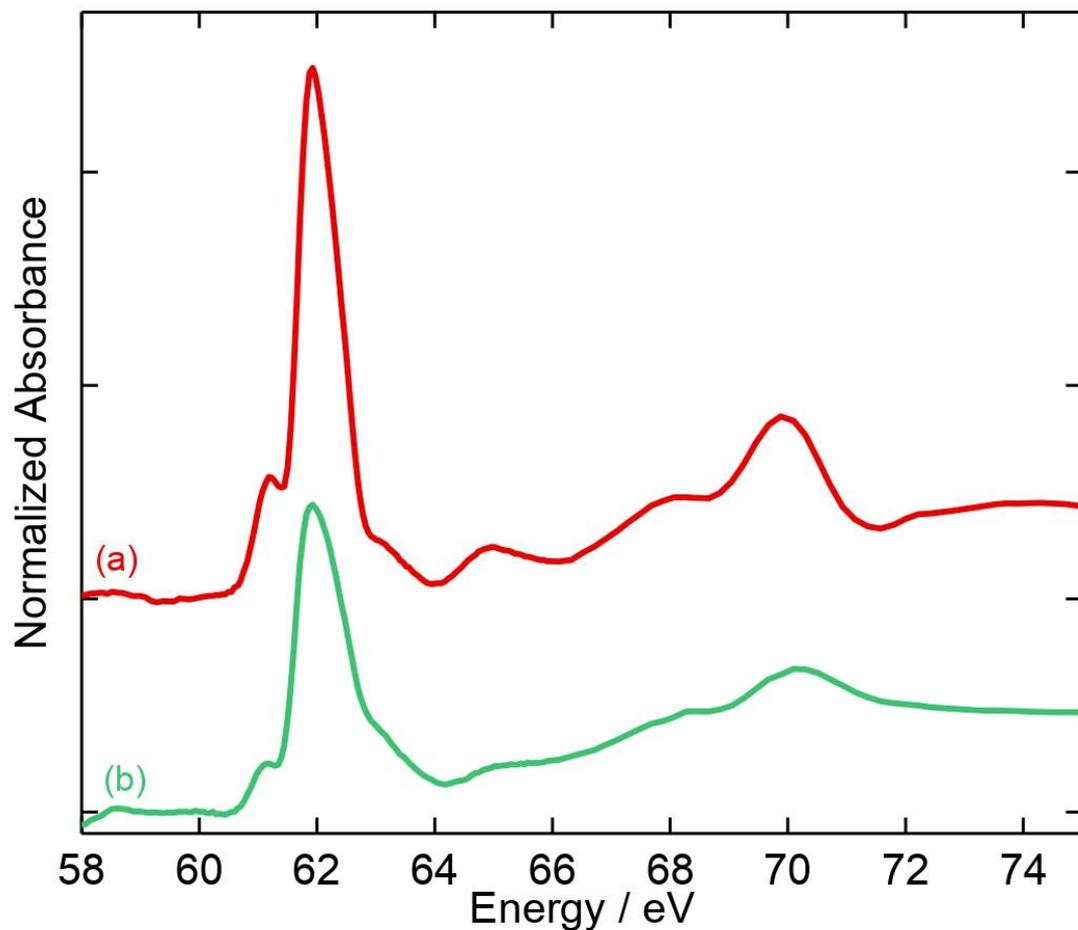
- 立命館SRセンター

Round Robin → 周期律表

→ 試料名 → スペクトル

立命館大学SRセンターの例(1)

Li K-edge XAFS Spectra of LiF



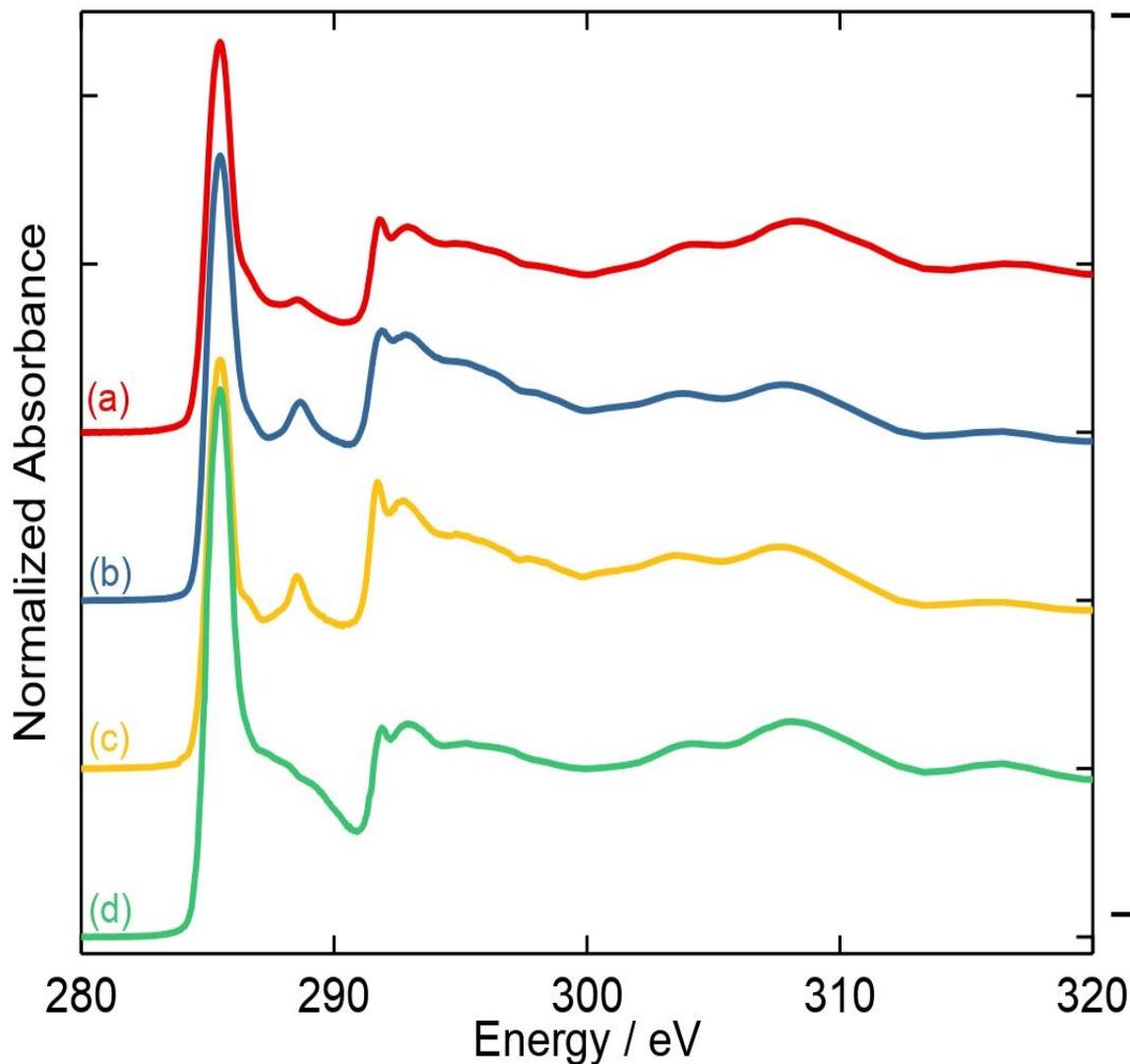
ビームライン	(a) BL-11 (b) BL-2
回折格子刻線密度 /lines mm ⁻¹	300
スリット幅 /μm	100
測定エネルギー /eV	58 ~ 75
ポイント数	181
測定手法	全電子収量法
測定時間 /min	10
測定日	2019年3月
コメント	粉末試料/ 両面接着テープ

電流値 mA
測定日時: 年 月 日 時

立命館大学SRセンターの例(2)

配向試料では偏光依存を示す。
あるいは、入射角を明示。

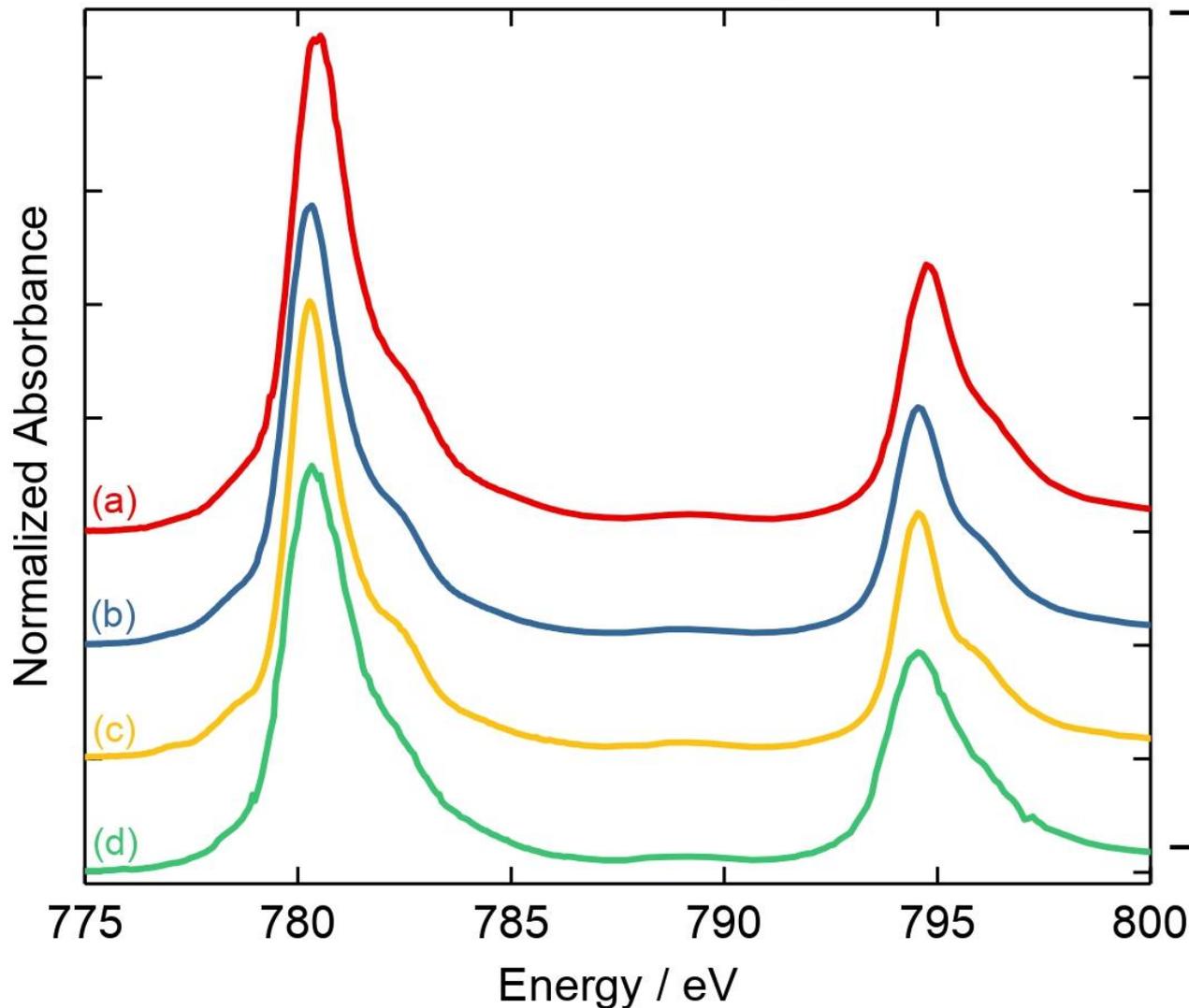
C K-edge XAFS spectra of HOPG at 30 degree



ビームライン	(a),(b),(c) BL-11 (d) BL-2
回折格子刻線密度 /lines mm ⁻¹	(a) 300 (b) 600 (c),(d) 1200
スリット幅 /μm	(a) 50 (b),(c),(d) 100
測定エネルギー /eV	395~425
ポイント数	386
測定手法	全電子収量法
測定時間 /min	15
測定日	2019年3月
コメント	粉末試料/ 両面接着テープ

立命館大学SRセンターの例(3)

Co L-edge XAFS Spectra of LiCoO₂

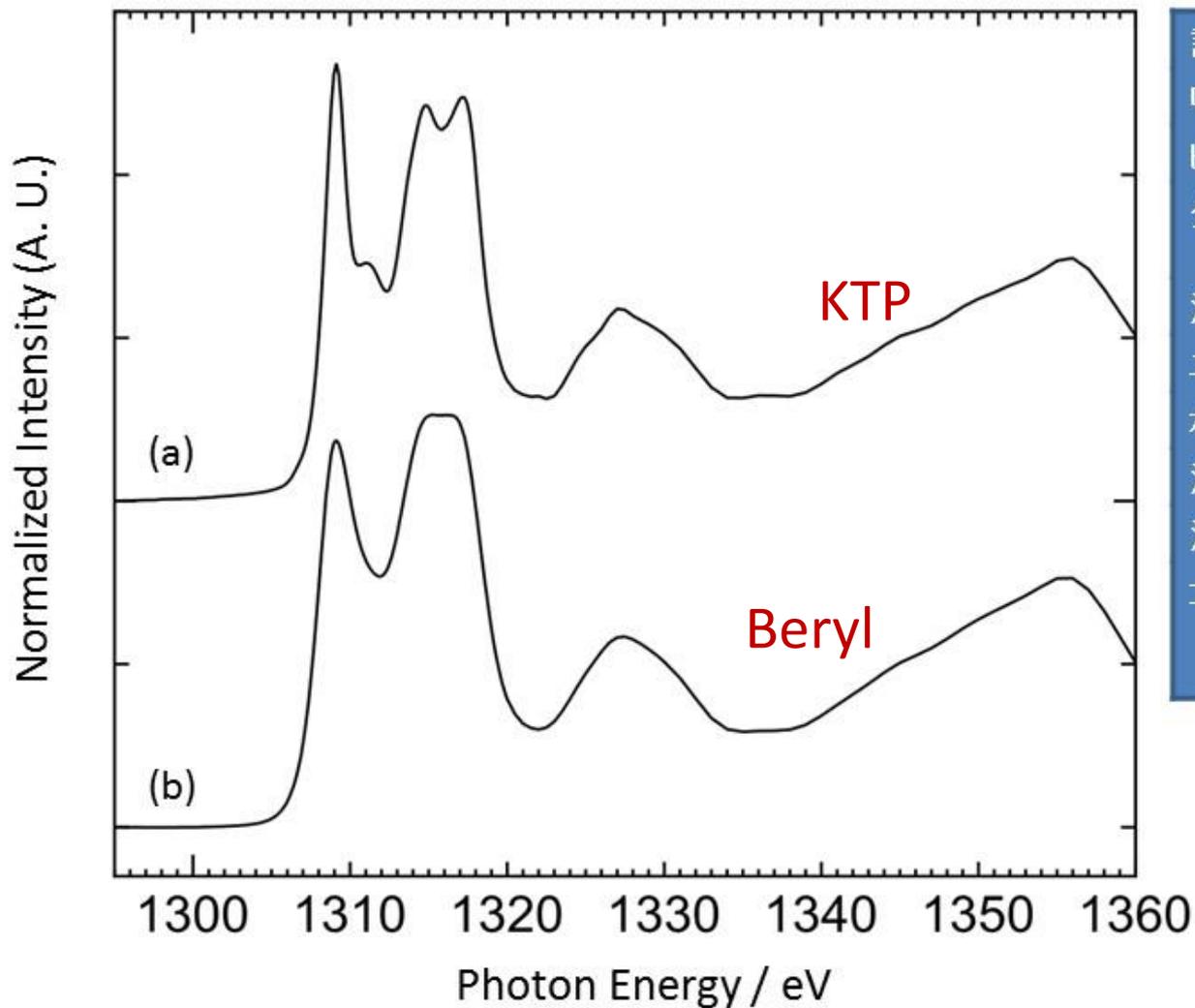


ビームライン	(a) BL-11 (b) BL-2
回折格子刻線密度 /lines mm ⁻¹	(a) 600 (d) 900 (b),(c) 1200
スリット幅 /μm	(a),(c),(d) 30 (b) 50
測定エネルギー /eV	775 ~ 800
ポイント数	235
測定手法	全電子収量法
測定時間 /min	10
測定日	2019年3月
コメント	粉末試料/ 両面接着テープ

同じビームラインでも、刻線密度の異なる回折格子での測定例

立命館大学SRセンターの例(4)

結晶分光での仕様



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

異なる結晶を使った
場合の測定例

Next step

- 標準試料の測定だけでは、ビームラインの仕様限界が分からない。
- 実際にユーザーが測定する(希薄)試料に近いものを対象にする。
- 全電子収量法だけでなく、**蛍光X線収量法**、**部分電子収量法**などでのスペクトル比較も必要。

鉄鉱石試料

(社)日本鉄鋼連盟標準化センター

鉄鉱石シリーズ

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鉱

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

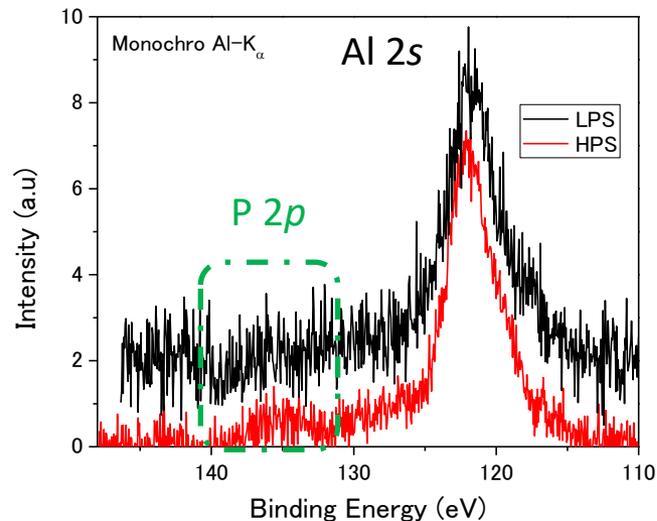
	Mass fraction %	Uncertainty
• Combined water	4.4	
• Total Fe	62.77	0.05
• Fe(II)	0.15	0.03
• Si	1.55	0.02
• P	0.083	0.002
• S	0.019	0.001
• Ti	0.044	0.001
• Al	0.96	0.02
• Ca	0.0197	0.0008
• Mg	0.034	0.002
• Na	0.0115	0.007
• K	0.0091	0.0007
• Mn	0.125	0.004
• Ni	0.0013	0.0002
• Cr	0.0033	0.0003
• Cu	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、XAFS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XAFS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。
- NEDO projectの支援

XAFS測定を検出感度について(XPSとの比較)

< XPS >

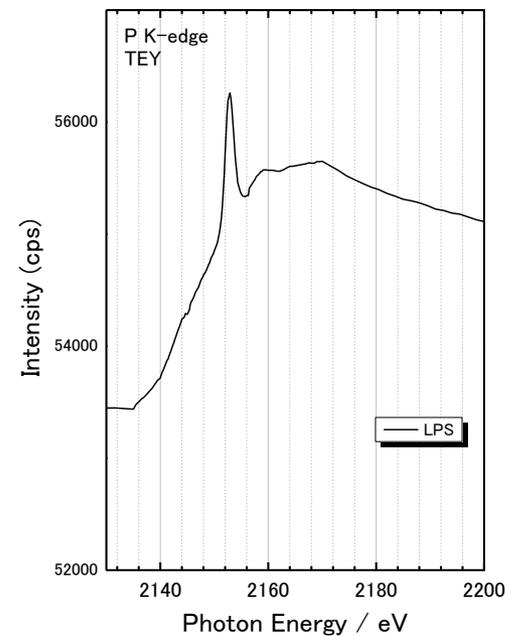
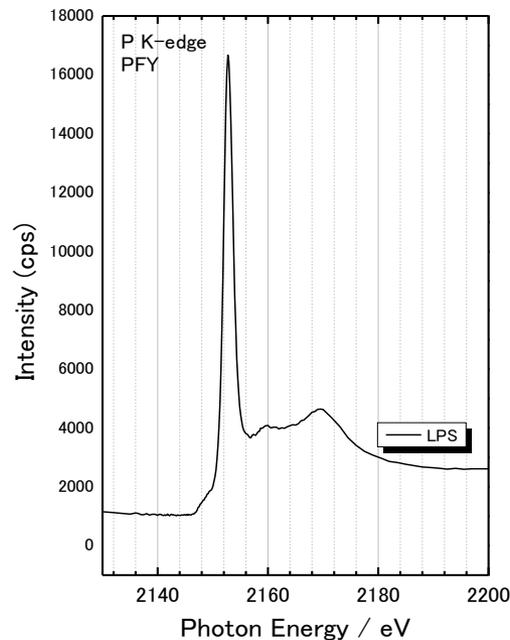


*測定時間: ~24h

リン含有量が少ないため
S/Nが悪く解析が困難

VS

< XAS >

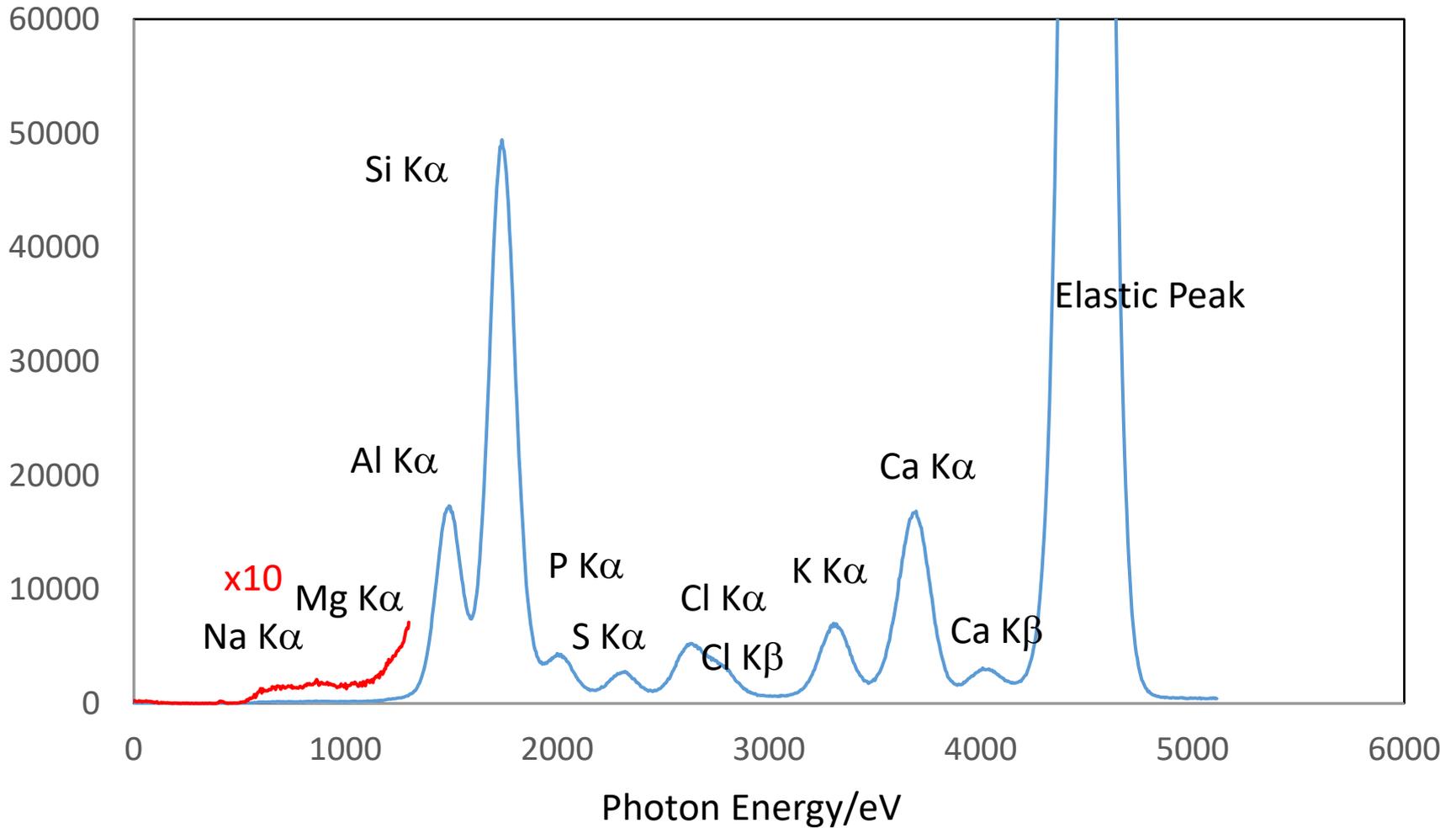


*測定時間: ~30 min

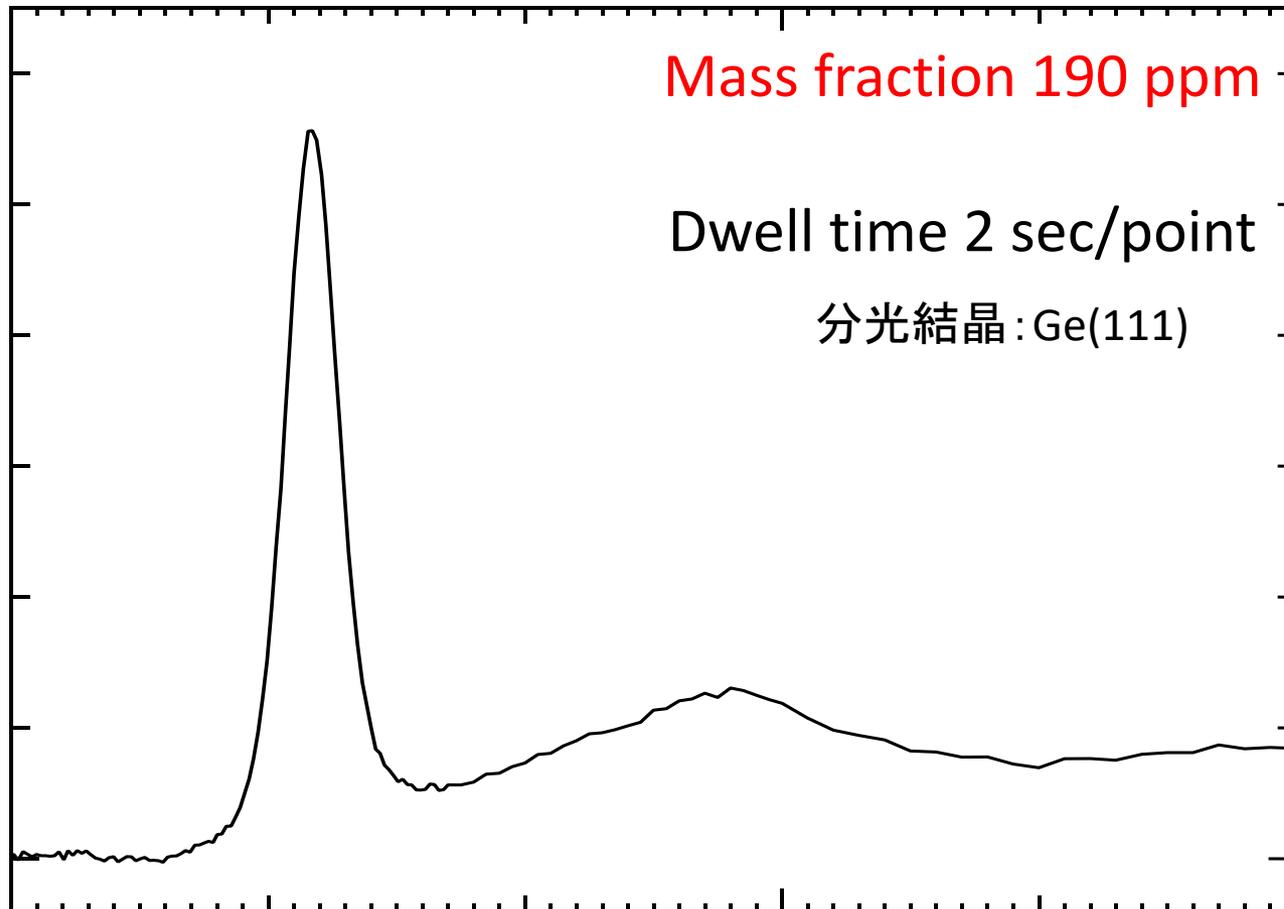
- PFYでは高感度で測定可能(P:~0.1wt%)
- TEYはチャージアップやバックグラウンドが高いため解析は困難
→測定・試料形態を改善することで解消!?

XAS測定によって高感度で検出可能

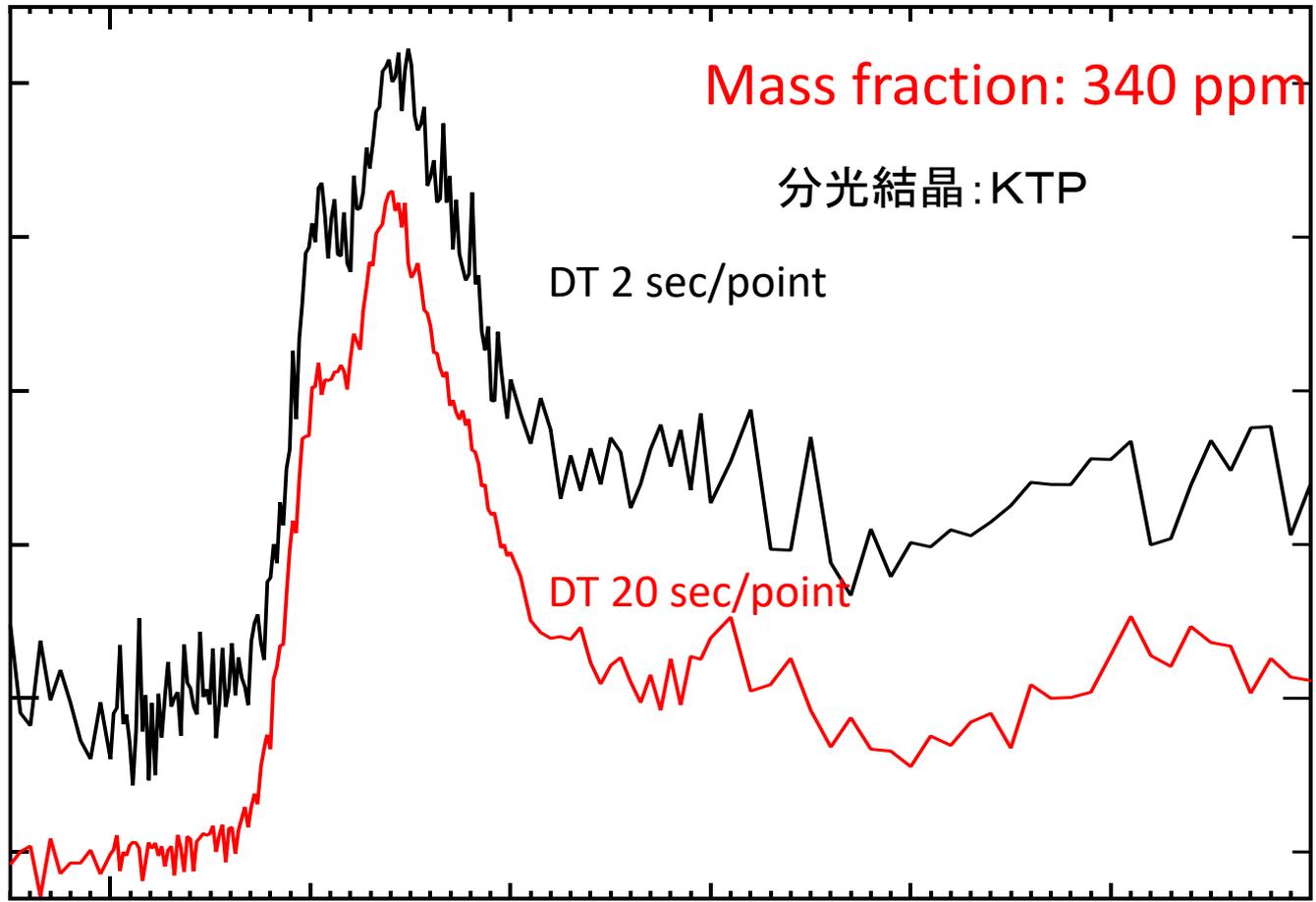
SDDによるX線蛍光分析



S K-XAFS spectrum of the iron ore



Mg K-XAFS spectra of the iron ore

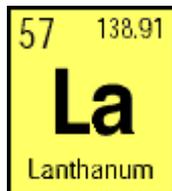


蛍光材料

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

上原氏(あいちシンクロ)からの提案

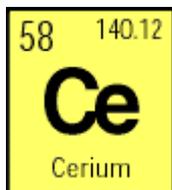
希土類元素の吸収端エネルギー



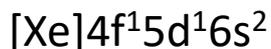
M_13s	$M_23p_{1/2}$	$M_33p_{3/2}$	$M_43d_{3/2}$	$M_53d_{5/2}$
1,362.0	1,209.0	1,128.0	853	836



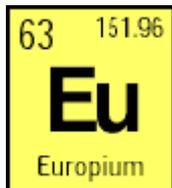
Oxidation State = 3



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

今後の検討課題

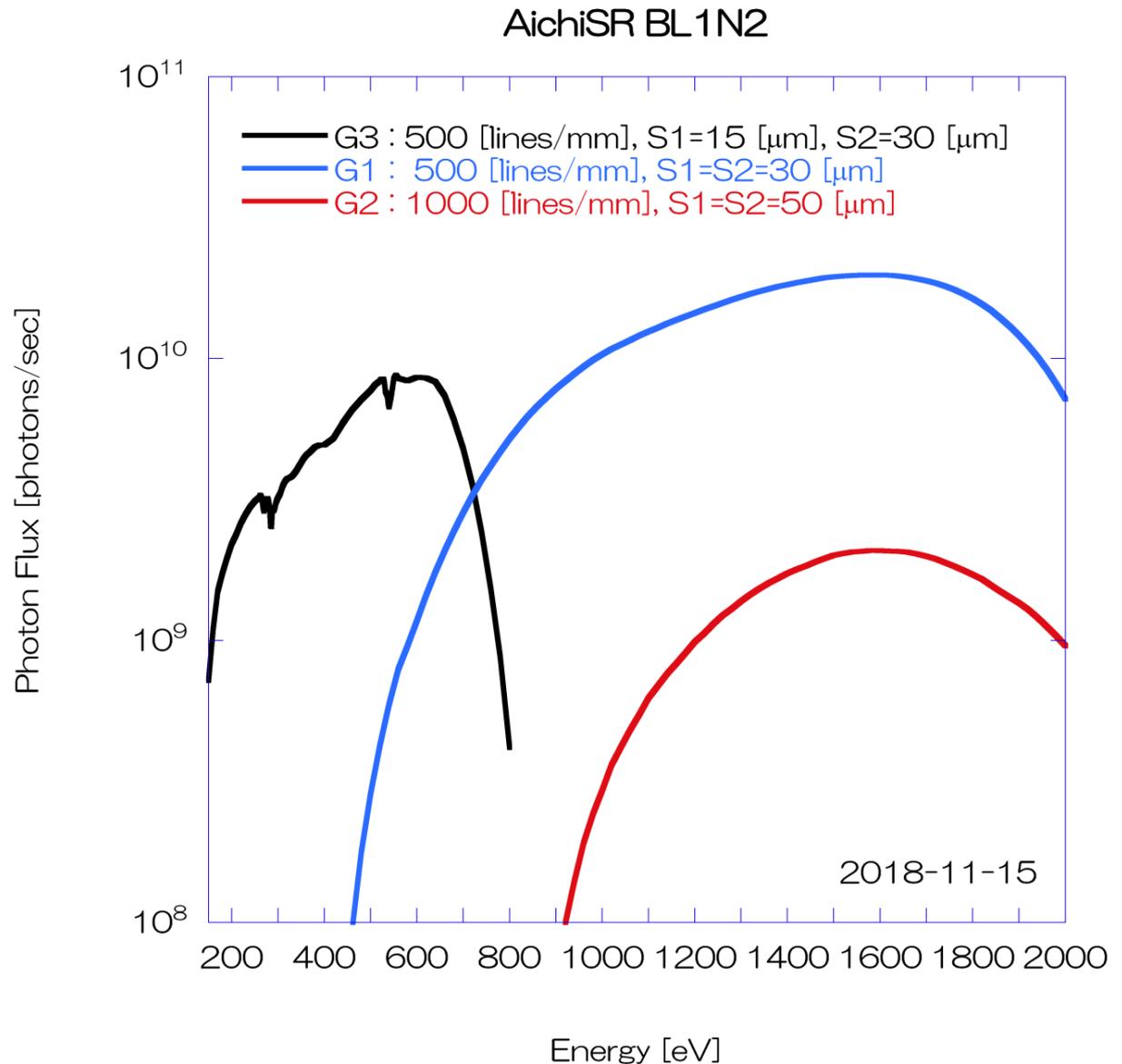
- 分光器がカバーする全領域の表示
- ノイズレベル低減の手法
 - それぞれのノイズレベルを知っておくこと。
- チャージアップの除去法
- 測定時間の短縮化(クイックスキャンの利用)
- 蛍光X線収量法の仕様
 - SDDメーカー、検出器結晶有効面積、窓厚さ、ピーキングタイムなど
 - 自己吸収の低減法
- エネルギー較正の手法

金蒸着膜の全電子収量エネルギー分布曲線の測定

できれば、NIST校正の
光ダイオードを用いて
絶対強度曲線を求める。

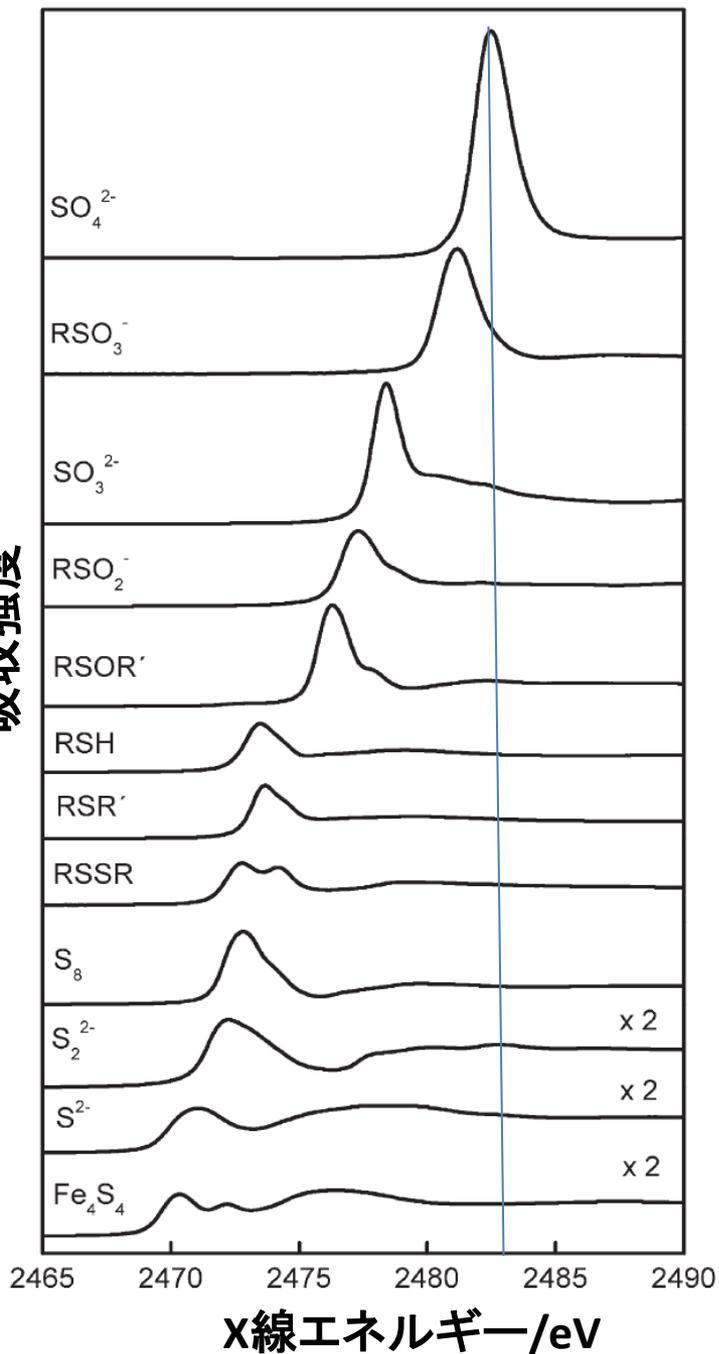
長期シャットダウン後の
始めには必ず測定して、
ビームラインの状態を
把握すること。

ベストな状態を知ってお
けば、光学系の汚れ、
光軸のずれなど、ビーム
ラインの現状を調べるこ
とができる。



S K-XAFS spectra of references

吸収強度



文献値	我々の値
SO ₄ ²⁻ : 2482.4 eV	2481.7 eV
RSO ₃ ⁻ : 2481.7 eV	2481.0 eV
RSR'	2473.8 eV
FeS : 2470.5 eV	2473.1 eV
	2469.8 eV

こちらの方が
majority

0.7 eVのずれ!

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

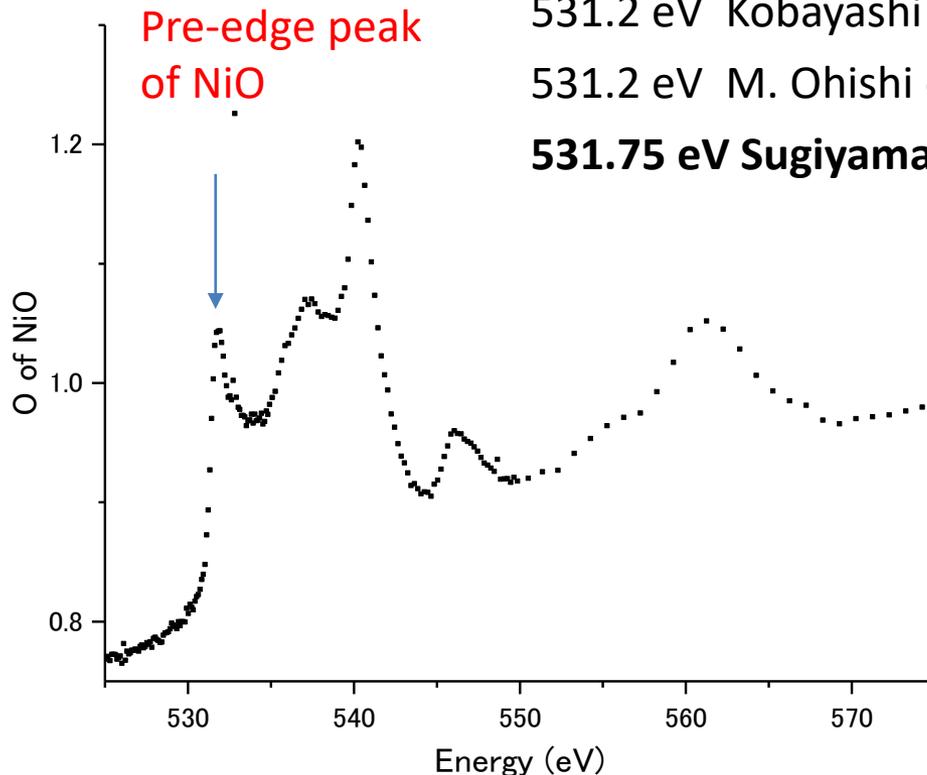
531.7eV F.M.F.Groot et al. PRB(1989)

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



今後の方針

- 光ビームプラットフォームは次年度で終了するが、軟X線ラウンドロビン事業は継続して実施することが望ましい。
- 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うことが望ましい。
- ビームライン情報は常にユーザーに開放すべきである。そのために、各施設のホームページを充実させ、随時更新することが望ましい。
- 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、SRIの日本版 「放射光技術報告会」