

X線発光分光法による Co (コバルト) の吸収端評価

Absorption edge evaluation of the Co (cobalt) using the X-ray emission spectroscopy

伊藤 嘉昭¹⁾、福島 整²⁾、朽尾 達紀³⁾、吉井 賢資⁴⁾、米田安宏⁴⁾、蔭山 博之⁵⁾

Yoshiaki ITO Sei FUKUSHIMA Tatsunori TOCHIO Kenji YOSHII Yasuhiro YONEDA Hiroyuki KAGEYAMA

藤井達生⁶⁾、寺澤 倫孝⁷⁾、二澤 宏司⁸⁾

Tatsuo FUJII Mititaka TERASAWA Atsushi NISAWA

¹⁾京都大学 ²⁾物質材料研究機構 ³⁾神戸大学 ⁴⁾原子力開発機構 ⁵⁾産総研 ⁶⁾岡山大学 ⁷⁾兵庫県立大学 ⁸⁾理化学研究所

(概要)

吸収端近傍のエネルギーで励起された蛍光 X 線スペクトルはそのプロファイルに変化が現われる。これは励起された内殻電子が得る運動エネルギーが小さいために、この電子がその後の内殻間に影響を与えるためである。特に価電子帯付近に空軌道がある場合、励起された内殻電子はこの空軌道へと励起され、その後の発光は共鳴発光として現われる。この共鳴発光は、第3世代の放射光施設の発展とともに共鳴非弾性 X 線分光 (RIXS) として利用され、バルクの電子状態を調べる有力な手段として研究が進められている。

一方で共鳴の起こらない蛍光成分に関してもやはり変化が現われる。これは内殻電子のフェルミ準位付近への励起に伴うものと解釈され、蛍光成分が高エネルギー側から欠けて行く形で現われる。これを非共鳴散乱と呼ぶ。吸収端近傍での閾値励起を行った場合、励起エネルギーを低くすると共に蛍光成分の形状が変化していき、やがて蛍光のピークがシフトし始める。蛍光のピークがシフトし始めるエネルギーは、フェルミ端から内殻準位までのエネルギーに相当するので、吸収端評価法の一つとして考えられる。

キーワード : X線発光スペクトル、ラマン散乱 (非共鳴散乱)、RIXS、閾値励起、吸収端評価

1. 目的

X線の原子による吸収において入射光子のエネルギーが軌道電子の一つに与えられて、この電子が放出されるいわゆる光電効果が生じ、吸収端より高エネルギー側に現われる XAFS が構造解析の1手法として多くの分野で用いられている。しかし小さな確率ではあるが、一つの光子を吸収することによって、2個またはそれ以上の電子が遷移する1光子・多電子遷移過程があり、希ガスでは Ar や Kr の K 吸収端の X 線吸収スペクトル上で小さな吸収端として見出されている。これに対して、発光スペクトルでは、 $[1s2p-2p^2]$ が関与する過程では、そのスペクトルは、 $K\alpha_{3,4}$ と命名されており、いわゆるサテライト線である。これらのスペクトルは、X線吸収スペクトルでは、識別が困難である。近年、これらのサテライトの成因を調べるために第3世代の軌道放射光を用いて、閾値励起の実験が世界的に行われてきている。そこで、非常に重要なのが、これらの吸収端のエネルギー値である。現時点では、エネルギーの絶対測定は難しいので、規準となる吸収端のエネルギーからこれらのサテライトのエネルギーの立ち上がりを正確に見積もる必要がある。

そのため、我々は、原子における K 吸収端のエネルギー値を相対的であるにしても正確に求めること

を行った。

2. 実験方法

今回の測定は、SPring-8BL14B1 に設置されている高分解能 2 結晶 X 線分光装置 (株リガク製) を用いて行われた。分光結晶は、Ge(111) を 2 枚用いた。検出器は Xe ガス封入型比例計数管を使用した。この検出器は TiKa スペクトルのエネルギーを境にして高エネルギー側では、従来の比例計数管よりも検出効率が良い。CoKa12 スペクトルの 2θ 測定角度範囲は、 $33.53^\circ \sim 33.88^\circ$ である。ステップ角度は、 $0.001^\circ \sim 0.002^\circ$ である。ピーク強度が弱い時は、ステップ角度を粗くして測定時間を長くすることにした。

励起エネルギーは、次の通りである：7680, 7695, 7699, 7701, 7703, 7704, 7705, 7706, 7707, 7708, 7709, 7710, 7712, 7716, 7720, 7730, 7750, 7800eV である。これらのエネルギー値は、厚さ $4\mu\text{m}$ の Co フォイルを用いて透過法による X 線吸収スペクトルの測定から求めたものである。測定されたスペクトルは、吸収補正やスムージング等の補正は一切行っていない、観測データそのものである。なお、解析は 2 本の非対称 Lorentzian とバックグラウンドを用いて行った (図 1)。

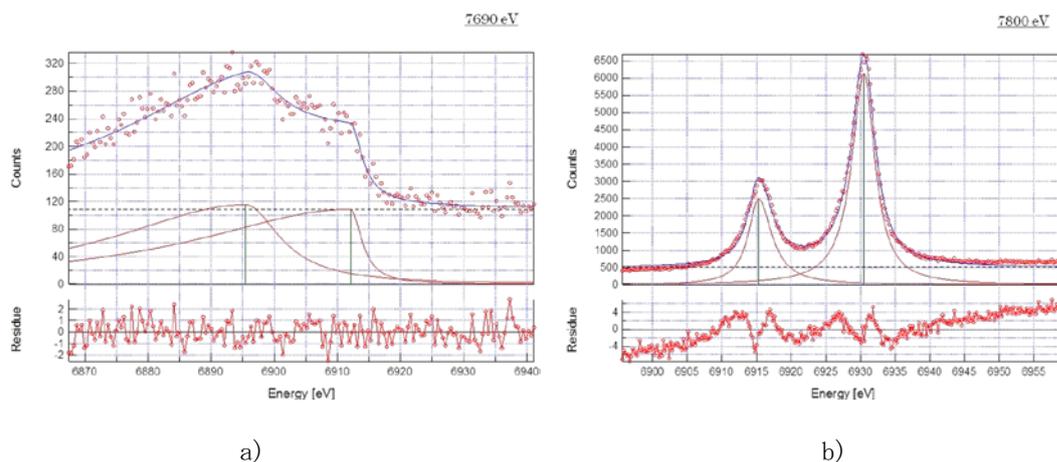


図 1. a) 励起エネルギーが、7690eV における CoKa12 スペクトル。明瞭にラマン領域になっている。フィッティングは、非対称 Lorentzian 2 本+バックグラウンドで行った。b) 励起エネルギーが 7800eV における CoKa12 スペクトル。明らかに蛍光領域のスペクトルであることが解る。フィッティングは、非対称 Lorentzian 2 本+バックグラウンドで行った。

3. 測定結果

各励起エネルギーの測定スペクトルを非対称 Lorentzian 2 本とバックグラウンドで解析を行い、 $K\alpha_{12}$ スペクトルのピーク位置をもとめた。励起エネルギーを横軸に、ピークエネルギー ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$) を縦軸にとったものを図 2 に示す。7703 eV の励起エネルギーの低いところではフィットした結果の非対称 Lorentzian のピーク位置がずれているように見える。逆にこの励起エネルギーよりも高いところで吸収端値までの間の非線形的なふくらみのある領域では、何か共鳴的な電子相関が起こっているのかもしれないが、今の所、その現象は明らかになっていない。そのため、それぞれ十分に蛍光領域とラマン領域における所を初期値として、最小自乗法で直線をもとめ、それらの交点を吸収端値と考えると、得られたエネルギー値は、7707.2 eV である。他の文献値との比較を表 1 に示す。

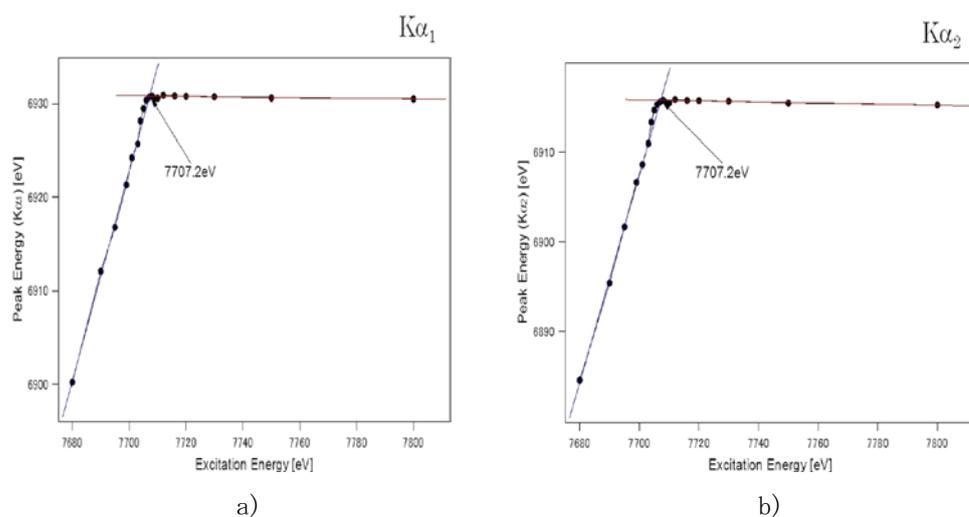


図3. 励起エネルギーに対する Co $K\alpha_{1,2}$ スペクトルのピーク位置の変化。十分に蛍光領域である所とラマン領域である所を初期値として最小自乗法で直線（図中の実線）をもとめ、その交点を求めた。a) Co $K\alpha_1$ スペクトル。b) Co $K\alpha_2$ スペクトル。

特に価電子帯付近に空軌道がある場合、励起された内殻電子はこの空軌道へと励起され、その後の発光は共鳴発光として現われる。この共鳴発光は、第3世代の放射光施設の発展とともに共鳴非弾性 X 線分光 (RIXS) として利用され、バルクの電子状態を調べる有力な手段として研究が進められている。

吸収端近傍のエネルギーで励起された蛍光 X 線スペクトルはそのプロファイルに変化が現われる。これは励起された内殻電子が得る運動エネルギーが小さいために、この電子がその後の内殻間に影響を与えるためである。特に価電子帯付近に空軌道がある場合、励起された内殻電子はこの空軌道へと励起され、その後の発光は共鳴発光として現われる。この共鳴発光は、第3世代の放射光施設の発展とともに共鳴非弾性 X 線分光 (RIXS) として利用され、バルクの電子状態を調べる有力な手段として研究が進められている。

表1. Co の K 吸収端値

$K\alpha_1$ (eV)	7707.2
$K\alpha_2$	7707.2
K edge ¹⁾	7708.9
Theory ²⁾	7724.26
Experiment ²⁾	7708.776

4. 結果と考察

励起エネルギーとスペクトルのピーク位置の関係をプロットしたものから通常の $K\alpha$ 放射領域と Raman 領域が極めて明確に分かる。図 3 のラマン領域と蛍光領域の交点が閾値であるが、これは K 吸収端の位置でもあるはずである。通常、吸収端の位置は吸収スペクトルそのものから決定されるが、決め方に物理的な意味のある明確な定義が存在しえないことを考えると、このアイデアは吸収端位置の明確かつ簡便な決定法を与えると共に吸収端位置に対する新たな物理的な定義を与えるものと考えられる。

5. 引用（参照）文献等

- [1] J. A. Bearden and A. F. Burr, Reevaluation of X-ray Atomic Energy Levels, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).
- [2] R. D. Deslattes et al., X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 35 (2003).