

分光結晶を用いたX線異常散乱技術の開発

Development of anomalous X-ray scattering technique using
crystal analyzers

細川 伸也¹⁾

Shinya HOSOKAWA

西畠 保雄²⁾

Yasuo NISHIHATA

¹⁾ 広島工業大学

²⁾ 原子力機構

非結晶物質の部分原子配列を求めることのできるX線異常散乱法を第三世代放射光源にふさわしいものとするために、分光結晶を用いた新しい検出方法に改善した。行った予備実験の結果、検出系には35 keV程度まで分解能、反射効率双方に問題は無いので、集光による入射X線強度の増強さえできれば、SPring-8での異常散乱実験が有望であることを確認した。

キーワード：非結晶物質、X線回折、X線吸収端、部分原子配列、中距離秩序

1. 目的

X線異常散乱法は、入射X線エネルギーを特定の元素の吸収端に近づけたときに起こる散乱X線の強度の変化を観測して、その元素のまわりの部分原子配列を観測しようとするものである。ガラスなどの結晶構造を持たない非晶質は、ほとんどの物質が2種類以上の元素からなる混合系である。その物性の基本となっている原子配列を知る上で最も重要なことは、それぞれの元素のまわりにどのような元素がどのように配置しているか、という部分原子配列を知ることである。X線異常散乱法では、XAFSでは不可能であった中距離秩序を含む原子配列の研究を可能とすることができる大きなメリットがあるが、検出システムに技術的な問題があり、これまで大型放射光から出る強いX線を統計精度の改善に結びつけることができなかった。

本研究では、X線強度が強く、指向性の良い大型放射光光源のひとつであるESRFを用いて申請者がこれまで行ってきたX線異常散乱法の検出システムの開発[1, 2]をさらに大きく押し進め、この技術を部分原子構造解析法として確立したい。特に、ESRFよりもさらに大型で地理的にも有利なSPring-8を用いることにより、さらにエネルギーの高いX線を用いることのできる大きなメリットを活かせる実験技術の開発を行い、より重い元素を含む非晶質系、例えば金属ガラス、超イオン導電性ガラス、DVD材料ガラスなどの第2、第3近接原子を含む中距離秩序まで観測することを可能にしたい。すなわち、大型放射光SPring-8において、分析結晶を用いた検出システムを用いることにより、非晶質系の極めて統計精度の良い部分原子配列の情報を広い原子番号範囲で得ることを目的とする。

2. 方法

中型の放射光、例えばPF-KEKを用いたX線異常散乱実験の技術的困難さは、主としてX線検出方法に起因する。散乱されるX線のエネルギーを正確に知る必要があり、また入射X線の強度が十分とはいえないため、検出する方法として半導体固体検出器(SSD)を用いるのが唯一であった。SSD検出器は非常に感度の良いエネルギー分析型の検出器であるが、X線異常散乱用としては2つの致命的な欠陥を持つ。1つは、エネルギー分解能が散乱X線に混在する蛍光X線を除去できるほど良くないために、大がかりな補正を行う必要がある。2つめは、X線検知後の不感時間が非常に長いため、入射X線が強くなることが決して統計精度の改善につながらないばかりか、その補正を行うことにより新たなエラーが生じる。

本研究では、これまでESRFで行ってきた、結晶アナライザーを用いたX線エネルギー分析を行ってシンチレーション検出器で検出を行う方法を用いる。装置のあらましは、図1に示す。シンチレーション検出器は不感時間が非常に短いために、X線強度が増せば増すほど統計精度が改善されるため、大型放射光施設に合致した散乱X線検出方法である。反射率の高いグラファイト単結晶を用い、蛍光X線を除去できるまで分解能を向上させるために、分光結晶から検出器までの距離を50cm程度の長尺アームを用い、蛍光X線を弾性散乱X線

の千分の一以下とする。分光結晶、検出器の角度を回折計に付属しているコンピュータによって制御できるように準備を行う。

ビームライン BL14B1 にこのように装置の組み立てを行い、Pd-Ni-Cu-P 金属ガラスを試料として、Pd K 吸収端 (24.35 keV) 付近のエネルギーの入射 X 線を用いた予備実験を行った。また、I K 吸収端 (33.17 keV) 付近でのグラファイト分析結晶のテストも行った。

3. 研究成果

まず、Pd K 吸収端 (24.35 keV) 付近でエネルギー分解能を最適化するために、試料一分光結晶一検出器間の距離をそれぞれ 65 cm, 45 cm くらいに固定し、検出器の前のスリットを調整した。その結果、およそ 70 eV のエネルギー

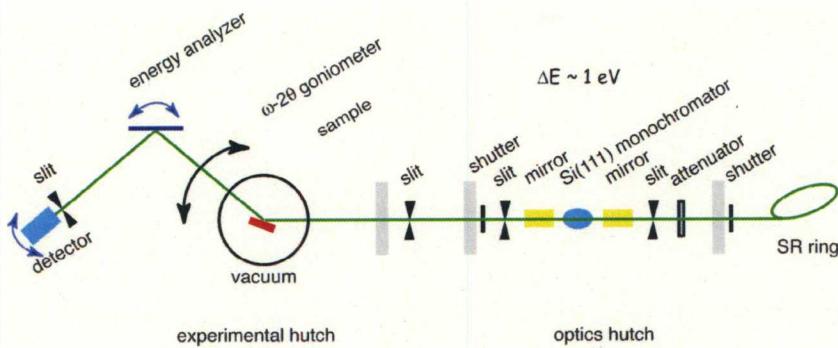


図 1

一分解能を得ることができ、 K_{β} 蛍光 X 線を除去することができることを確認した。

次に、Pd K 吸収端よりやや高いエネルギーの 25 keV に入射エネルギーを固定して試料からの散乱 X 線を、分光結晶と検出器を ω -2θ スキャンを行ったエネルギー分析を行った。その結果を図 2 に示す。横軸は分光結晶の角度、縦軸は 1 秒あたりの X 線のカウント数を示している。弾性散乱、 K_{β} 、 K_{α} 蛍光 X 線のエネルギー位置を手書きで示してある。弾性散乱 X 線と蛍光 X 線を十分に分離できてはいるが、残念ながら、弾性散乱 X 線の強度が非常に弱い。ESRF のビームライン BM02 との大きな差は、BL14B1 ではまだ横方向の集光ができておらず、その結果 1000 分の 1 を下回る入射 X 線強度しか得られないことに起因している。

さらに、入射エネルギーを I K 吸収端付近に固定し、エネルギー分解能を測定した。結果は、一次の反射で 250 eV 程度の効率があり、二次の反射を用いると 100 eV 程度のエネルギー分解能ではあったが、効率は一次の 1/10 程度で小さかった。したがって、一次反射を用い、スリット幅をやや狭めるのが、最適条件であろうことがわかった。

4. 結論・考察

今回の実験ではまず、入射 X 線強度が弱すぎることが致命的であったので、期待した散乱スペクトルを取ることができなかつた。しかし、検出系については、ほぼ期待したような結果を得ることができたので、入射 X 線の横集光を行うことで、ESRF 並みの結果が得られるのは間違いないことが確認できた。さらに ESRF では測定ができない 30 keV 以上の高エネルギーの測定も BL14B1 では可能である。さらに、検出器側でも、湾曲グラファイト結晶を用いることにより一桁程度強度が増すことができる。湾曲結晶は既に

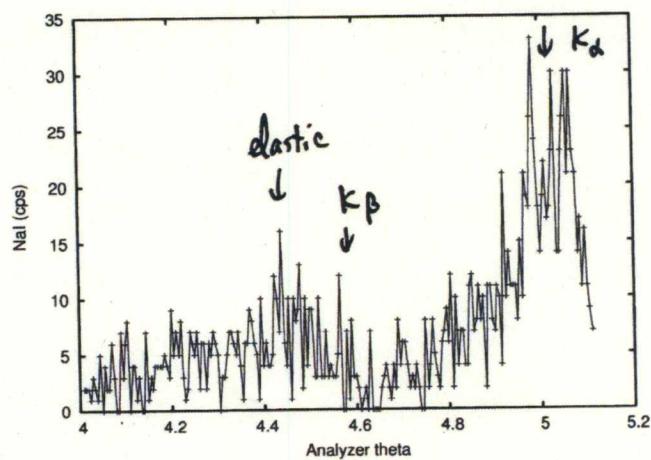


図 2

購入したので、次回の施設共用研究課題として、テストを行いたいと考えている。

5. 引用(参照)文献等

- [1] S. Hosokawa, Y. Wang, J.-F. Bérar, J. Greif, W.-C. Pilgrim, and K. Murase, Z. Phys. Chem. 216, 1219–1238 (2002).
- [2] S. Hosokawa and J.-F. Bérar, AIP Conf. Ser., 印刷中.