

マイクロ XAFS

早川 慎二郎 (広島大学大学院工学研究科物質化学システム*)

高輝度光源からの放射光を利用する研究の一つとして X 線顕微鏡, 特に様々な分光測定法を組み合わせる顕微分光法 (Spectromicroscopy)^{1,2)} が注目を集めている。空間分解能の点ではまだまだ電子顕微鏡にはかなわないが, X 線ビームを用いることで大気 (または He) 雰囲気下において局所的な状態分析を実現している。

本稿では顕微分光法の一つとしてマイクロ XAFS 法を取り上げる。マイクロ XAFS には走査型顕微鏡を用いる測定だけでなく, 結像型顕微鏡を用いて吸収端近傍での画像の変化を調べる測定も含まれる。透過 X 線の拡大像についての吸収端近傍での偏光依存性測定³⁾ や光電子顕微鏡の一種である PEEM (Photoelectron Emission Microscope) による磁気円二色性 (MCD) 測定⁴⁾ もマイクロ XAFS 測定の一つであるが, 詳細は文献を参照されたい。本稿では走査型顕微鏡を用いるマイクロ XAFS について取り上げ, X 線マイクロビームを実現するための光学系と本手法に固有の問題を紹介する。

1. X 線のマイクロビーム化

X 線のマイクロビーム化については様々な手法が提案されてきた⁵⁾。ここではフレネルゾーンプレート (以下, ゾーンプレート) と非球面全反射ミラーについて取り上げる。ゾーンプレートは **Fig. 1a)** に示すような X 線に対して透明・不透明の同心円状の帯を繰り返した板であり, n 番目の境界の半径 r_n が次式を満たす場合に波長 λ の X 線に対するレンズとして働く⁶⁾。ここで, f は焦点距離であり, 無限遠からの平面波に対する場合, 集光点までの距離 Z (ゾーンプレートから) に相当する。

$$r_n^2 = n\lambda f \quad (1)$$

最近多数の報告がある屈折レンズ⁷⁾ との違いは様々な次数を持ったビームが発生する点であり, 通常は OSA (Order sorting aperture) と呼ばれる絞りをいれて必要な次数 (通常は 1 次) のビームのみを選択する。理想的なゾーンプレートにより得られるビームサイズは回折限界により支配され, 具体的には最外輪帯の幅が期待されるビームサイズの指標となる。ゾーンプレートを用いる X 線顕微鏡では

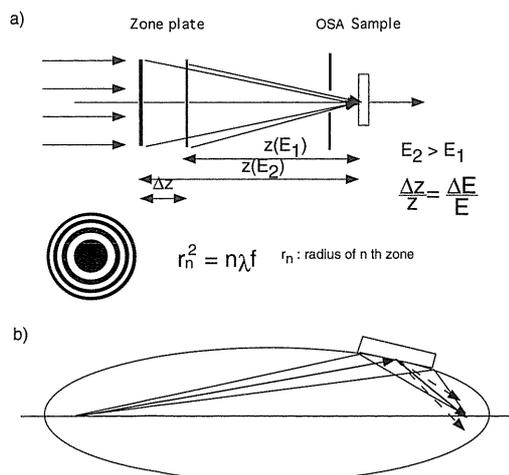


Figure 1. Generation of an x-ray microbeam using a) a zone plate. And b) an aspherical total reflection mirror.

既に軟 X 線域で 50 nm よりも優れた空間分解能が多数報告されており¹⁾, 硬 X 線域でも近年ではサブミクロンの値が報告されている^{8,9)}。X 線のエネルギーに応じて焦点距離 f が異なるため試料—ゾーンプレートの距離を X 線エネルギーに応じて変化させることが必要となる。

一方, 全反射ミラーを用いる光学系では全反射条件を満たすエネルギー域ではエネルギー依存性を持たない。全反射の臨界視斜角は 1 度程度またはそれ以下であり, 斜入射条件では収差の点から非球面の反射面形状が必要となる。**Figure 1b)** に示すように点像を点像に結ぶにはこの 2 点を焦点に持つ楕円形状をしたミラーが必要となるが, 光軸方向について軸対称な形状のミラーが回転楕円面ミラーであり, 水平方向, 垂直方向それぞれに楕円筒面ミラーを用いるのが KB (Kirkpatrick & Baez) ミラーである。非球面全反射ミラーについても理想的にはビームサイズは回折限界で支配されるはずであるが, 実際にはミラー形状が理想的で無い事に起因するビーム広がり (図中には破線で模式的に示した) によりビームサイズが支配されている^{10,11)}。

理想形状からのずれを表現するためには狭い領域でのずれを表す表面粗さ (surface roughness) と長周期のずれを表す傾斜誤差 (Slope error) の 2 つのパラメーターが

* 広島大学大学院工学研究科物質化学システム 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1
TEL: 0824-24-7609 FAX: 0824-24-7608 E-mail hayakawa@hiroshima-u.ac.jp

用いられる場合が多い。これらのパラメーターは使用する X 線ビームの空間的なコヒーレンスと関係があり、可干渉性を持った範囲内での形状のずれ（表面粗さ）と個々の領域の平均的な傾斜のずれ（傾斜誤差）を表している。表面粗さはミラーの反射率低下を引き起こすが、その一部は集光されたビームの周辺に散漫散乱として現れ、ビームサイズを大きくする。さらに傾斜誤差で表されるミラーの様々な部位からの寄与を足し合わせたものが最終的に観測されるビーム形状となる。

2. マイクロ XAFS 法に固有な問題

マイクロ XAFS 法は空間分解能を有する点を除けば通常の XAFS 法と同等である。しかしながら、実際には以下に述べる 2 つの技術的な課題がデータの質に大きな影響を与える事に留意する必要がある。ひとつは X 線エネルギーを変化させた場合に試料上でのビーム位置が一定に保たれている必要があるという点、もう一つは得られるスペクトルの質がビーム強度ではなく、入射ビーム強度モニターの精度に依存する場合が多い点である。

2.1 エネルギー可変なマイクロビームの実現

ここではゾーンプレートにを用いて炭素 K 吸収端（約 300 eV）近傍でマイクロ XANES 測定を行う場合を取り上げ、 $f=3$ mm 程度のゾーンプレートで 30 nm 径のマイクロビームが実現されている場合を考える。吸収端近傍で 30 eV 程度のエネルギー走査を行いながら、試料上で常に集光条件を満たすためには X 線のエネルギーに応じてゾーンプレートを光軸方向に並進移動させる必要がある。この場合にはゾーンプレートの移動量は約 300 μm であるが、ゾーンプレートの並進移動機構が光軸に対して 0.1 mrad の傾きを持っている場合には移動後のビーム位置は試料上でビームサイズと同程度の変位を生じる。移動中に発生する光軸に垂直な方向へのステージの変位も考えるとビーム位置を維持したままでの XANES 測定のむずかしさを理解していただけたらと思う。

ゾーンプレートを用いる分光顕微鏡システムでは通常、広いエネルギー域に対応するためのステージと吸収端近傍でのエネルギー変化に対応するための精密ステージを組み合わせている¹²⁾。引用した文献には ALS での分光顕微鏡システムについてハードウェアの構成、マイクロ XANES での問題から測定例まで取り上げられている。ビームサイズ程度の空間分解能を維持したままマイクロ XAFS を実現するためにゾーンプレートを用いる測定系では様々な取り組みがされているが、XANES の各エネルギー点で画像を取得し、ビーム位置の変動を測定後のデータ処理で補正する手法が主流となっている。一方、昨年 SRI 会議ではゾーンプレートの変位をレーザー干渉計で実測してフィードバックをかけるシステムが報告されている¹³⁾。X 線顕微鏡システムへの装着は現在進行中と思わ

れるが、技術的なブレークスルーとなる可能性がある。

全反射ミラーを用いる集光光学系ではエネルギー走査に関する問題は少なく、EXAFS 領域までの XAFS 測定は全反射ミラーを用いる走査型 X 線顕微鏡で初めて行われた¹⁴⁾。しかしながら全反射ミラーを用いる系においても光源自身の変動やモノクロメーターの出射位置の変動は試料上でのビームサイズ、位置に大きな影響を与える。途中段のスリットで光軸を限定する事でビーム位置の変動を避けることができるが、光源やモノクロによる問題が生じるとビームが通らなくなってしまう。つまりマイクロ XAFS に取り組む場合はモノクロメーターの調整も集光光学素子と同様に重要である事を意味している。

2.2 入射ビーム強度モニターの重要性

マイクロビームを用いる実験では光学素子と試料との間で何らかの絞りが設置されるのが普通である。ゾーンプレートであれば OSA は必要不可欠であるが、ミラーで集光したビームについても集光スポットの背景に存在するバックグラウンド X 線を打ち切るため、またはビームサイズを制限するために絞りが用いられる場合が多い。この絞りを透過する X 線強度の変動が XAFS スペクトルの信頼性や S/N に大きな影響を与える。

Figure 2 には 10 μm 径のピンホールで制限したビームを用いてのマイクロ XAFS 測定の実験配置を示す。光源の変動やモノクロメーターの分光結晶の振動などにより生じるピンホールでの透過率変動をモニターするために試料とピンホールとのわずかな空間に厚さ数 mm 程度のビーム強度のモニター^{15,16)}を設置した。絞りと試料間の空間が少ない場合のビーム強度モニターは昔から問題となっており、散乱 X 線をモニターする方法や、試料中に含まれる目的元素よりも軽元素からの蛍光 X 線信号をビーム強度の指標に用いる手法などがある¹⁴⁾。多くの場合、入射ビーム強度モニターの精度によりデータの精度が決まってしまう。**Figure 2** に示したビーム強度モニターでは Al 箔からの試料電流を測定している。メッシュなどからの電流を測定する手法は軟 X 線域では広く用いられているが、このモニターの特徴は Al 箔からの放出電子により

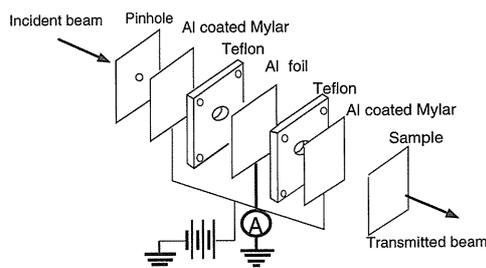


Figure 2. Schematic experimental setup for micro XAFS measurements using a pinhole and a compact beam monitor.

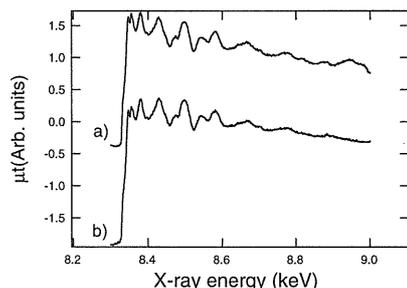


Figure 3. A comparison of micro XAFS spectra measured from a Ni foil of 8 μm thick between different normalization methods; normalization with beam intensity a) measured upstream the pinhole using the ionization chamber and b) measured between the pinhole and the sample using the compact beam intensity monitor.

雰囲気ガスが電離されることを積極的に利用している点にある。ガスの励起源が X 線ではなく放出電子である点を除けばイオンチェンバーと同じ原理であるが、同じ空気層のイオンチェンバーと比べて大きな感度を稼ぐことができる。

Figure 3 には Ni 箔について得られたマイクロ XAFS スペクトルを示す。ピンホール後に設置したビーム強度モニターで規格化を行ったスペクトルとピンホールの上流に設置されたイオンチェンバーで規格化を行った場合のスペクトルを示す。2 つのデータは同時に測定されたものであるがピンホールでの透過率の変動によりこの場合はエネルギーの高い領域で大きな違いが現れている。

3. おわりに

本稿では筆者らの研究を中心にマイクロ XAFS 法の実験技術的な側面を取り上げた。空間分解能の向上に伴い新たな問題が生じる可能性もあるが、ミクロンオーダーの空間分解能での測定については技術的に確立されてきたところである。今後、SPring-8 など第 3 世代の放射光施設で様々な報告が期待される。

参考文献

- 1) "X-ray Microscopy", edited by W. Meyer-Ilse, T. Warwick and D. Attwood, (American Institute of Physics, 2000).
- 2) "Microscopic X-ray Fluorescence Analysis", edited by K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams and A. Rindby, (Wiley, 2000).
- 3) 佐藤公法ら: 放射光 **13**, 304 (2000).
- 4) 今田 真ら: 放射光 **13**, 283 (2000).
- 5) P. Dhez et al.: Rev. Sci. Instrum **70**, 1907 (1999).
- 6) 最近では透明、不透明な帯の繰り返しではなく、2 種類の帯を透過する光の位相差が π となるように材質を選んだ位相型ゾーンプレートも広く利用されている。位相型のゾーンプレートは集光効率の点で優れているが、適切な位相差を満たす X 線エネルギーは厳密には固定されるため本稿では取り上げない。
- 7) A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva and B. Lengeler: Nature (London) **384**, 49 (1996).
- 8) W. Yun et al.: Rev. Sci. Instrum. **70**, 2238 (1999).
- 9) Y. Suzuki et al.: ref 1), p535.
- 10) G. E. Ice et al.: Rev. Sci. Instrum **71**, 2635 (2000).
- 11) S. Hayakawa et al.: J. Synchrotron Rad. In press.
- 12) T. Warwick et al.: Rev. Sci. Instrum **69**, 2964 (1998).
- 13) T. Tyliczszak et al.: SRI 2001, POSI-123.
- 14) S. Hayakawa et al.: Rev. Sci. Instrum. **62**, 2545 (1991).
- 15) S. Hayakawa et al.: Rev. Sci. Instrum. **71**, 20 (2000).
- 16) S. Hayakawa et al.: Nucl. Instrum Meth. in press.