

## PERFORMANCE EVALUATION OF DXAFS MEASUREMENT USING PARAMETRIC X-RAY RADIATION

Manabu Inagaki<sup>1,A)</sup>, Yasushi Hayakawa<sup>B)</sup>, Isamu Sato<sup>A)</sup>, Ken Hayakawa<sup>B)</sup>, Toshinari Tanaka<sup>B)</sup>, Takao Kuwada<sup>A)</sup>,  
 Takeshi Sakai<sup>A)</sup>, Kyoko Nagami<sup>B)</sup>, Keisuke Nakao<sup>B)</sup>, Akira Mori<sup>C)</sup>

A) Advanced Research Institute for the Sciences and Humanities (ARISH), Nihon University  
 7-24-1 Narashinodai, Funabashi, 274-8501

B) Laboratory for Electron Beam Research and Application (LEBRA), Nihon University  
 7-24-1 Narashinodai, Funabashi, 274-8501

C) College of Pharmacy, Nihon University  
 7-7-1 Narashinodai, Funabashi, 274-8501

### Abstract

When energy dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) is measured, the space distribution of strength of the PXR characteristic becomes a problem. Therefore, the space distribution of strength was measured. Moreover, DXAFS was measured at the position of the peak angle with the strongest PXR strength. As a result, it has been understood that the space distribution of strength changes if shifting from the peak angle. And, it has been understood that there is a difference in the spectrum of DXAFS in the sample of the pure metal and the alloy. It will be necessary to examine the analysis method to do an accurate evaluation in the future.

### パラメトリックX線放射を用いたエネルギー分散型XAFS測定の性能評価

#### 1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)では、125 MeV電子線形加速器に基づくパラメトリックX線放射(PXR)によるX線源の開発、実用化を試み、2004年には実際にPXRビームの観測に成功した<sup>[1]</sup>。その後、LEBRAではPXRの利用実験を開始し、自由電子レーザーと共に、施設利用者への供給を行っている<sup>[2]</sup>。現在のLEBRA-PXRシステムの性能を表1に示す。

表1 LEBRA-PXRシステムの性能

電子エネルギー	100 MeV
加速周波数	2856 MHz
パルス幅	10 – 20 μs
繰り返し数	2 – 5 Hz
第一結晶	Si(111) 200 μm 厚
第二結晶(反射用)	Si(111) 5 mm 厚
X線エネルギー Si(111)	4 – 20 keV (設計性能) 6 – 20 keV (実績)
X線出力窓 (カプトン窓)	直径 98 mm 125 μm 厚

LEBRA-PXR発生装置はシリコン完全結晶を用いた二結晶型のシステムであり、単色X線を6.0 – 20 keVまでの波長範囲で連続的に発生させることが可能である。また、指向性の高いX線を供給できること、X線出力窓の直径(φ98 mm)に由来する広範な照

射野を持つこと、などの特徴を利用し現在通常のX線イメージングに加え、位相差イメージングなどの研究が進められている<sup>[3]</sup>。さらに速さ $v = \beta c$ の電子がブラッグ角 $\theta$ で逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ をもつターゲット結晶に入射した際に発生するPXRのエネルギー $\hbar\omega$ は、

$$\hbar\omega = \frac{\hbar c^* |\mathbf{g}| \sin \theta}{1 - \beta \cos \phi}$$

と表される<sup>[4]</sup>。ここで $c^*$ は結晶媒質中の光速であり、 $\phi$ は電子の速度に対するX線の放出方向の角度である。ブラッグ条件 $\phi = 2\theta$ の周辺では、 $\phi$ が $\Delta\theta$ だけシフトした場合のPXRのエネルギーは、

$$\hbar\omega' \approx \hbar\omega + \frac{d(\hbar\omega)}{d\theta} \Delta\theta \approx \hbar\omega \left( 1 - \frac{\Delta\theta}{\tan \theta} \right)$$

と近似することができ、 $\Delta\theta$ に比例したエネルギー分散を持っている。つまり、ターゲット結晶から十分に遠い場所で観測すると、その照射野内において水平方向の位置に関する一次関数的なエネルギー分散

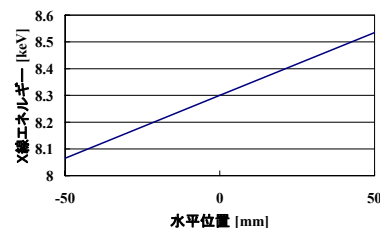


図1 エネルギー8.3 keVの理論的なエネルギー分布

<sup>1</sup> E-mail: inagaki@lebra.nihon-u.ac.jp

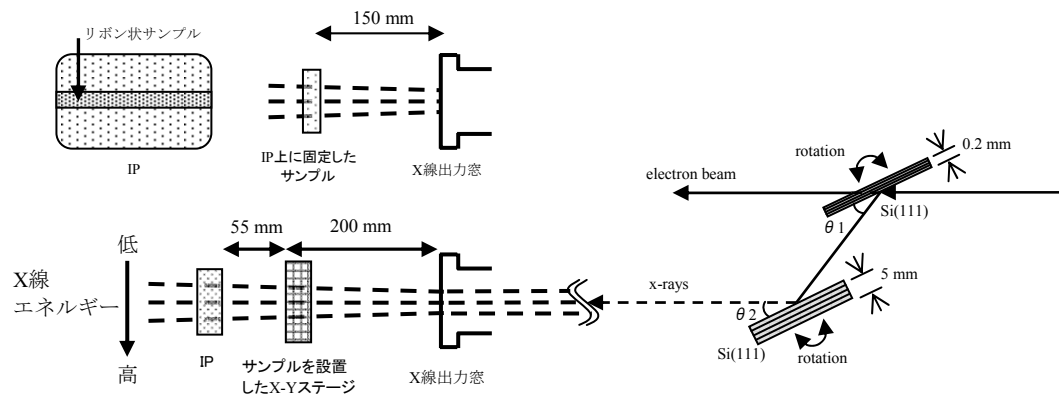


図2 本実験セットアップの概略図

を示すという特徴を持ち(図1)、その特徴を生かしたエネルギー分散型X線吸収微細構造(DXAFS: energy dispersive X-ray absorption fine structure)測定への応用が期待されている<sup>[5]</sup>。

LEBRA-PXRを用いたDXAFS測定では、線源の中心波長をターゲット元素の吸収端付近に設定することにより水平方向のX線吸収スペクトルを測定することが可能である。また、広範な照射野を持つため、大視野検出器を用いることにより、サンプルや検出器を移動させずに、一度に数百keVの範囲のX線吸収スペクトルを測定することが可能である。これらの点は、DXAFS測定を行う上でLEBRA-PXRが持つ非常に優れた点であるが、反面、LEBRA-PXRを用いたDXAFS測定での問題点も考えられる。

PXRの空間分布は理論的にはドーナツ状となっている。結晶内での電子ビーム発散の効果によりPXRビームのプロファイルは均一化されるが、結晶の実効厚の薄い低エネルギーでは、この特徴的なドーナツ状の分布が残っている。また、X線出力窓の直径を満たす程のサンプルサイズが必要となるため、サンプルの不均一性に由来する測定誤差が生じる可能性が考えられる。LEBRA-RXRを用いたDXAFS測定を行うためには、空間分布またはサンプルに由来する測定誤差を補正する方法の確立が必要と考えられる。そこで本研究では、PXRの空間分布に由来する測定誤差の補正を進める前段階として、PXR発生装置も制御パラメータの変化に伴う強度の空間分布の変化を測定した。さらに自動ステージによるランダム動作によりサンプルの不均一性を平均化することを試みた。

## 2. 実験方法

図2に本実験セットアップの概略図を示した。第二結晶の角度 $\theta_2$ を変化させることでドーナツ状の空間分布が狭まることは理論上分かっている。そこで、どの様に強度の空間分布が変化するかをイメージングプレート(IP)を用いて測定した。また、どのような測定手法で実験を行い解析する方法が最適であるかを検討するため、任意の角度 $\theta_2$ におけるDXAFS測定も行なった。本実験で用いたリボ

ン状の均一なサンプルは、以下の通りである。

- ・ ニッケル(厚み:0.01 mm)
- ・ ニッケルシルバー(厚み:0.01 mm、含有量 Cu:62%, Zn:20%, Ni:18%)

## 3. 実験結果

### 3.1 PXR強度の空間分布測定

測定条件が、PXRエネルギー8.3 keV(波長1.494 Å)、ブラッグ角 $13.7819^\circ$ 、X線出力窓-IP間距離150 mm、照射時間30分のときのIPで撮像した強度分布と、第二結晶の角度 $\theta_2$ をイオンチェンバーで測定して強度が一番強い角度(ピーク角)からプラス方向に1パルス(=1/1500°)ずつ変化させ各々のドーナツ状の直径を測定した結果を図3に示す。

このIP画像からPXRの強度は、予測されたようなドーナツ状の空間分布を示していることが分かる。そこでピーク角からパルス数を増やすとドーナツ状の空間分布の直径が小さくなることが確認できた。ここでの直径とは、図3の解析位置における強度のピーク間距離とした。またIP画像中の横縞模様は、第二結晶の角度 $\theta_2$ を変えてもほぼ同位置に観測され、またX線出力窓に対してIPを $90^\circ$ 回転させても同様に観測された。このため、横縞模様はPXR 起源ではなくIP側の問題であると思われる。

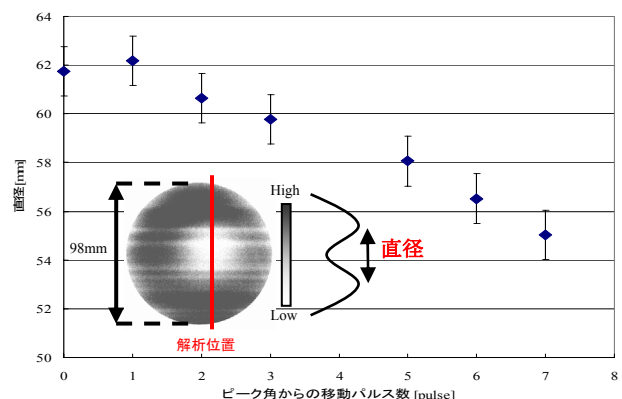


図3 IP画像とドーナツ状の空間分布

### 3.2 DXAFS測定

今後DXAFS測定を行うにあたり、サンプルの均一性が重要となる。このためサンプルが不均一である場合、どのような測定手法で行うことが最適であるかを検討した。今回は一つの測定手法として、X-Yステージを用いてサンプルを無作為に動かしながら照射することを試みた。X-Yステージの最大移動距離は、X線出力窓に対して横方向(X) 4 mm、縦方向(Y) 0.2 mmで行った。測定条件は、PXRエネルギー8.45 keV(波長1.467 Å)、ブラッグ角13.5326°、照射時間30分とした。ここで、サンプル位置固定の場合は、X線出力窓-IP上に固定したサンプル間距離150 mm (図2)、X-Yステージを用いた場合は、X線出力窓-X-Yステージに貼り付けたサンプル間距離200 mm、X線出力窓-IPカセット間距離255 mmとした(図2)。サンプル位置固定と無作為に動かした場合はIPで撮像し解析したDXAFS測定の結果を図4に示す。

図4からニッケルに関しては、X線吸収端近傍構造(XANES)はどちらの測定方法でも類似したスペクトルであることがわかるが、拡張X線微細構造(EXAFS)ではスペクトルは類似しているが吸収に差異があることがわかる。次にニッケルシルバーに関しては、XANES,EXAFS共にスペクトルが類似していないことがわかる。この差異は、ドーナツ状の空間分布を補正していないことに起因している。

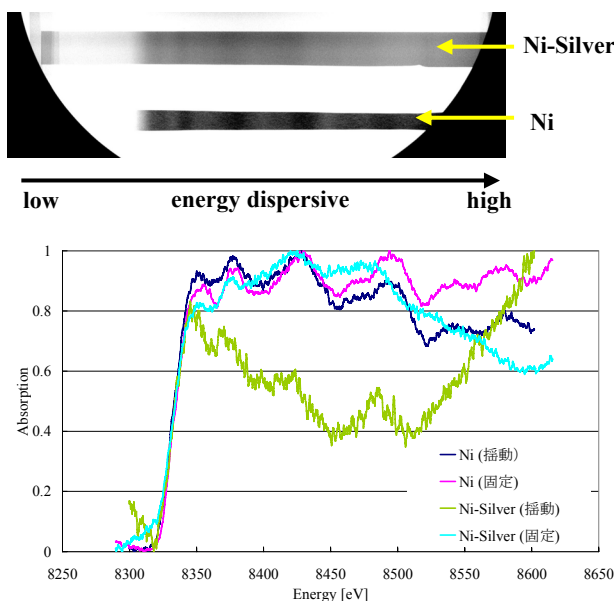


図4 IP画像と得られたDXAFSスペクトル

## 4. 議論

### 4.1 PXR強度の空間分布

PXR特有のドーナツ状の空間分布を考察するには、第二結晶の角度 $\theta_2$ の振る範囲を広くし解析を行う必要があると思われる。また、現在では、IP画像のムラ(横縞模様)が目立つため、IPまたは読取装置の改善を行い較正方法も検討する必要がある。

### 4.2 DXAFS測定

図4より、ニッケルとニッケルシルバーでは、DXAFSのスペクトルに大きな差異が生じていることがわかった。これは、測定条件の違いとドーナツ状の空間分布を補正していないためである。次にX-Yステージを用いたときと用いない場合とでは、DXAFSのスペクトルに大きな差異が生じた。この理由として考えられることは、測定方法においてPXRの強度分布に対してサンプルの位置の違いやIPの設置位置が異なってしまったことである。今後は測定場所のレイアウトを考え、同条件で行なうべきである。解析方法では、IP読取装置の残像や低線量域でのログアンプの歪みにより、XAFSのある吸収の強い箇所のデータの質に悪影響を及ぼしていると思われる。また本実験の解析方法は、市販のソフトウェアを使用した。このソフトウェアは8bit階調であるため、16bitで取得したIP画像を8bitに変換して行った。この解析方法では、データが粗くなってしまいうためDXAFS測定のような微細な処理には適していないので、今後は16bitデータで解析しなければならない。

## 5. まとめと今後の課題

PXR特性であるドーナツ状の空間分布が確認できた。DXAFS測定では、ニッケルに関してはDXAFSのスペクトルに大きな差異は見られなかったが、ニッケルシルバーに関してはスペクトルに大きな差異が生じた。これは、測定条件の違いとドーナツ状の空間分布を補正していないためである。今後の課題として、以下の点が挙げられる。

- ・ドーナツ状の強度空間分布の規格化方法の検討。
- ・DXAFS測定において、他のサンプルでも同様な測定を行い比較検討する。
- ・より検出効率の良いイメージセンサーの導入。

## 参考文献

- [1] Y.Hayakawa et al., Present Status of the Parametric X-ray Generator at LEBRA : Proceedings of the 1st Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan (August 4-6, 2004, Funabashi Japan) 22-24.
- [2] T.Tanaka et al., Status of 125MeV Linac and Light Source at LEBRA : Proceedings of the 2nd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 30th Linear Accelerator Meeting in Japan (July 20-22, 2005, Tosu, Japan) 28-30.
- [3] Y.Hayakawa et al., Advanced Applications of PXR at LEBRA, Nihon University : International Conference on Charged and Neutral Particles Channeling Phenomena (July 3-7, 2006, Frascati (Rome), Italy).
- [4] Y.Hayakawa et al., Simulations to the project of a PXR based X-ray source composed of an electron linac and a double-crysal system : Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B227 (2005) 32-40.
- [5] K.-H.Brenzinger et al., How Narrow is the Linewidth of Parametric X-Ray Radiation? : Phys. Rev. Lett. 79, pp. 2462-2465, 1997.