

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-333131

(P2004-333131A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G01N 23/223  
G21K 1/06

F I

G01N 23/223  
G21K 1/06  
G21K 1/06  
G21K 1/06

テーマコード(参考)

2G001

B  
G  
M

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-124765 (P2003-124765)  
(22) 出願日 平成15年4月30日(2003.4.30)

(71) 出願人 000250339  
株式会社リガク  
東京都昭島市松原町3丁目9番12号  
(74) 代理人 100091421  
弁理士 鈴木 利之  
(72) 発明者 田口 武慶  
東京都昭島市松原町3丁目9番12号 理学電機株式会社内  
Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 BA11 BA15 BA30  
CA01 DA01 DA06 EA02 EA09  
KA20

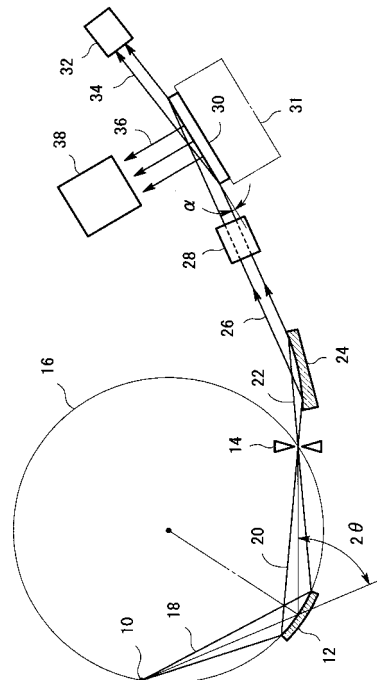
(54) 【発明の名称】 全反射蛍光XAFS測定装置

(57) 【要約】

【課題】 湾曲結晶モノクロメータで集光されて受光スリットから出てくる発散X線を、放物面多層膜ミラーで平行ビームにしてから試料に照射することにより、試料に照射するX線を平行化し、かつ、そのX線強度も十分に確保する。

【解決手段】 X線源10と受光スリット14と湾曲結晶モノクロメータ12との相対位置関係を変えることで受光スリット14から出てくるX線22の波長を変えることができる。このX線22は放物面多層膜ミラー24で反射して平行ビーム26となる。この平行ビーム26は透過型X線検出器28を透過してから、試料30の表面に全反射条件で入射する。試料30から出てくる蛍光X線36は蛍光X線検出器38で検出される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次の構成を備える全反射蛍光 XAFS 測定装置。

(a) X線源と、受光スリットと、前記 X線源から出射される X線を反射して前記受光スリットに集光する湾曲結晶モノクロメータとを備えていて、前記 X線源と前記受光スリットと前記湾曲結晶モノクロメータとの相対位置関係を変えることで前記受光スリットから出てくる X線の波長を変えることができる分光装置。(b) 前記受光スリットから出てくる X線を反射して、これを平行ビームにする放物面多層膜ミラー。

(c) 前記放物面多層膜ミラーと試料との間に配置されて、試料に入射する前の X線の強度を検出する透過型 X線検出器。

10

(d) 前記透過型 X線検出器から出てくる X線を前記試料の表面に全反射条件で入射できるように前記試料を保持できる試料保持装置。

(e) 前記試料から出てくる蛍光 X線を検出する蛍光 X線検出器。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の全反射蛍光 XAFS 測定装置において、前記受光スリットから出てくる X線の波長を変化させても、前記受光スリットの位置と前記受光スリットから出てくる X線の方向とが変化しないことを特徴とする全反射蛍光 XAFS 測定装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

20

本発明は XAFS 測定装置に関し、特に、試料の表面に全反射条件で X線を照射して、そこから発生する蛍光を検出するようにした全反射蛍光 XAFS 測定装置に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

この明細書で従来技術として引用する文献は次のとおりである。

## 【0003】

## 【特許文献 1】

特開 2001 66268 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 5 196583 号公報

30

## 【特許文献 3】

特開 2001 21507 号公報

## 【特許文献 4】

特開平 11 352297 号公報

## 【0004】

特許文献 1 は X線管と湾曲結晶モノクロメータとを使った実験室仕様の XAFS 測定装置を開示するものである。特許文献 2 はシンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光 XAFS 測定装置を開示するものである。特許文献 3 は平行ビームを用いた XAFS 測定装置を開示するものである。特許文献 4 は X線用の放物面多層膜ミラーを開示するものである。

40

## 【0005】

XAFS (ザフス、X-ray Absorption Fine Structure: X線吸収微細構造) 測定装置は、試料の X線吸収端近傍の微細な X線吸収スペクトルを測定する装置である。XAFS は、EXAFS (イグザフス、Extended X-ray Absorption Fine Structure: X線広域吸収微細構造) と XANES (ゼーネス、X-ray Absorption Near Edge Structure: X線吸収端近傍微細構造) とに分類される。EXAFS は、試料の X線吸収端よりもエネルギーの高い方向に向かって 1 keV 程度の広い範囲にわたって見られる吸収微細構造のことであり、従来からよく知られている。一方、XANES は X線吸収端の近傍 (吸収端  $\pm 50$  eV 程度) の狭い領域に現れる吸収端微細構造のことであり、最近注目を集めている。XANES は、EXAFS 測定装置と同じ装置構成で測定でき

50

るので、XANES測定とEXAFS測定の両方ができる装置として、従来のEXAFS測定装置という名称に代えて、最近はおそらくEXAFS測定装置の名称を使うようになってきている。

【0006】

EXAFS測定装置は、連続X線を結晶モノクロメータで分光して任意の波長の単色X線を取り出すことができ、この波長を変化させて、試料にX線を照射することができる。EXAFS測定装置のX線源としては、連続X線でかつ強度の強いシンクロトン放射光を使うのが一般的であるが、実験室仕様ではX線管を使うことになる。X線管を使うEXAFS装置は、X線を分光するための結晶モノクロメータとして、強度を稼ぐために湾曲結晶モノクロメータを用いることが多い。X線管と湾曲結晶モノクロメータとを用いた実験室仕様のEXAFS測定装置は上述の特許文献1に記載されている。

10

【0007】

本発明は、EXAFS測定装置のうち、全反射蛍光EXAFS測定装置に関するものである。すなわち、試料の表面に全反射条件でX線を照射して、そこから発生する蛍光を検出するようにしたEXAFS測定装置である。試料に対して全反射条件でX線を照射すると、(1)試料からの散乱X線が少なくなるとS/N比が向上する、および(2)試料表面付近の情報だけを得ることができる、という利点がある。このような全反射蛍光X線分析装置は上述の特許文献2に記載されている。この特許文献2の全反射蛍光X線分析装置は、X線源としてシンクロトン放射光を用いており、これを2結晶モノクロメータで所望波長に単色化して、さらに、全反射式の集光ミラーで受光スリットに集光して、X線を取り出している。

20

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

全反射蛍光EXAFS測定装置では、全反射条件を満足させるために、試料の表面すれすれにX線を照射する必要がある。そのため、所定の発散角で広がっていくようなX線を試料に照射すると、一部のX線だけが試料表面に当たり、残りのX線が試料表面に当たらない、という問題が生じやすい。蛍光EXAFS測定装置では、試料に入射するX線の強度と、試料から発生する蛍光X線の強度との比率を測定することになるので、試料の手前で入射X線の強度を測定しても、その一部が試料に当たらなければ、上述の比率を正しく求めることができない。また、試料の側面や試料ホルダーにX線が当たると、そこから散乱X線が生じて、測定精度に大きな影響を及ぼす。さらには、発散X線を試料に照射すると、試料上の位置によって入射X線の入射角が異なることになり、試料上のすべての位置で必ずしも全反射条件を満足しなくなる。

30

【0009】

そこで、上述の特許文献2では、試料に照射するX線の角度変動を少なくするために(すなわち、発散角を少なくするために)、全反射式の集光ミラーから試料までの距離を11mと長くとしている。

【0010】

一方で、上述のようなシンクロトン放射光を用いないで、実験室レベルで全反射蛍光EXAFSの測定をできるようにすることが望まれているが、その場合は、強度が稼げる湾曲結晶モノクロメータを分光装置に使うことが想定される。しかし、「全反射」蛍光を測定するには、次のような問題がある。湾曲結晶モノクロメータで分光すると、所望波長のX線が受光スリットに集光するが、この受光スリットから出てくるX線は所定の発散角を持って広がっていく。このような発散X線を試料に照射すると、既に述べたように、一部のX線が試料表面に当たらない問題や、試料上の位置によってX線の入射角が異なる問題が生じる。このような問題は、受光スリットから出てくる発散X線に起因しており、これが平行ビームになれば問題は解決できるはずである。

40

【0011】

また、所定の発散角で広がっていくX線のすべてを試料に照射するには、大きなサイズの試料を準備するか、あるいは、試料を受光スリットに近づける必要がある。小さな試料の

50

場合は、試料をかなり受光スリットに近づける必要がある。しかし、受光スリットと試料の間には、入射X線の強度を検出するための透過型X線検出器が存在するので、試料を受光スリットに近づけるのにも限界がある。したがって、このような観点からも、発散ビームではなくて平行ビームを使うことが望まれる。

#### 【0012】

ところで、平行ビームを使うXAFS測定装置として、上述の特許文献3に記載された装置が知られている。このXAFS測定装置は、X線源と試料との間に全反射式の放物面ミラーを配置して、この放物面ミラーでX線を平行化している。そして、得られた平行ビームを平板結晶モノクロメータに入射してX線を単色化し、この平板結晶モノクロメータで反射した平行ビームを試料に照射している。放物面ミラーとしては、ガラスの表面に金の蒸着膜を形成したものをを用いている。

10

#### 【0013】

そこで、全反射蛍光XAFS測定装置においても、この方式で平行ビームを得れば、発散X線に起因する上述のいろいろな問題が解消するはずである。しかしながら、次のような別の問題が生じる。上述の特許文献3は、X線源と平板結晶モノクロメータの間に全反射式の放物面ミラーを配置しているため、X線源から出射されるX線のうち、放物面ミラーの全反射条件を満足するわずかな発散角の範囲内のX線だけを利用することになる。したがって、全反射式の放物面ミラーと平板結晶モノクロメータとを組み合わせた分光装置を用いると、湾曲結晶モノクロメータを用いて集光するときと比べて、試料に入射するX線の強度が格段に弱くなってしまふ。

20

#### 【0014】

また、全反射式の放物面ミラーと平板結晶モノクロメータとの組み合わせの場合、試料に入射するX線の単色性が必ずしも十分でなく、波長がわずかに異なるX線が混じることになる。

#### 【0015】

本発明は、以上のような問題を解決するためになされたものであり、その目的は、試料に照射するX線を平行化できて、かつ、そのX線強度も十分に確保できるような全反射蛍光XAFS測定装置を提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の全反射蛍光XAFS測定装置は、分光装置と放物面多層膜ミラーと透過型X線検出器と試料保持装置と蛍光X線検出器を備えている。分光装置は、X線源と受光スリットと湾曲結晶モノクロメータを備えている。湾曲結晶モノクロメータは、X線源から出射されるX線を反射して受光スリットに集光する。そして、X線源と受光スリットと湾曲結晶モノクロメータとの相対位置関係を変えることで、受光スリットから出てくるX線の波長を変えることができる。放物面多層膜ミラーは、受光スリットから出てくるX線を反射して、これを平行ビームにする。透過型X線検出器は放物面多層膜ミラーと試料との間に配置されていて、試料に入射する前のX線の強度を検出する。試料保持装置は、透過型X線検出器から出てくるX線を試料の表面に全反射条件で入射できるように、試料を保持する。蛍光X線検出器は、試料から出てくる蛍光X線を検出する。

30

40

#### 【0017】

本発明は、受光スリットから出てくるX線を放物面多層膜ミラーで平行ビームにしてから試料に照射しているので、全反射蛍光XAFS測定装置において、発散ビームを試料に照射することに起因する上述のさまざまな問題が解消する。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

次に、図面を参照して、本発明の実施形態を説明する。図1は本発明の全反射蛍光XAFS測定装置のひとつの実施形態を示す構成図である。X線源10を出たX線18は、発散するX線であり、これが湾曲結晶モノクロメータ12で反射して単色化され、この反射X線20が受光スリット14に集光する。湾曲結晶モノクロメータ12の反射面はローラン

50

ド円 16 に沿うように円弧状に湾曲している。X線源 10 と湾曲結晶モノクロメータ 12 の反射面と受光スリット 14 はローランド円 16 上に載っている。そして、X線源 10 と湾曲結晶モノクロメータ 12 と受光スリット 14 との相対位置関係を変更することで、受光スリット 14 から出てくる X 線 22 の波長を変えることができる。例えば、ローランド円 16 上で X 線源 10 の位置を変更すれば、湾曲結晶モノクロメータ 12 に対する X 線 18 の入射角が変わり、それに伴って、湾曲結晶モノクロメータ 12 で反射可能な X 線の波長が変わる。反射 X 線 20 が集光する位置は、湾曲結晶モノクロメータ 12 を中心として X 線源 10 と対称の位置になる。その位置に受光スリット 14 をもってくる。湾曲結晶モノクロメータ 12 において入射 X 線 18 に対する反射 X 線 20 の角度は  $2\theta$  であり、この  $2\theta$  が変化することで受光スリット 14 から出てくる X 線 22 の波長が変化する。

10

**【0019】**

X線源 10 としては、例えば、モリブデン・ターゲットの X 線管を使うことができ、その発生 X 線のうち、連続 X 線になっている波長部分を XAFS に利用する。

**【0020】**

受光スリット 14 はスリット幅が 0.1 ~ 0.2 mm 程度であり、この受光スリットによって散乱 X 線をカットする。

**【0021】**

受光スリット 14 から出てくる X 線 22 は所定の発散角で広がっていく。この X 線 22 は放物面多層膜ミラー 24 で反射して、平行ビーム 26 となる。放物面多層膜ミラー 24 の反射面は放物面となっており、その放物面の焦点の位置に受光スリット 14 がある。ゆえに、上述のように平行ビーム 26 が得られる。この平行ビーム 26 は透過型 X 線検出器 28 を透過してから、試料 30 の表面に微小な入射角度  $\theta$  で（すなわち、全反射条件で）入射する。試料 30 は試料保持装置 31 で保持されていて、平行ビーム 26 が全反射条件で試料 30 に入射するように、試料 30 の保持角度を調節することができる。試料 30 の表面で全反射した X 線 34 は反射 X 線検出器 32 で検出される。一方、試料 30 の表面で発生した蛍光 X 線 36 は蛍光 X 線検出器 38 で検出される。

20

**【0022】**

検出器の一例を示すと、透過型 X 線検出器 28 としては透過型の比例計数管を用いることができ、反射 X 線検出器 32 としてはシンチレーション検出器を用いることができ、蛍光 X 線検出器 38 としてはエネルギー分解能の高い半導体検出器を用いることができる。ただし、検出器の形式はこれらのものに限定されない。

30

**【0023】**

試料 30 への X 線入射角  $\theta$  を設定するには、まず、反射率の測定をする。すなわち、透過型 X 線検出器 28 で検出した入射 X 線強度と、反射 X 線検出器 32 で検出した反射 X 線強度とを比較することで、試料 30 の表面での X 線反射率を求めることができる。この X 線反射率を参考にすることで、全反射条件を満足するように、入射角  $\theta$  を正しく調節することができる。全反射条件を満足する最大の入射角（臨界入射角）は、X 線の波長にも依存するが、 $0.2 \sim 0.6^\circ$  程度であり、入射角  $\theta$  はこれよりも小さい値に設定する必要がある。

**【0024】**

以上のようにして入射角  $\theta$  が設定できたら、次のように全反射蛍光 XAFS を測定する。試料 30 に入射する X 線 26 の強度は透過型 X 線検出器 28 で検出できる。試料 30 から出てくる蛍光 X 線 36 の強度は、そのエネルギー毎に、蛍光 X 線検出器 38 で検出できる。そして、X 線 26 の波長を変えて、入射 X 線の強度と蛍光 X 線の強度との比率をグラフにすることで、全反射蛍光 XAFS を求めることができる。

40

**【0025】**

本発明の全反射蛍光 XAFS 測定装置は、放物面多層膜ミラー 24 によって平行ビーム 26 を作っているため、試料 30 の位置を放物面多層膜ミラー 24 からいくら離しても、発散 X 線のときのような問題は生じない。

**【0026】**

50

次に、放物面多層膜ミラー 24 について説明する。この放物面多層膜ミラー 24 は、その反射面が人工多層膜でできている。この人工多層膜は、重い元素からなる層と、軽い元素からなる層を、交互に積層したものである。その積層周期は単結晶の格子面間隔に相当する。そして、この積層周期が放物面に沿って連続的に変化している。これにより、放物面の焦点上に受光スリット 14 を配置すれば、受光スリット 14 から所定の発散角で広がっていく X 線 22 は、放物面多層膜ミラー 24 の反射面上のどの位置でもブラッグの回折条件を満足して、平行ビーム 26 となる。このような放物面多層膜ミラーは上述の特許文献 4 及びその明細書中の引用文献に記載されている。

#### 【0027】

この放物面多層膜ミラーを設計するには、使用する X 線の波長を決める必要がある。一方で、全反射蛍光 XAFS 測定装置では、X 線の波長を変えて測定する必要がある。そこで、実際には、使用する X 線の波長範囲を決めて、その範囲の中央の波長を基準にして放物面多層膜ミラーを設計する。この場合、波長範囲が広がると、その範囲内で放物面多層膜ミラーが正常に機能するかどうか（すなわち、X 線が反射するかどうか）が問題になるが、波長範囲がそれほど広くなければ、所定の波長範囲内に対して同一の放物面多層膜ミラーをそのまま使うことができる。

10

#### 【0028】

次に、どの程度の波長範囲内で同一の放物面多層膜ミラーが機能するかどうかを数値を用いて検証する。測定目的の元素をコバルトと仮定し、測定に使用する X 線エネルギーの中心値を 8 keV (Cu K 線に相当) と仮定する。現在製造されている多層膜ミラーは、ロッキングカーブ測定において、 $2\theta$  で 0.1 ~ 0.2 度程度の半値幅をもつ。格子面間隔（積層周期）が 4 nm の多層膜ミラーを作ると仮定した場合、8 keV の入射 X 線エネルギーに対しては、ブラッグの回折条件を満足する  $2\theta$  は 2.20 度となる。上述の半値幅を考慮すると、 $2\theta$  が  $\pm 0.05$  度程度の範囲内で変化しても、この多層膜ミラーで X 線を反射させることが可能である。したがって、 $2\theta = 2.15 \sim 2.25$  度の範囲内で放物面多層膜ミラーは十分機能する。これを X 線のエネルギー値に換算すると、7.72 ~ 8.46 keV となる。すなわち、変化幅が約 700 eV のエネルギー範囲内で、同一の放物面多層膜ミラーが機能し、この程度のエネルギー範囲内であれば X 線の波長を変えても平行ビームが得られる。

20

#### 【0029】

上述の約 700 eV の範囲というのは、XAFS 測定のうちの EXAFS 測定をする場合には、エネルギー・スキャン範囲として多少狭い感じがする。しかし、XANES 測定をする場合のエネルギー・スキャン範囲としては十分すぎるエネルギー範囲である。

30

#### 【0030】

なお、測定目的の元素が異なれば、測定に使用する X 線のエネルギーが異なるので、それに応じて、異なる多層膜ミラーを準備する必要がある。

#### 【0031】

次に、好ましい分光装置について説明する。図 2 は X 線源から受光スリットに至る分光装置を示している。この分光装置は、上述のように、X 線源 10 a と湾曲結晶モノクロメータ 12 a と受光スリット 14 との相対位置関係を変更することで、受光スリット 14 から出てくる X 線 22 の波長を変化させることができる。放物面多層膜ミラー 24 を使うタイプの本発明の全反射蛍光 XAFS 測定装置では、波長変化によっても、受光スリット 14 の位置と、そこに向かう X 線 20 の光軸 40 の位置とが変化しないタイプの分光装置を使うのが好ましい。そのような分光装置を用いると、湾曲結晶モノクロメータ 12 a での回折角を  $2\theta_a$  から  $2\theta_b$  に変化させると、ローランド円の位置が 16 a から 16 b に（すなわち、その中心位置が O a から O b に）移動し、X 線源の位置が 10 a から 10 b に移動し、湾曲結晶モノクロメータの位置が 12 a から 12 b の位置に移動することになる。このとき、湾曲結晶モノクロメータ 12 a は光軸 40 上を移動することになる。波長変化のためのこのような動きがあっても、受光スリット 14 の位置と光軸 40 の位置は変化しない。このような分光装置を実現するための具体的な機構は公知であり、そのような機構

40

50

は上述の特許文献 1 に記載されている。

【 0 0 3 2 】

このような分光装置を使うと、測定波長を変えても、受光スリット 1 4 の位置とそこから出てくる X 線 2 2 の方向とが全く変化しないので、放物面多層膜ミラー 2 4 の位置とそれ以後の測定系の配置とを同じにしたままで、全反射蛍光 X A F S 測定ができる。

【 0 0 3 3 】

【 発明の効果 】

本発明の全反射蛍光 X A F S 測定装置は、受光スリットから出てくる X 線を放物面多層膜ミラーで平行ビームにしてから試料に照射しているので、( 1 ) 試料に入射する X 線の入射角が試料上の位置によって変化しない、( 2 ) 試料表面以外のところに入射 X 線が当たって散乱 X 線が増加するようなことが起きない、( 3 ) 試料サイズが小さくても受光スリットから試料までの距離を短くする必要がない、という効果がある。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の全反射蛍光 X A F S 測定装置のひとつの実施形態を示す構成図である。

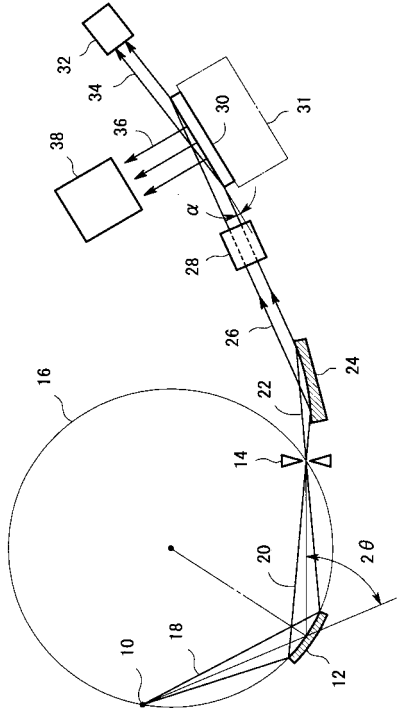
【 図 2 】 X 線源から受光スリットに至る分光装置を示す構成図である。

【 符号の説明 】

- 1 0 X 線源
- 1 2 湾曲結晶モノクロメータ
- 1 4 受光スリット
- 1 6 ローランド円
- 2 4 放物面多層膜ミラー
- 2 6 平行ビーム
- 2 8 透過型 X 線検出器
- 3 0 試料
- 3 1 試料保持装置
- 3 2 反射 X 線検出器
- 3 8 蛍光 X 線検出器

20

【 図 1 】



【 図 2 】

