



蛍光 XAFS 測定における時間空間分解能の向上手法の開発

高井 智明¹, 清水 竜也¹, 福田 隆博¹, 甲斐 亮吏¹, 田淵 雅夫², 永見 哲夫³

¹株式会社 SOKEN, ²名古屋大学, ³あいちシンクロトロン光センター

キーワード：蛍光法, マッピング, キャピラリプレート

1. 測定実施日

2021年9月7日 BL11S2 (1シフト)
 2021年9月10日 BL11S2 (1シフト)
 2021年9月24日 BL11S2 (2シフト)
 2021年10月7日 BL11S2 (2シフト)
 2021年11月15日 BL11S2 (2シフト)

2. 概要

放射光 X 線で XAFS 測定し、原子状態を同定するに当たり、高空間分解能化が精力的に進められており、入射させる X 線をサブ μm オーダとする技術も一般的になっている。一方で、この XAFS の局所計測を多点で行い二次元の分布を計測しようとする場合、高空間分解能化することにより測定点数が増えるため測定時間が増え、時間分解能は低下する。本報告では、蛍光 XAFS 法において、高空間分解能な 2D 像を一度に取得できる技術として、サンプル表面から励起される蛍光 X 線の平行光化に着目した。キャピラリプレートと二次元検出器を組み合わせる方法を試行した結果、2D 像の取得に成功したので報告する。

3. 背景と研究目的

自動車部品に関連する材料、例えば各種触媒、主機モータ用の磁石、二次電池、燃料電池等において、複数の酸化状態にある金属が複雑な原子状態を持つことで、その性能を発揮している例がある。微量な添加元素の量や注目金属の価数が重要となることが多いが、この解析はラボレベルの装置では測定不可能であり、高輝度なシンクロトロン光を用いた XAFS 測定が有用である。

サンプルの原子状態の分布を測定するため、従来より二次元検出器を用いた多点での透過 XAFS 測定が行われている^[1]。ここではサンプルに対し、1mm 角程度の X 線を入射することで、Fe の価数分布を導出している。

同様の方法を蛍光法に適用した場合、蛍光 X 線は球面波状に広がるため、通常は 1 か所の検出器で計測され、計測の空間分解能は入射 X 線の集光スポット径で決まる。空間分解能を向上させるためには、スポット径を小さくする必要があるが、この場合測定に多くの時間を要するため、対象の原子状態が刻々と変化する場合には適用できない課題がある。

ここで蛍光 X 線に指向性を持たせることができれば、サンプル上での発生位置を、二次元検出器上に対応させることが可能になると考えられる。

球面波状に発生する蛍光 X 線に対し、Fig. 1 の様に、サンプルと検出器の間に平行光化できる素子(キャピラリプレート)を設置する。検出器として、高精細な X 線 CMOS カメラを

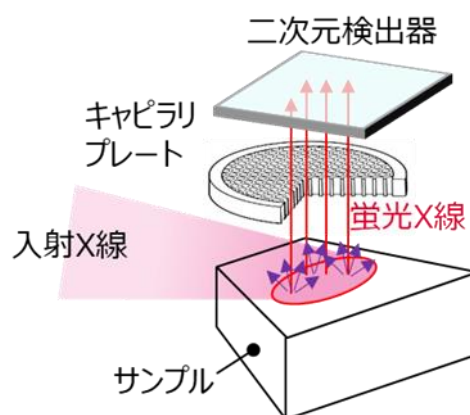


Fig.1 今回の測定の概念図

用いることで、高い空間分解能での蛍光 XAFS マッピング像を、一度に得ることが期待できる。

本研究においては、以上の原理で 2D 像が得られることを確認するとともに、得られた画像の空間分解能を導出することを目的とした。

4. 実験内容

入射 X 線を、通常の測定とは異なり $1\sim 20^\circ$ 程度の浅い角度でサンプル表面に入射させる構成とした。入射 X 線の光路と平行に、ビームラインに備えられたピクセルサイズ $6.5\mu\text{m}$ の X 線 CMOS カメラを設置した。キャピラリプレートは、浜松ホトニクス社製 J5022-09(細孔径 $6\mu\text{m}$) のものを用い、サンプル表面から約 3mm 離れた位置に保持した。これらの測定は、あいち SR BL11S2 で行った。サンプルは Cu 製の TEM 用メッシュ (Gilder Grids) を用い、入射 X 線のエネルギーは Cu の吸収端を超えた 10keV とした。

5. 結果および考察

X 線 CMOS カメラにて、露光時間 10 秒で得られた蛍光 X 線の 2D 像を Fig. 2 に示す。中央部付近の、入射 X 線のビーム幅 0.3mm に相当する明るい領域が、周期 $83\mu\text{m}$ のハニカムメッシュに対応する。この結果から、本手法の原理的な妥当性が示された。画像中央付近に見られるハニカム構造をフーリエ変換したところ、凡そメッシュの周期に相当するピークが得られていることを確認した (Fig. 3)。よってノイズが見られるものの、定量評価が可能な解像度も備えている。

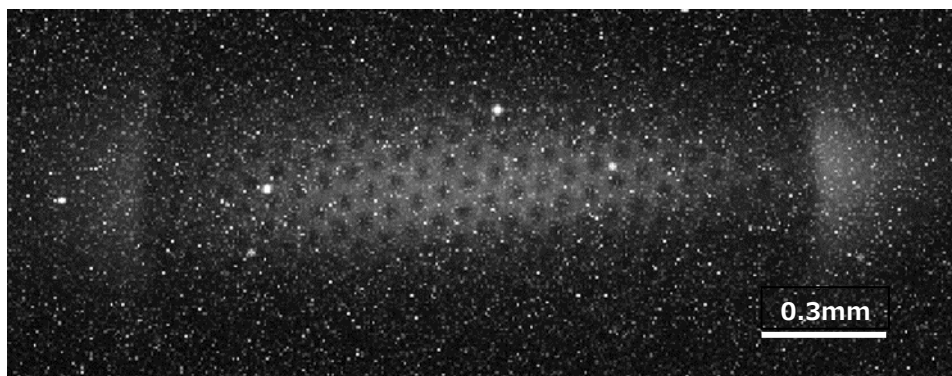


Fig2. 蛍光法による 2D 観察結果(サンプル: $83\mu\text{m}$ 周期)

空間分解能を決定するため、メッシュのフレーム部 ($10\mu\text{m}$) がどの程度の広がりを持つかを調査した。広がりの半値幅を 10 数箇所平均したところ $45\mu\text{m}$ となったため、空間分解能は $35\mu\text{m}$ と見積もった。空間分解能の向上のためには、より解像度の高い 2D 像の取得が必要であり、蛍光強度を強めたり画像処理技術を適用することが有用であると考えられる。

6. 今後の課題

空間分解能の向上のため、ノイズ除去などの画像処理方法を工夫することで、ポリキャピラリ等市販の集光素子と同程度の $20\mu\text{m}$ を目指していく。また、MLCF 法^[2]と組み合わせることで、価数マッピング像を得られる解析方法を構築する。



Fig3. 蛍光像をフーリエ変換した結果

7. 参考文献

1. M. Katayama *et al.*, J. Power Sources, **269**, 994 (2014)
2. 坂本他, 第 59 回電池討論会要旨集, 2G06(2018)