

XAFS利用の幅を広げる 2D/3D XAFS測定技術の AichiSRでの展開

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
田渕雅夫

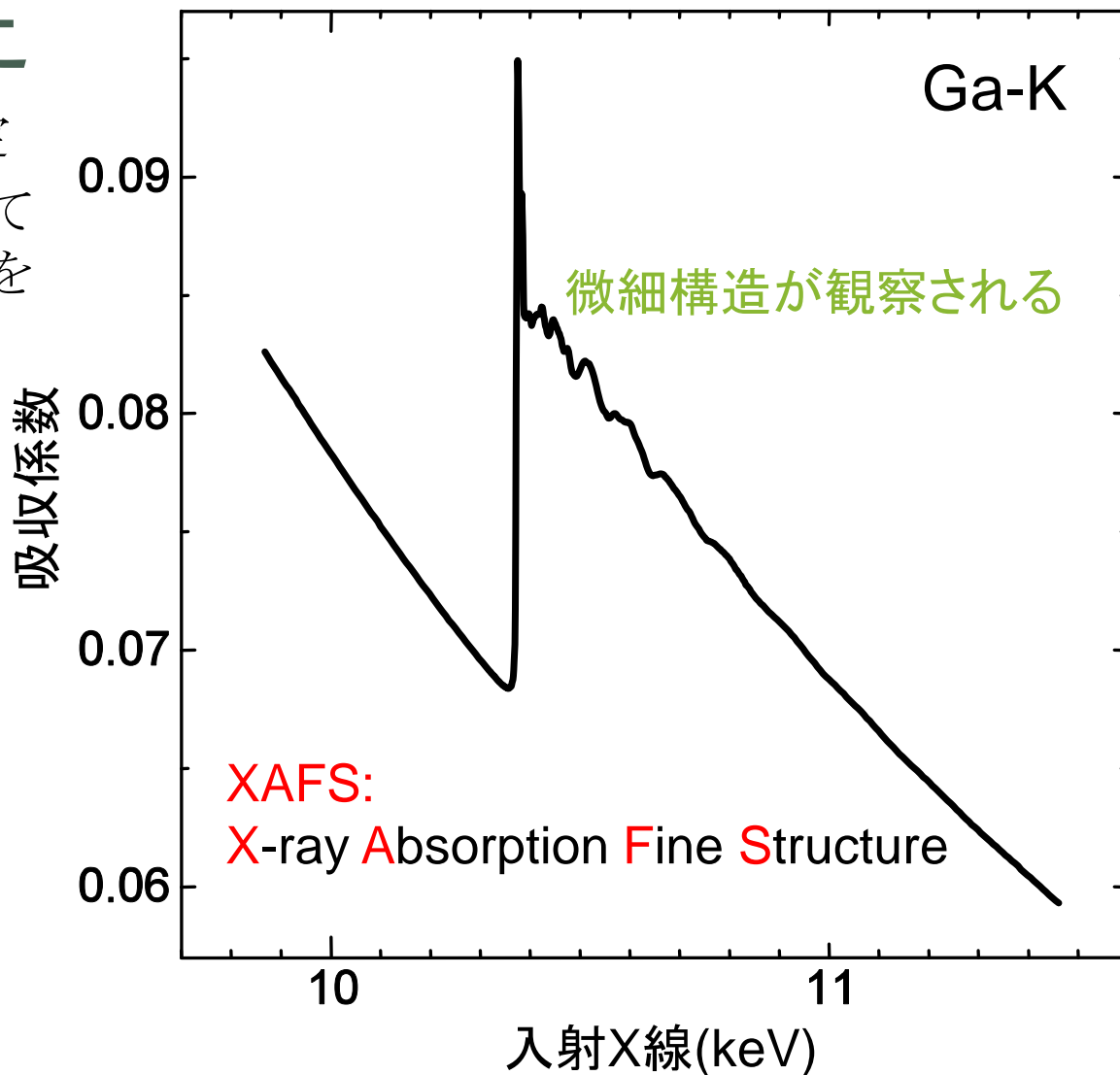
2021年度第1回AichiSRシンクロトロン光産業利用セミナー/
第74回 SPring-8先端利用技術ワークショップ
「放射光利用技術活用講座」

2022.2.28 13:30～16:55 (13:45～14:20)
ウインクあいち10階 1006 会議室 (web 併用ハイブリッド開催)

- XAFSとは
- あいちSRとあいちSRの分光(XAFS)ビームライン
- 硬X線XASビームラインの整備状況と2D/3D-XAFS測定を可能にすることの意義
- 2D/3D-XAFSを可能にするための硬X線XAFSビームラインBL11S2の整備
- 2D-XAFSの状況、3D-XAFSの状況
- 制御ソフトウェア、データ処理ソフトウェアの整備
- 測定時間短縮のためのMLCF法

XAFS測定

- X線領域の吸収分光測定
- 物質中の元素を選択して化学状態や、局所構造を議論できる



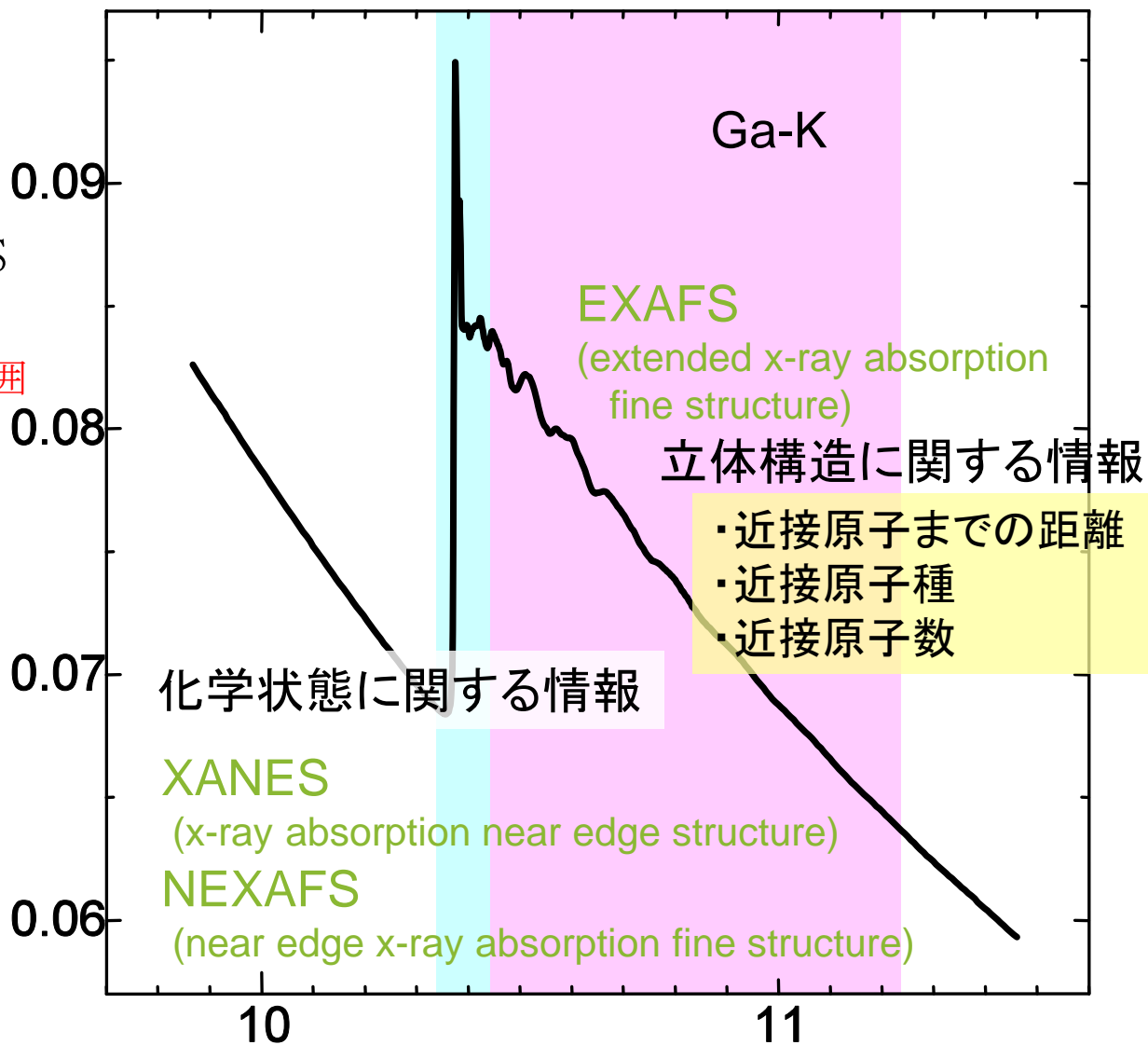
EXAFSとXANES

- 吸収端近傍 : XANES
化学状態

価数、電子軌道、状態密度

- 広域スペクトル : EXAFS
局所的な構造

吸収原子を中心に数Åの範囲



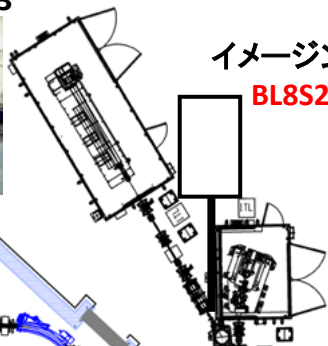
あいちSRのビームライン

広角・小角X線散乱 BL8S3



イメージング

BL8S2

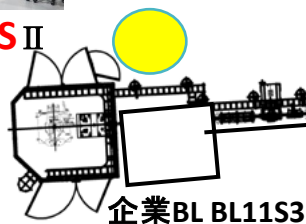


真空紫外分光
BL7U



硬X線XAFS II

BL11S2



企業BL BL11S3



薄膜X線回折

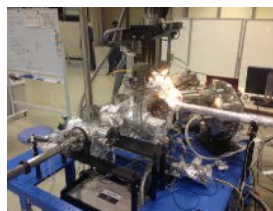
BL8S1



軟X線XAFS
光電子分光 I BL6N1

約25m

名大BL BL2S1

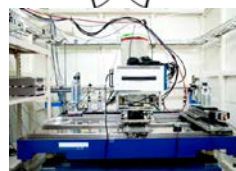


軟X線XAFS
光電子分光 II BL1N2

企業BL BL2S3



粉末X線回折
BL5S2



硬X線XAFS I

BL5S1

あいち SR 分光 ビームライン一覧 (7本/12本)

BL5S1

硬 X 線 XAFS

BL11S2

硬 X 線 XAFS

BL6N1

軟 X 線 XAFS, XPS

BL1N2

軟 X 線 XAFS, XPS

BL7U

真空紫外分光

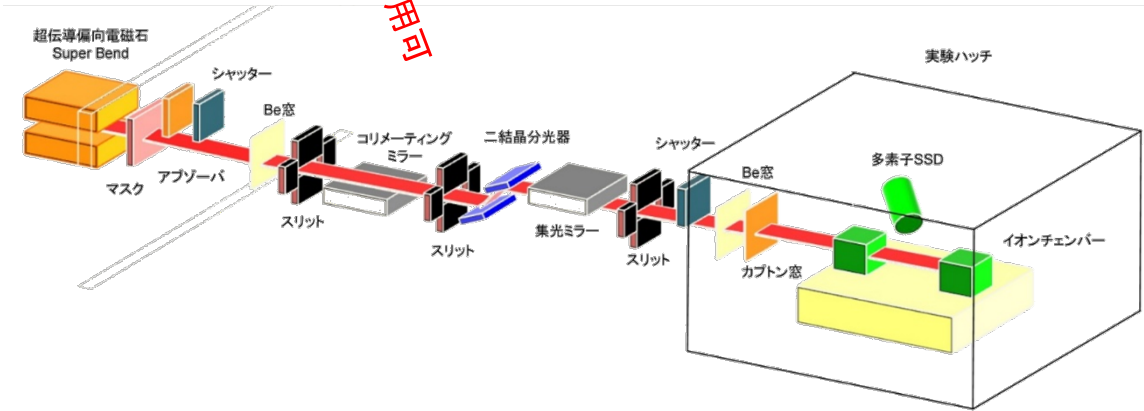
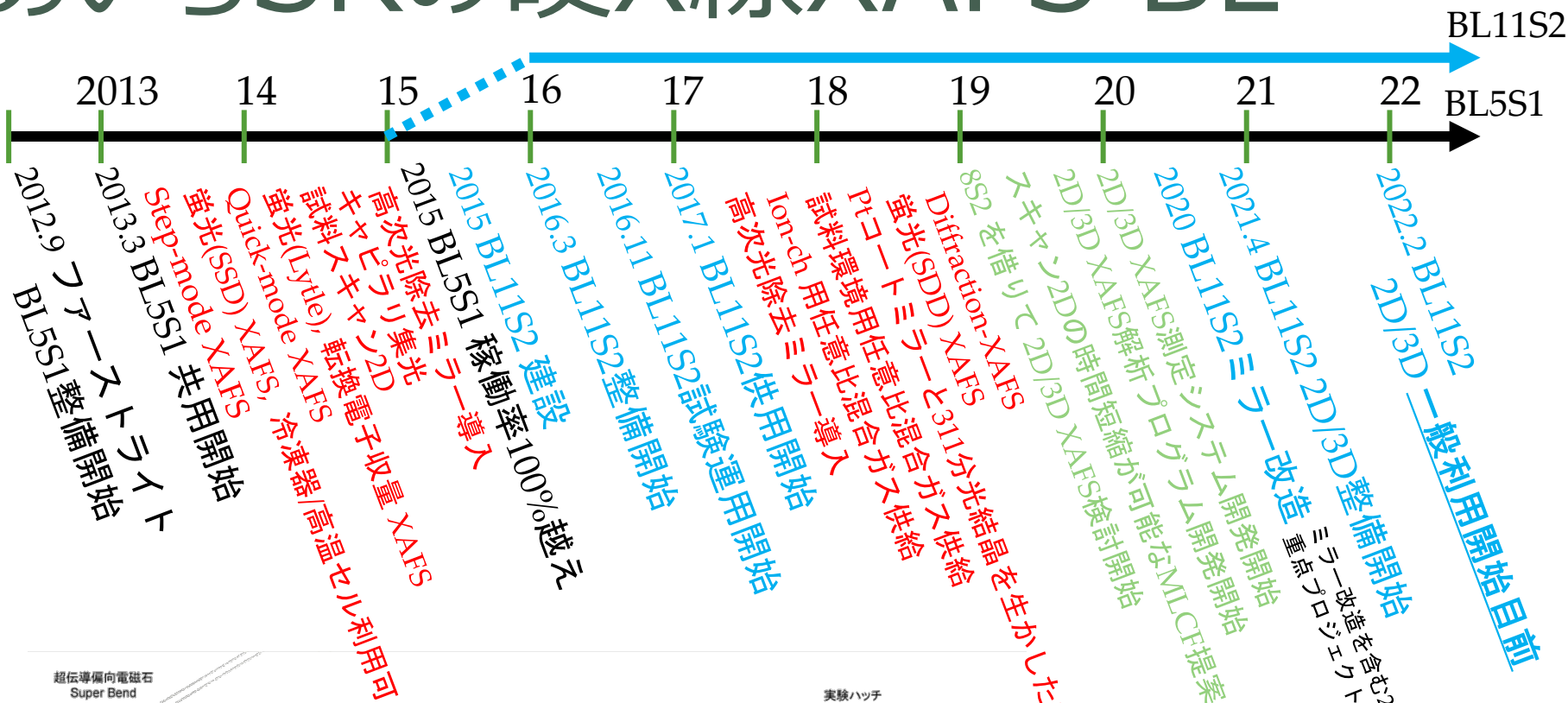
BL8S2

イメージング (2D/3D XAFS)

BL2S3

占有ビームライン(硬X線XAFS可)

あいちSRの硬X線XAFS BL



22keV以上の測定
~Snの実績あり

BL11S2

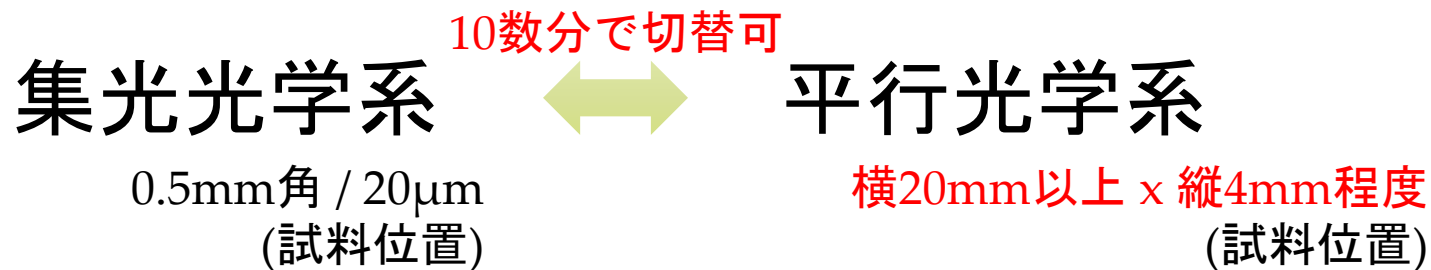
BL5S1

2D/3D XAFS測定

- 特徴
 - 試料内の状態分布を調べることができる
例：薄膜材料(電極...)、微粒子(鉱物、生体...)
 - 試料スキャンと比較すると極めて高速
 - 現状、透過測定に限られる
 - 3Dの場合は方向を変えても透過しないといけないので試料に対する制約はさらに強い
- 長短あるが、魅力のある測定技術
- 報告は複数見られるが、まだ一般的にはそれほど普及していない

あいちSRでの2D/3D XAFS

硬X線XAFSビームライン(BL5S1, BL11S2)の内、BL11S2で2D/3D XAFS測定が実施できるようビームラインを整備

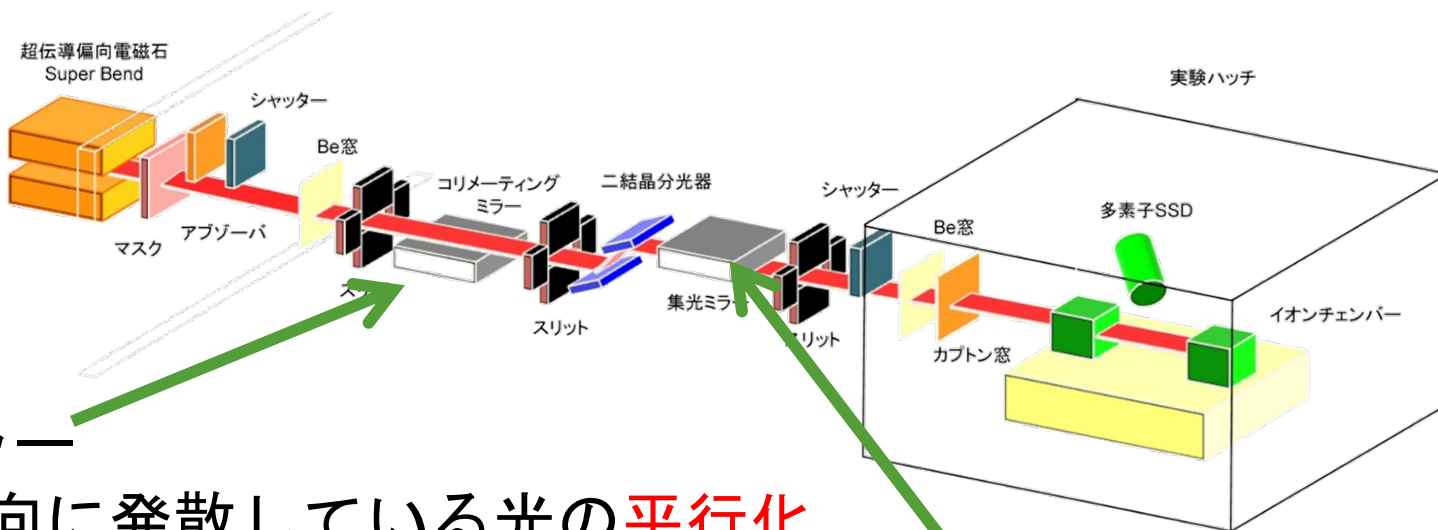


2D検出器 視野13mm x 13mm, 6.5 μ mピクセル

- ・ 普段のXAFS測定システムでシームレスに測定可能
- ・ 最低限のデータ Viewer や解析プログラムを提供

ビームラインの構成要素

ミラー



第1ミラー

縦方向に発散している光の**平行化**

分光器に入射する光を平行に

高エネルギーのX線のカット

分光器が通す**高次の光をカット**

第2ミラー

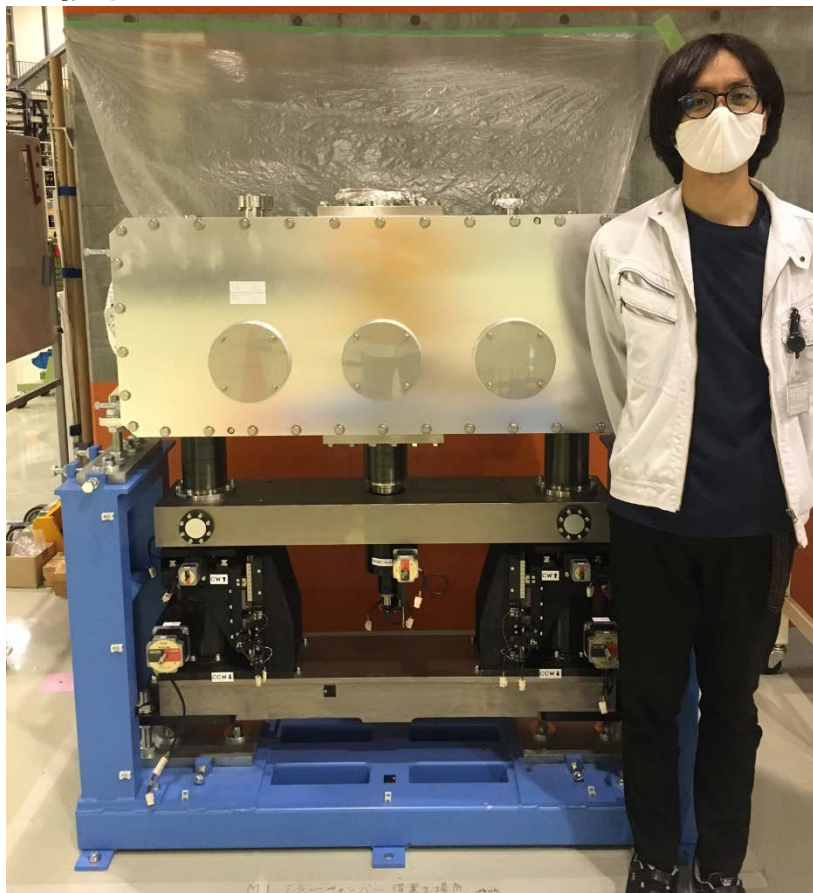
試料位置への集光

➡ **平行な光をそのまま
試料位置へ !!**

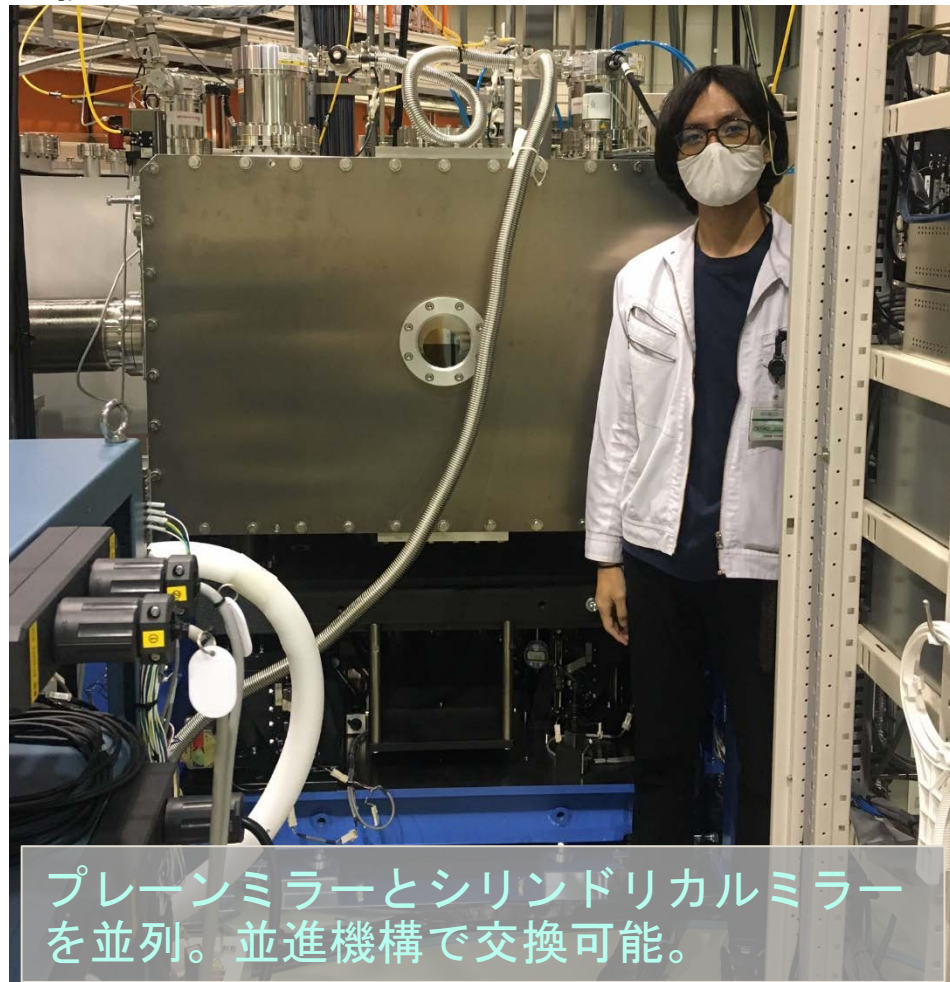
ミラー交換機構を導入

分光器下流ミラーチャンバ

交換前



交換後

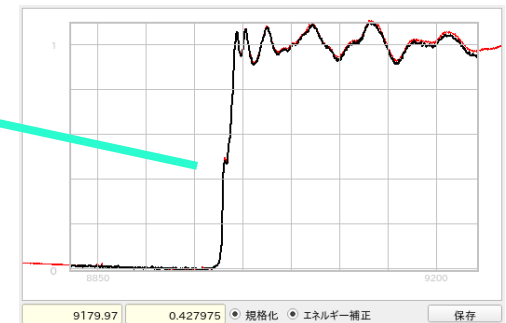
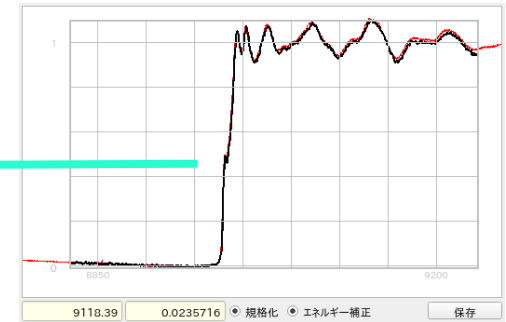
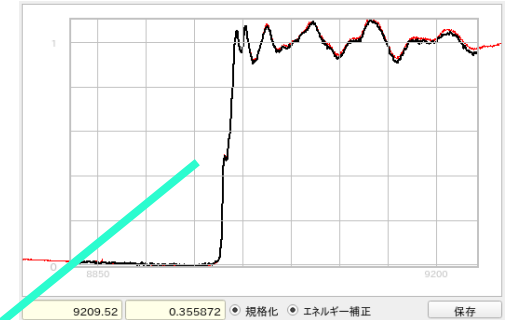


2D像の範囲とエネルギー分布

- ・ Cuフォイル透過像/XAFS
- ・ 上下は上流の平行化ミラーによる制限 (左右はハッチ内のスリット)
- ・ 画像内のエネルギー分布 0.1eV 以下 (この実験のエネルギー分解能の範囲では 0)

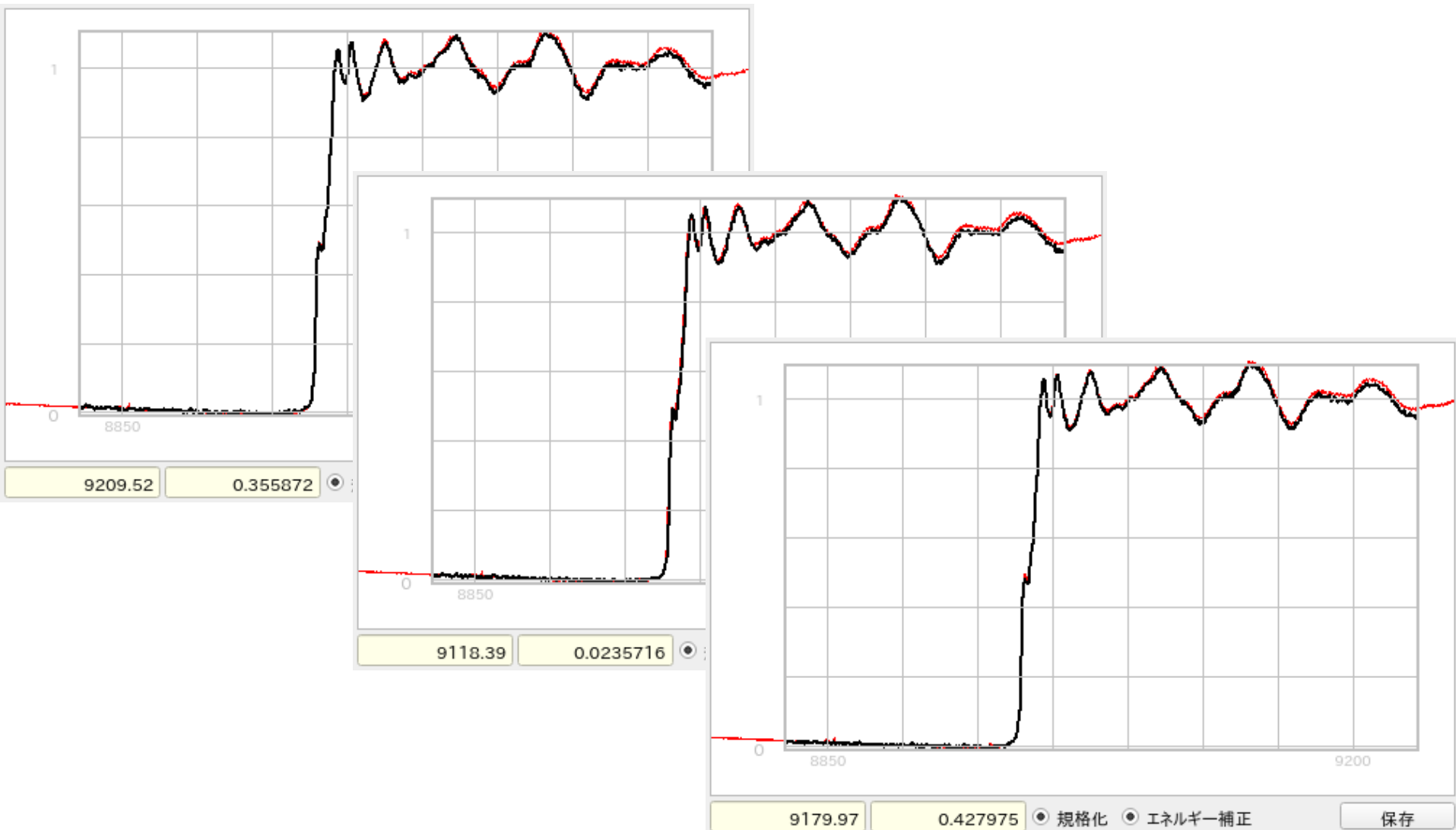
約3.5mm

13mm
x 13mm



10x10pixel 平均
(65x65 μ m)

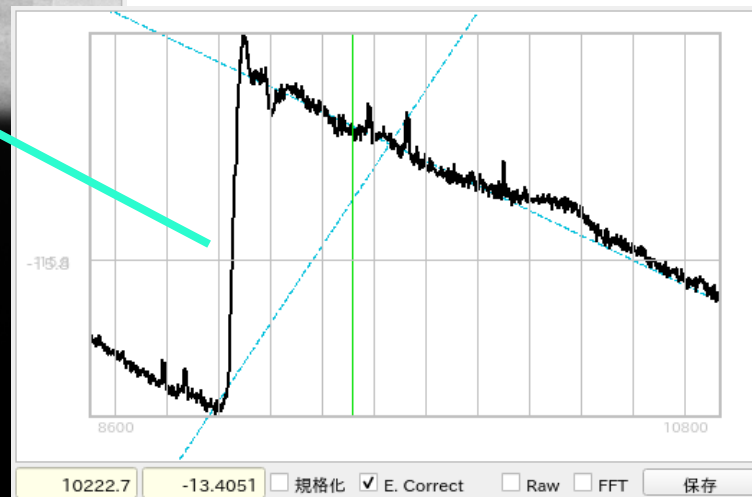
エネルギー分布(拡大)



2D-XAFS

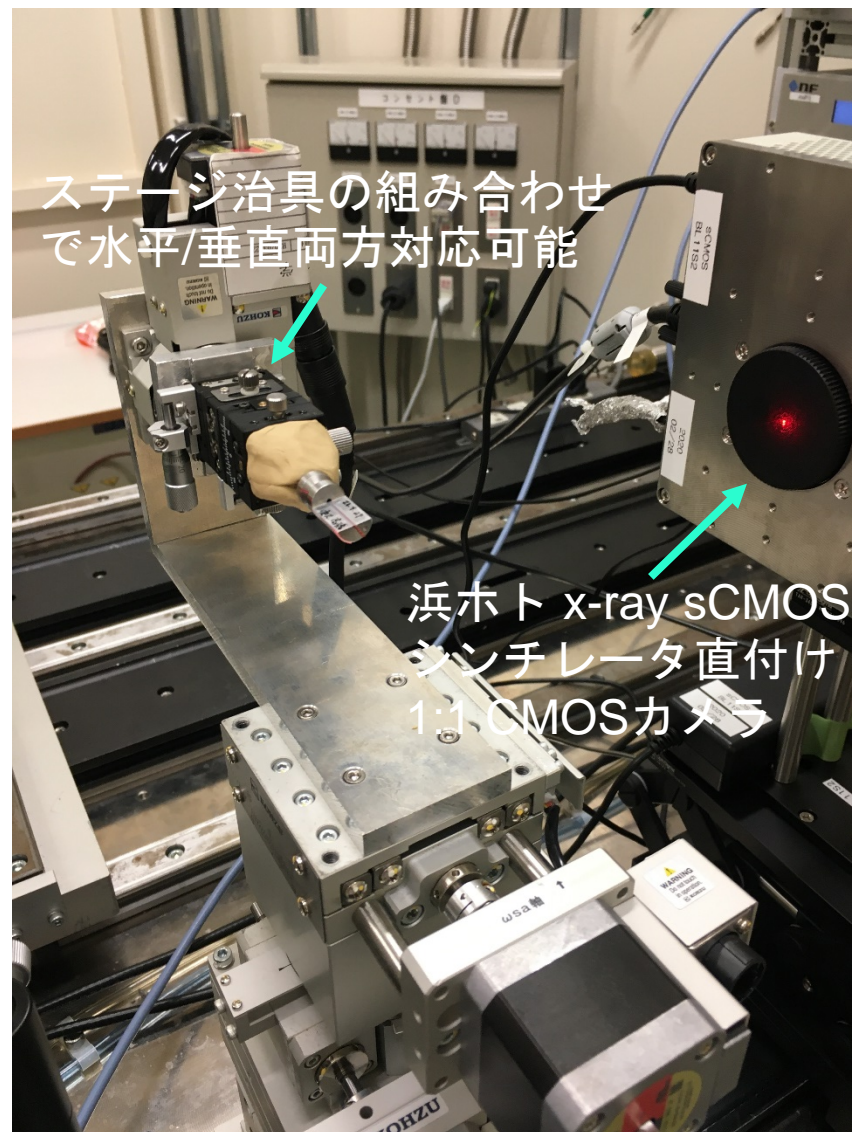
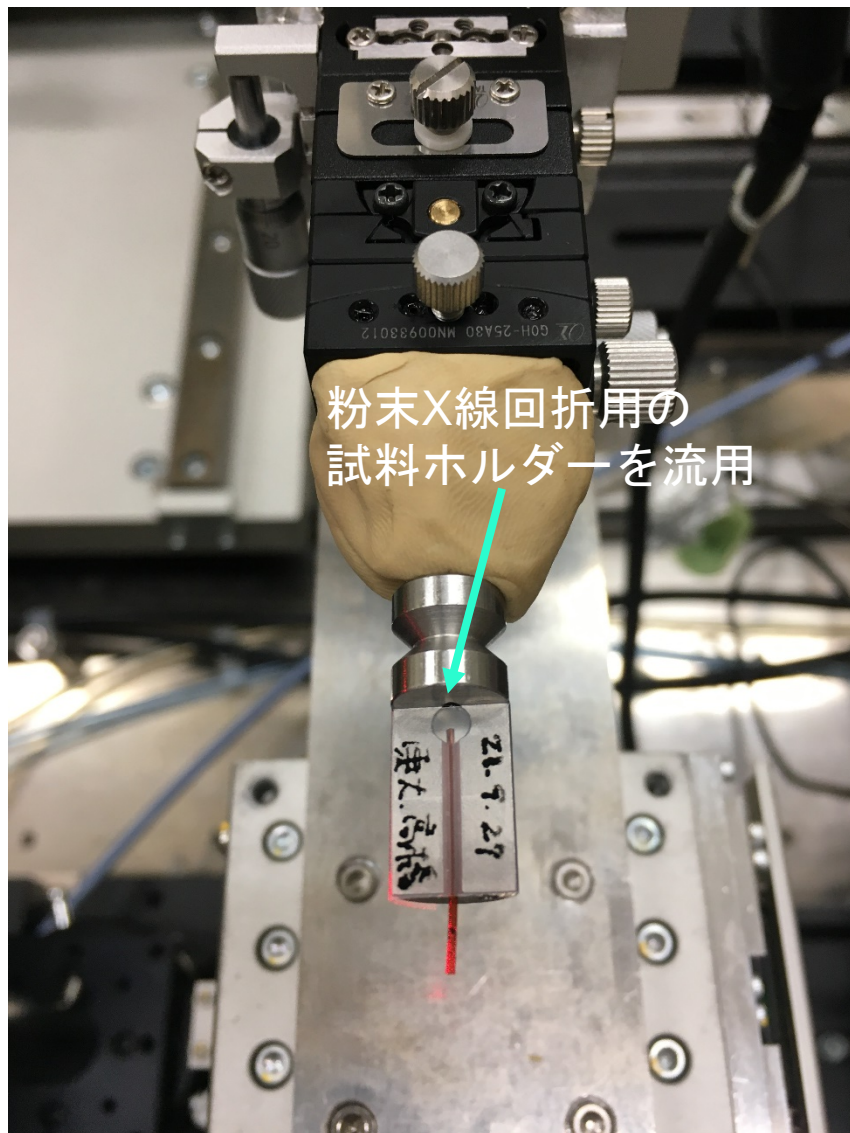
Cu₂O, CuO を混合した模擬試料

13mm
x 13mm

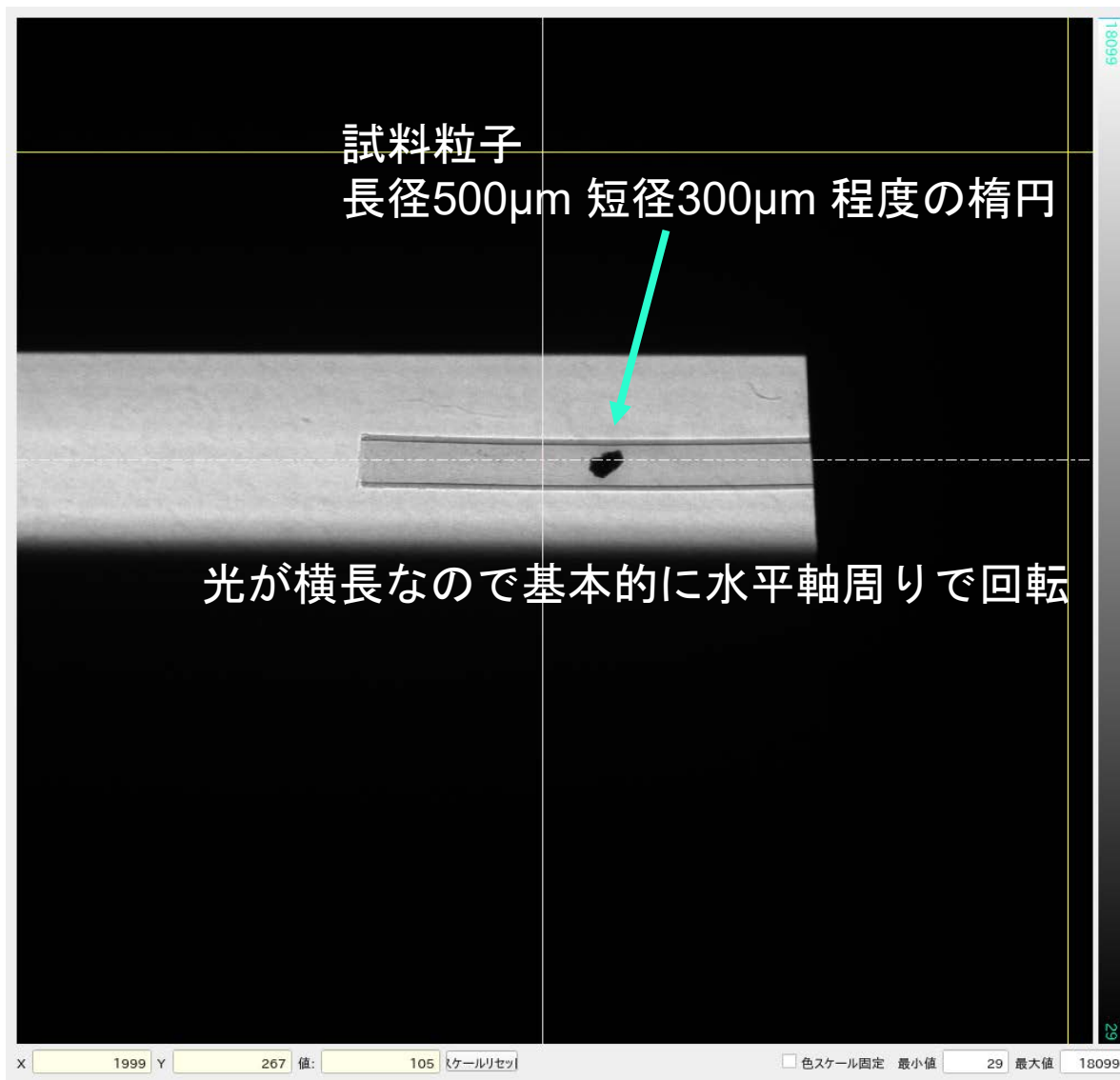


CT-XAFSへの拡張

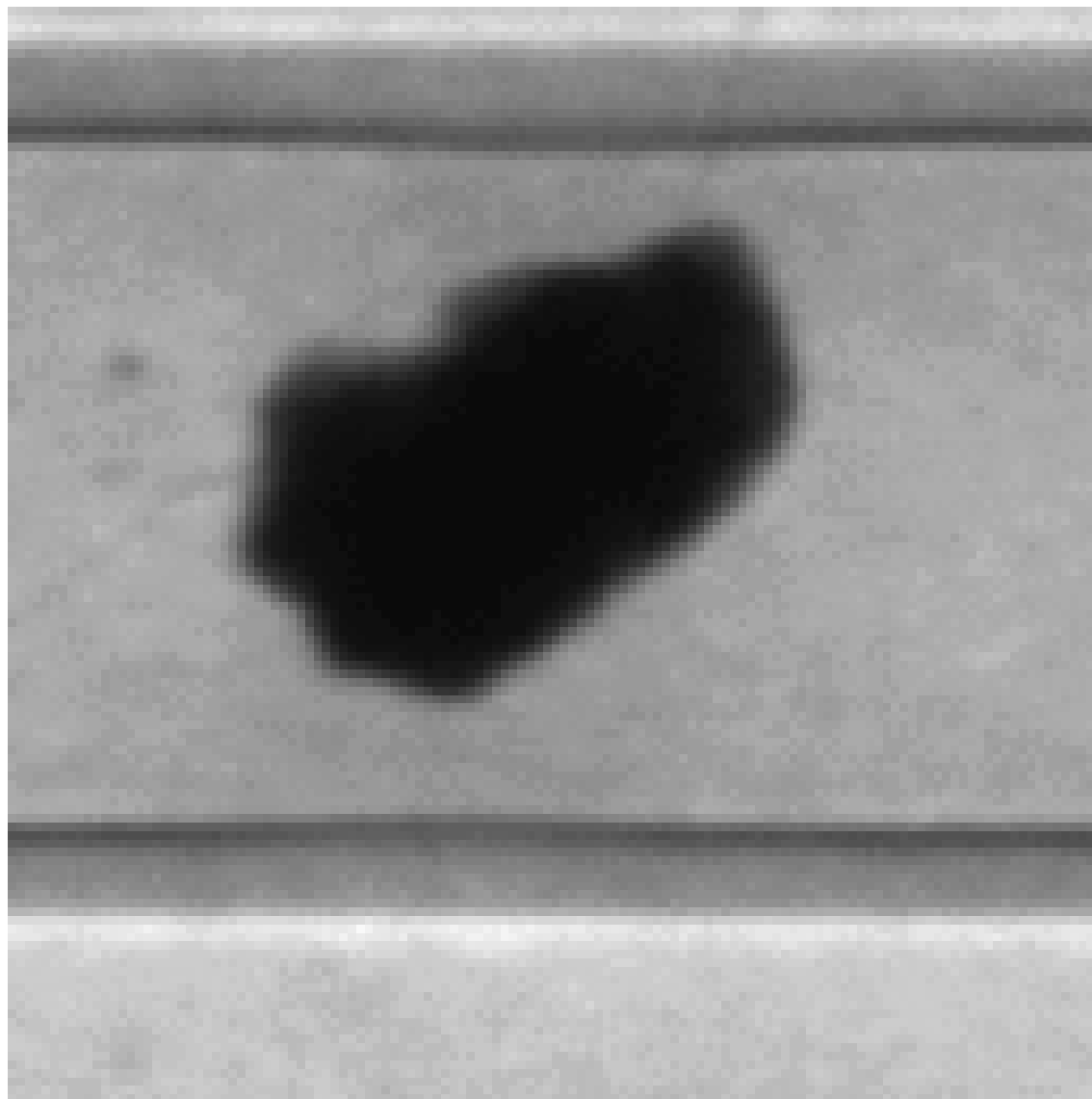
アグアス ザルカス隕石
(東京大学 高橋嘉夫先生)



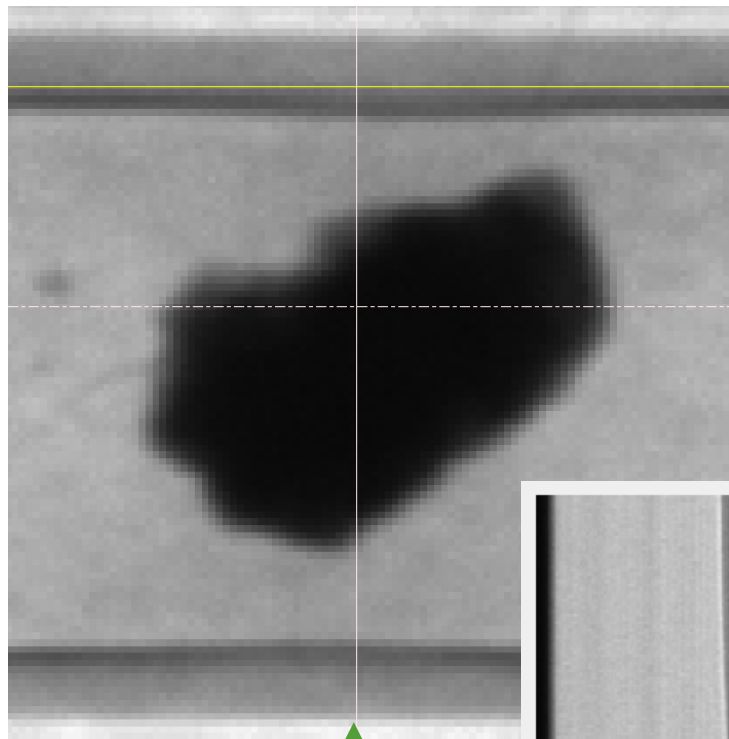
CT-XAFSへの拡張



CT-XAFSへの拡張



CT-XAFSへの拡張

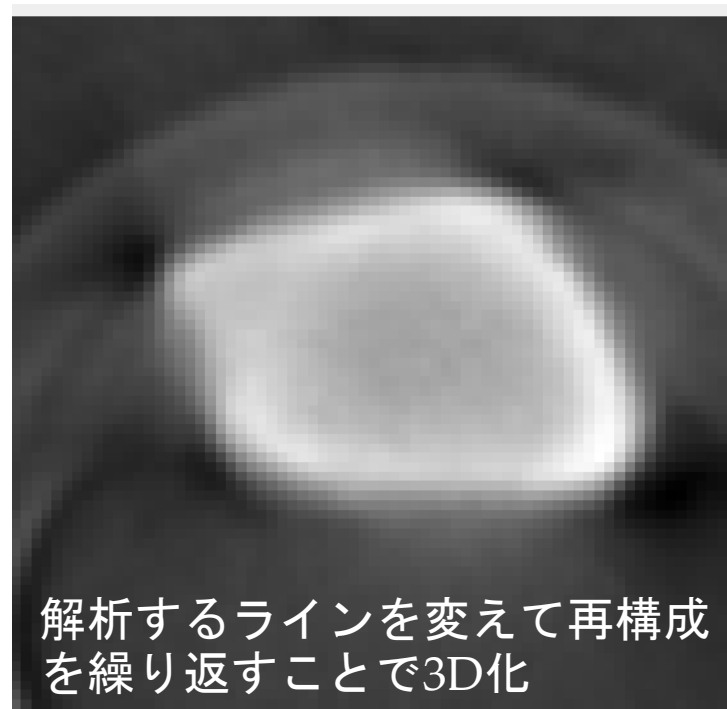
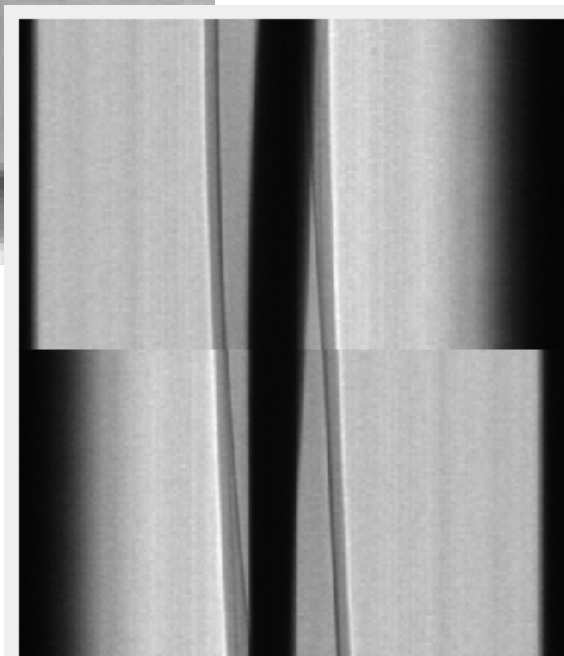


元画像 0.5度刻み
0~180度 360枚セット

シノグラム/回転中心確認
(1ラインだけを取り出し
360枚分のラインを
縦に並べたもの)

CT再構成で得られた
断面像(この1枚だと2D)

ここでは、
このラインに対応する
断面を解析



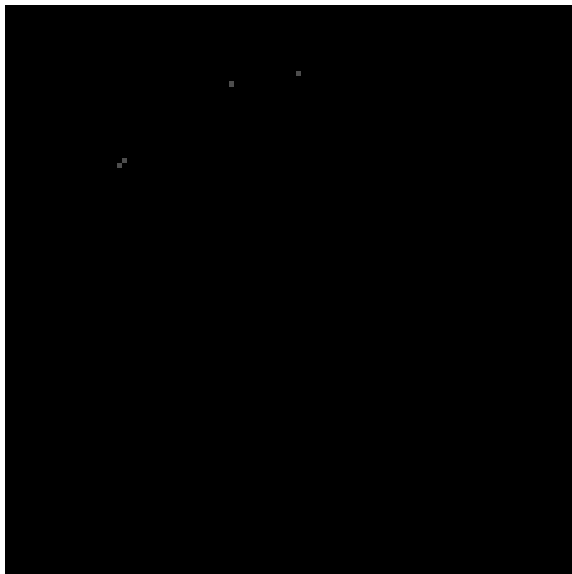
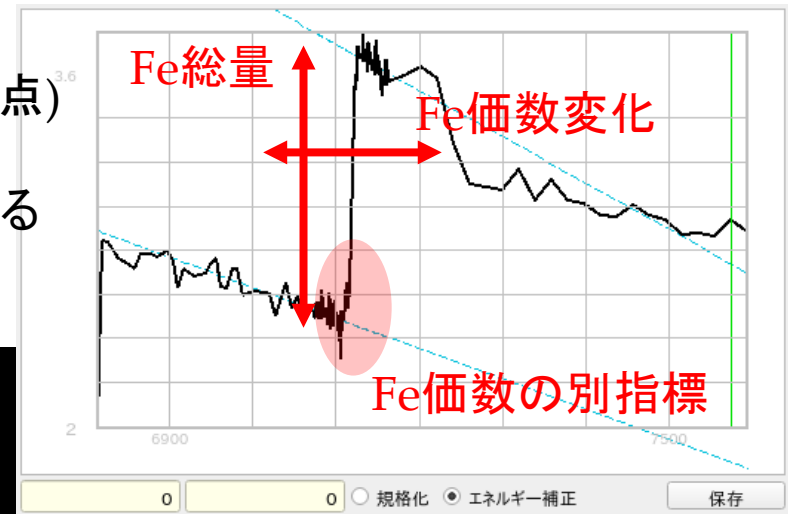
解析するラインを変えて再構成
を繰り返すことで3D化

3D-XAFS(XANES)解析

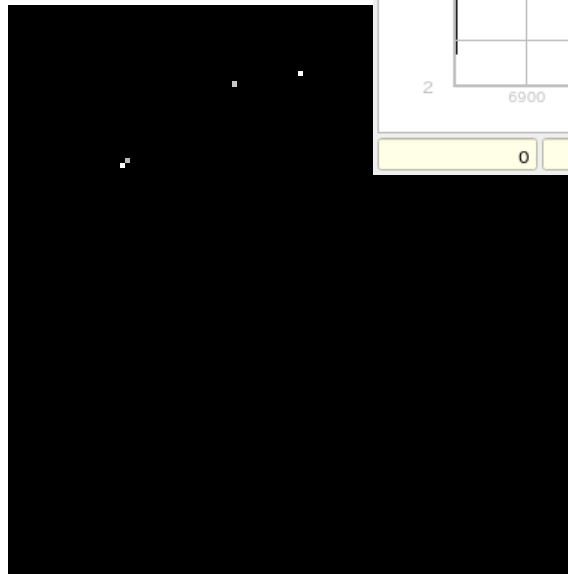
元素分布、価数分布...

3D-CT像を作る操作を
エネルギーを変えて繰り返す(ここでは約200点)^{3,6}

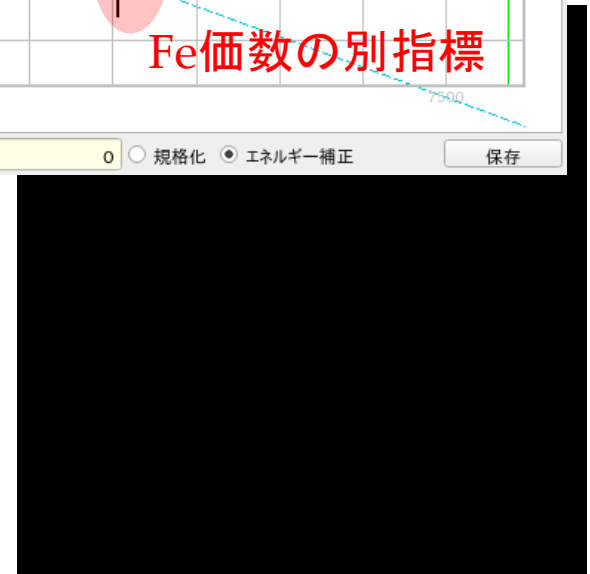
→ 3Dの各点のXAFSスペクトルが得られる



Fe 総量($\Delta\mu t$) 分布

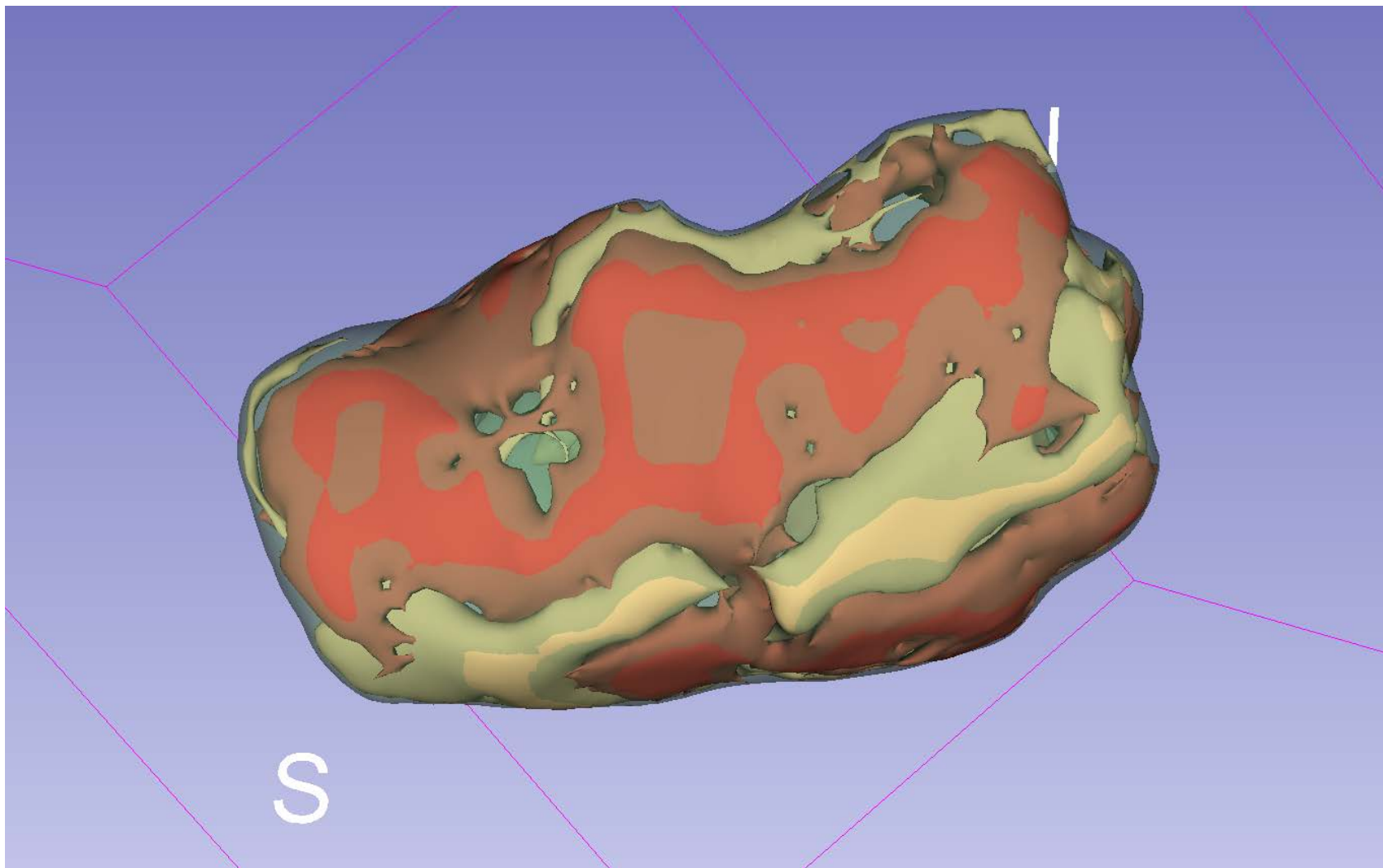


Fe II価分布
(pre-edgeピーク強度)



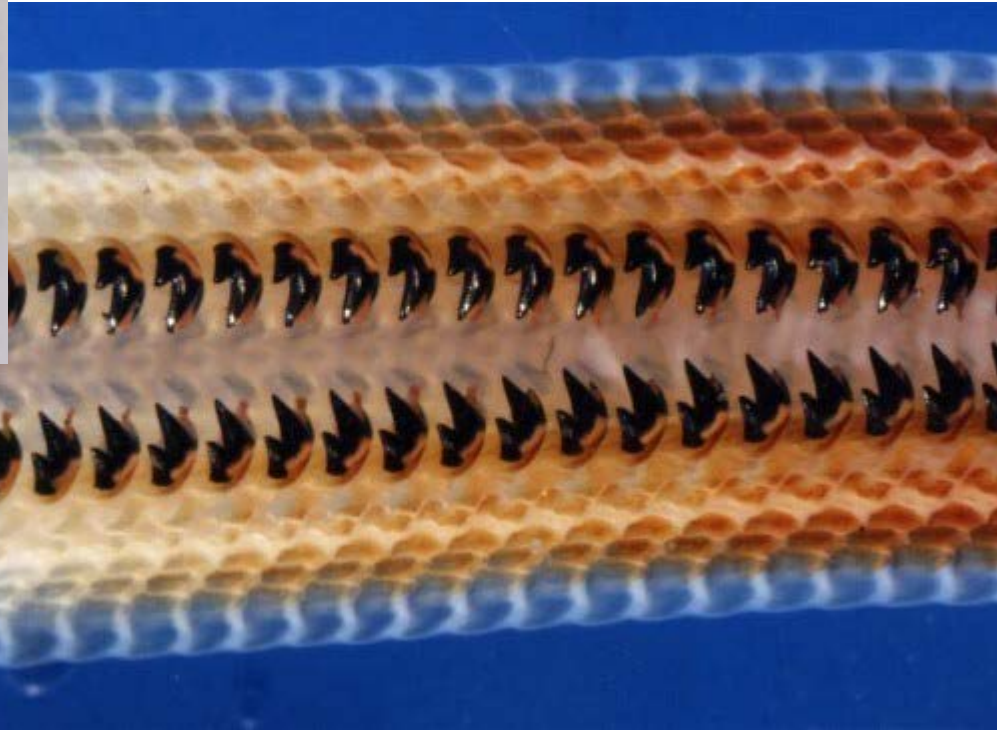
Fe III価分布
(吸収端立ち上がり位置)

3D-XAFS(XANES)解析結果



CT-XAFS もう一例

ヒザラガイの歯



<https://www.zukan-bouz.com/syu/%E3%83%92%E3%82%B6%E3%83%A9%E3%82%AC%E3%82%A4>

<https://karapaia.com/archives/52302959.html>

CT-XAFS もう一例

ヒザラガイの歯
(千葉大学 沼子千弥先生)

0度/エネルギースキャン

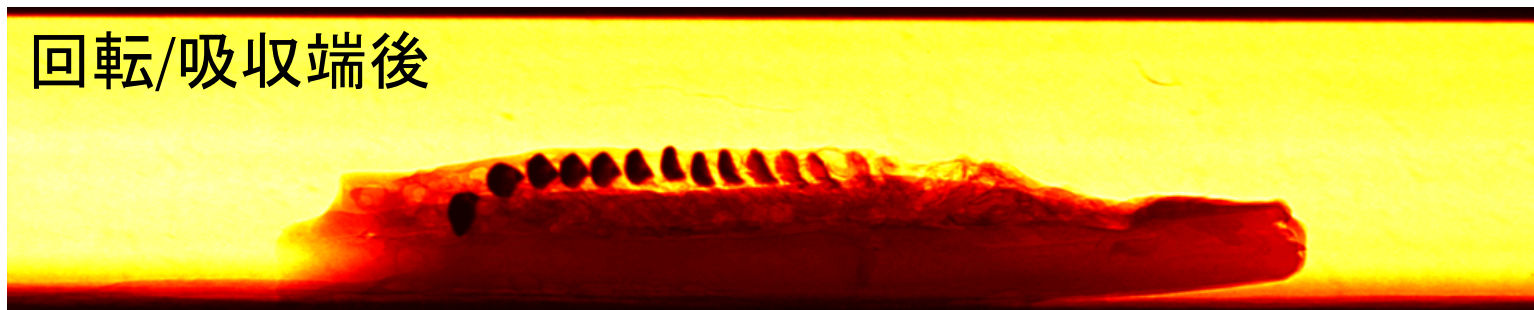
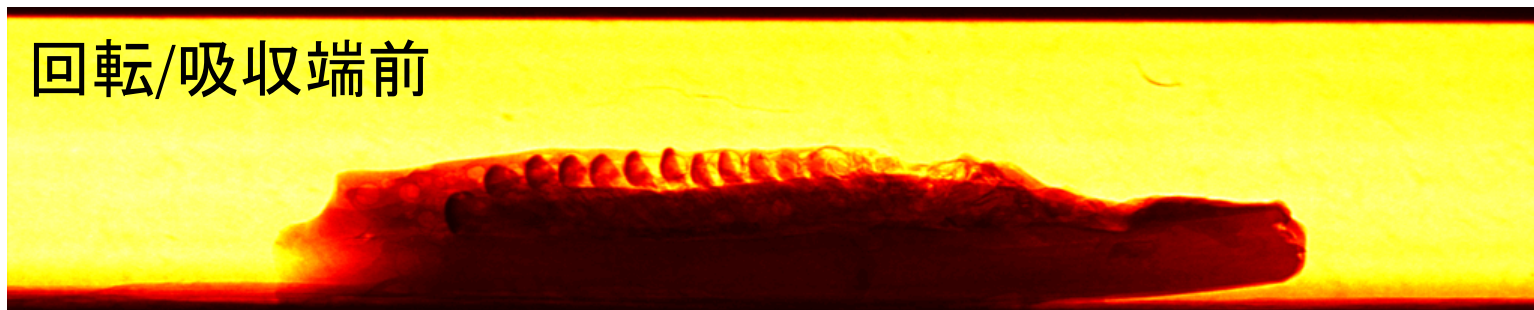
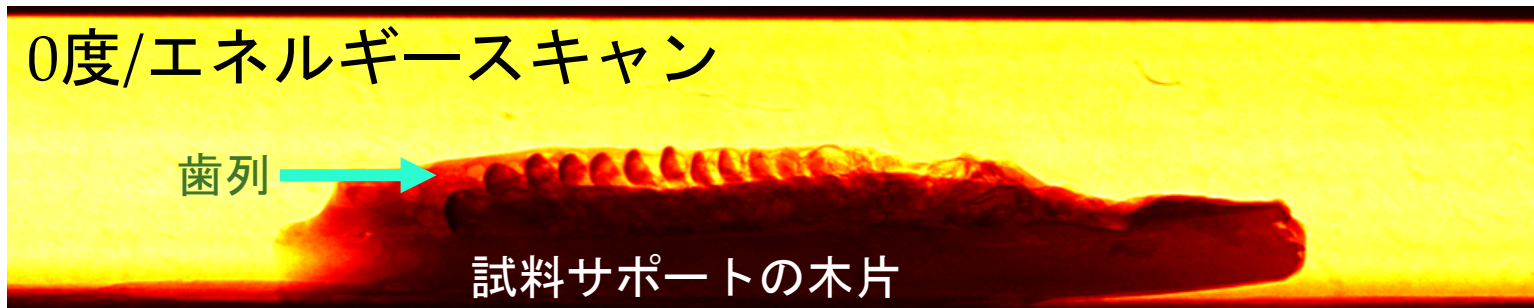
歯列

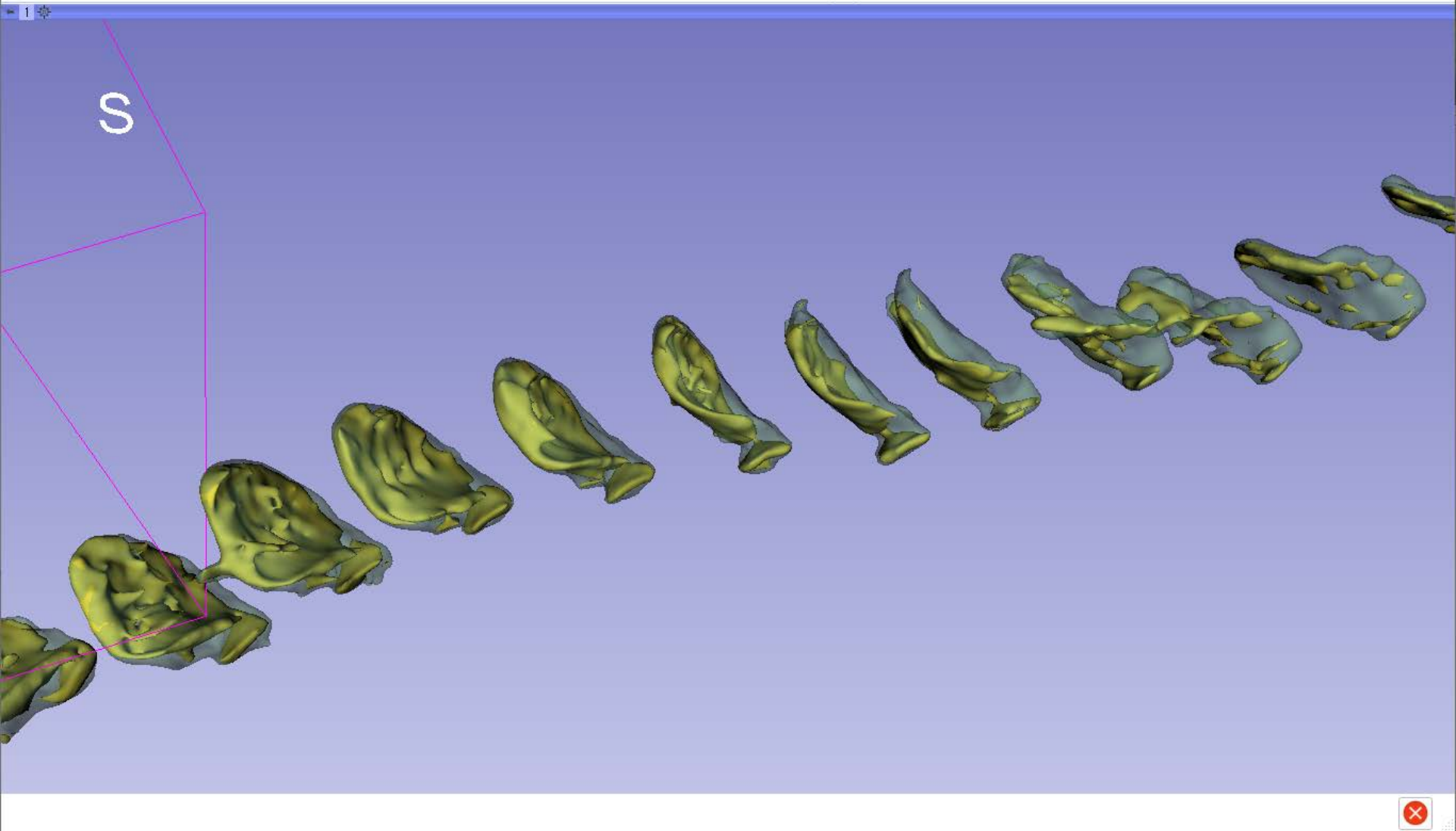


試料サポートの木片

回転/吸収端前

回転/吸収端後





計測システムの開発

XAFS 測定プログラムで行うシームレスな 2D/3D XAFS

あいちSRの
XAFS専用BLで稼働

開始点	間隔	刻数	計測時間[秒]
1 8684.36	6.50	40	1.00
2 8944.36	0.30	300	1.00
3 9034.36	2.50	180	1.00
4 9484.36	6.00	100	1.00
10084.36			

ガス種	比率	(透過%)	総量(sccm)	パーセント(分)	残り(分)
N2 : Ar	96.7	3.3 (85.0)	50	15	設定
N2 : Ar	50.8	49.2 (10.0)	50	15	設定

- X線カメラとCT軸を制御するプログラムを、XAFS測定プログラムから見たとき、1個の検出器に見える様に準備する。
- XAFS測定プログラムから「計測」のコマンドが来たとき、2Dなら撮影を行ったりCT(3D)なら、CT軸を回しつつ多数枚の撮影を行う動作をする。
- 画像を保存するファイル名や、露光時間等補助的に必要な情報も随時自動的に受け渡す。
- Quick 2D, Step 2D, Step 3D を実装

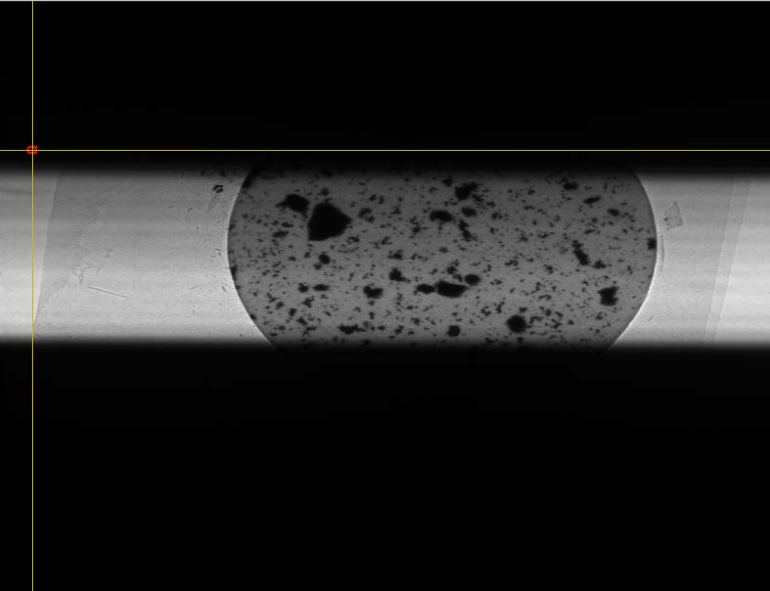

```
S<Ask HiPic2Stars>-System flgon Debugger
S<Ask HiPic2Stars>-System listnodes
S<Ask HiPic2Stars>-System flgon simmotor.ch1
S<Ask HiPic2Stars>-simmotor.ch1 GetValue
'Stars>-System listnodes
n flgon pm16c04-4.ch3
116c04-4.ch3 GetValue
sUser.S503 @IsBusy Er:
c04-3 qDio1616b-3
ound-clia pm16c04-1
m16c04-clib BL11S2E-
c04-3 qDio1616b-3
ound-clia pm16c04-1
m16c04-clib BL11S2E-
```


測定データ取り扱いのサポート

2D XAFSデータビューワー (2dXafsView)

I1 データ 新規 追加 /home/ Cut F. 30 スキップ 2 Cut L. 30 1218 最新の画像を表示 クリア エネルギー計算 設定 蛍光型
 IO データ 新規 追加 /home/ Cut F. 00 スキップ 2 Cut L. 00 558 最新の画像を表示 クリア エネルギー計算 設定

表示画像選択 データ表示 IO 表示 エネルギーシフト 解析結果
 XAFS 表示 画像解析 校正ウィンドウ表示 解析ウィンドウ表示

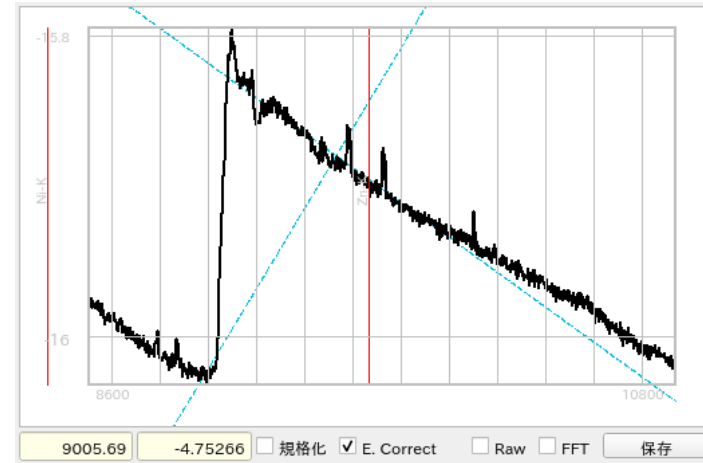



範囲幅 10 範囲高 10 Zoom in スケールリセット
 場所 (87, 519) 808 標準からのエネルギーシフト 9185.00 エネルギーシフト(テーブル) 0.00 バッチ実行ウィンドウ表示 数値チェック(dbg)

画像/データ保存

データ保存

Extra



2次元解析実行 0%

解析中に表示 MLCF
 イメージタイプ 比率 最大 1.0 最小 0.0 Δμ 最大 1.0 最小 0.0 スケール固定

標準	選択	クリア	ΔE [eV]	0	Δμ	at	[eV]	<input checked="" type="checkbox"/> Victreeen	[%]	μt
標準 1	選択	クリア	ΔE [eV]	0	Δμ	at	[eV]	<input checked="" type="checkbox"/> Victreeen	[%]	μt
標準 2	選択	クリア	ΔE [eV]	0	Δμ	at	[eV]	<input checked="" type="checkbox"/> Victreeen	[%]	μt
標準 3	選択	クリア	ΔE [eV]	0	Δμ	at	[eV]	<input checked="" type="checkbox"/> Victreeen	[%]	μt
標準 4	選択	クリア	ΔE [eV]	0	Δμ	at	[eV]	<input checked="" type="checkbox"/> Victreeen	[%]	μt

解析中に表示 Δμ 残差 残差比率
 解析中に表示 2次元解析実行 100.00

比率	1.0	吸収端	0 [eV]	ROI	7000	7005 [eV]	Δμt 閾値	0.1	<input checked="" type="checkbox"/> 非負値	0	0	標準の比	1.0	<input checked="" type="checkbox"/> 類似度を使用	<input checked="" type="radio"/> 表示
比率	1.0	吸収端	0 [eV]	ROI	7000	7005 [eV]	Δμt 閾値	0.1	<input checked="" type="checkbox"/> 非負値	0	0	標準の比	1.0	<input checked="" type="checkbox"/> 類似度を使用	<input type="radio"/> 表示
比率	1.0	吸収端	0 [eV]	ROI	7000	7005 [eV]	Δμt 閾値	0.1	<input checked="" type="checkbox"/> 非負値	0	0	標準の比	1.0	<input checked="" type="checkbox"/> 類似度を使用	<input type="radio"/> 表示
比率	1.0	吸収端	0 [eV]	ROI	7000	7005 [eV]	Δμt 閾値	0.1	<input checked="" type="checkbox"/> 非負値	0	0	標準の比	1.0	<input checked="" type="checkbox"/> 類似度を使用	<input type="radio"/> 表示

原子番号順

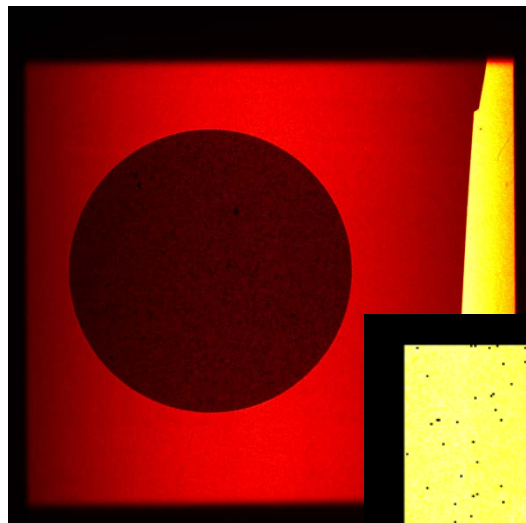
バックグラウンド値 Δμt 0 Δμt 比率 0 ΔE 0 ROI -1 規格化 ROI -1

類似度 1.0 類似度の閾値 0.999

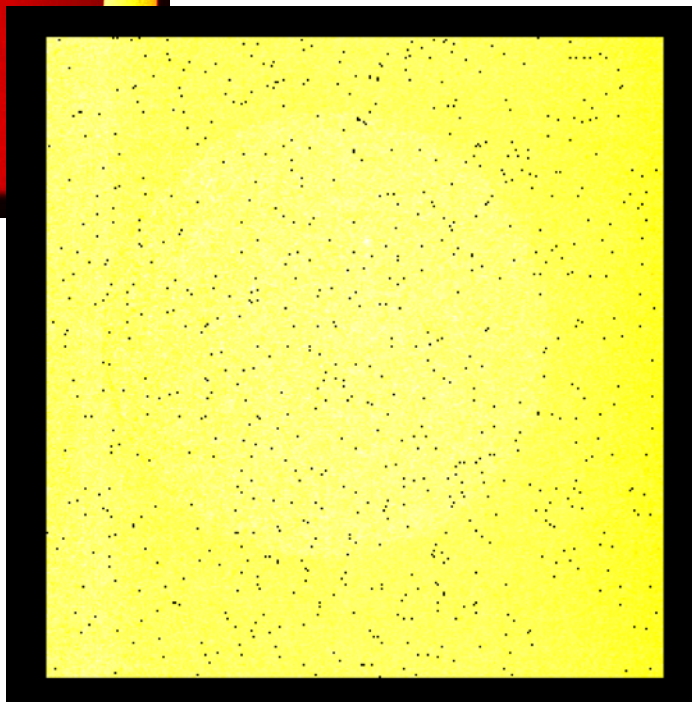
表示の種類 選択元素の Δμt 選択元素の規格化 Δμt 類似度 閾値超類似度 μt+ μt- 吸収端[eV] ROI ROI/Δμt

測定データ取り扱いのサポート

2D XAFSデータビューワー (2dXafsView)



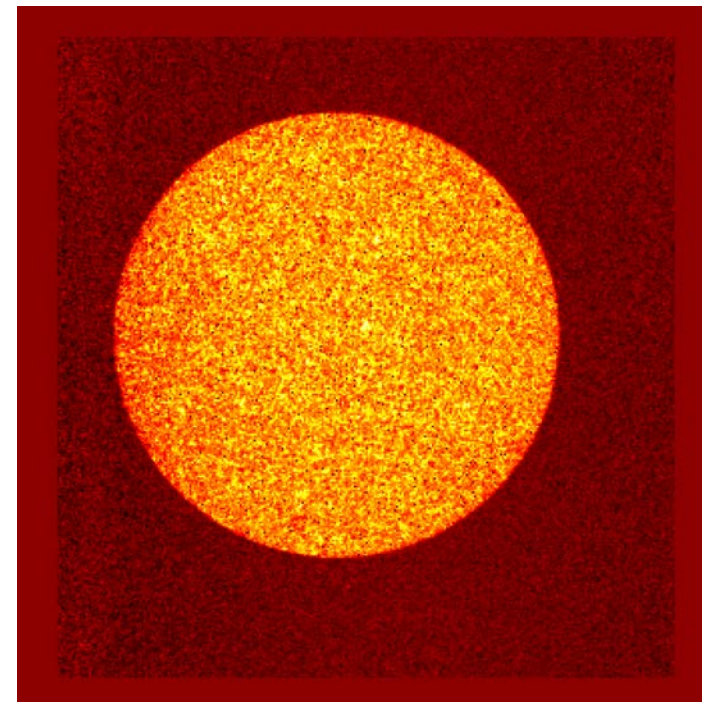
透過光強度のマップ



- ・ 解析は 1x1 pixel($6.5\mu\text{m}^2$)で実行
- ・ Cu フォイルの $\Delta\mu\text{t}$ の変化は全面で 5%以下

0価のCuのマップ

2価のCuのマップ



測定データ取り扱いのサポート

CT-XAFSデータ再構成サポート(ctTr2 + 2dXafsView)



元画像

新規 追加 /home/tabuchi/Data/2021-0928-9030/03-CT-si 360 露光時間[秒] 1.0 多重 180

IO画像 露光時間 0.05 [秒]

BG画像 露光時間 0.05 [秒]

CT再構成設定

スライス: 現在位置 883 連続実行 From 827 To 937 Step 1 スレッド数 32

回転軸 中心 1120.98 方向 水平 垂直 Sinogram 自動更新

CT再構成 CT1 CT2 結果画像表示 開始: 終了: 消費時間:

色スケール固定 最小値 最大値

画像自動保存

データ自動保存

CT XAFSのための追加情報

元画像 Sinogram 再構成像 IO画像 BG画像 CT Calc2 1 CT Calc2 2 CT Calc2 3 CT Calc2 4 CT Calc2 5 CT Calc2 6

X Y 値: 色スケール固定 最小値 最大値



X Y

像生

X Y 値: 色スケール固定 最小値 最大値

表示範囲 - 計算範囲 -

経過表示無し スライス No. 開始: 終了: 経過時間[秒]

測定データ取り扱いのサポート

CT-XAFSデータ再構成サポート(ctTr2 + 2dXafsView)

(1) データをまとめて読み込む(これが一番遅い)

(2) 軸方向を選ぶ

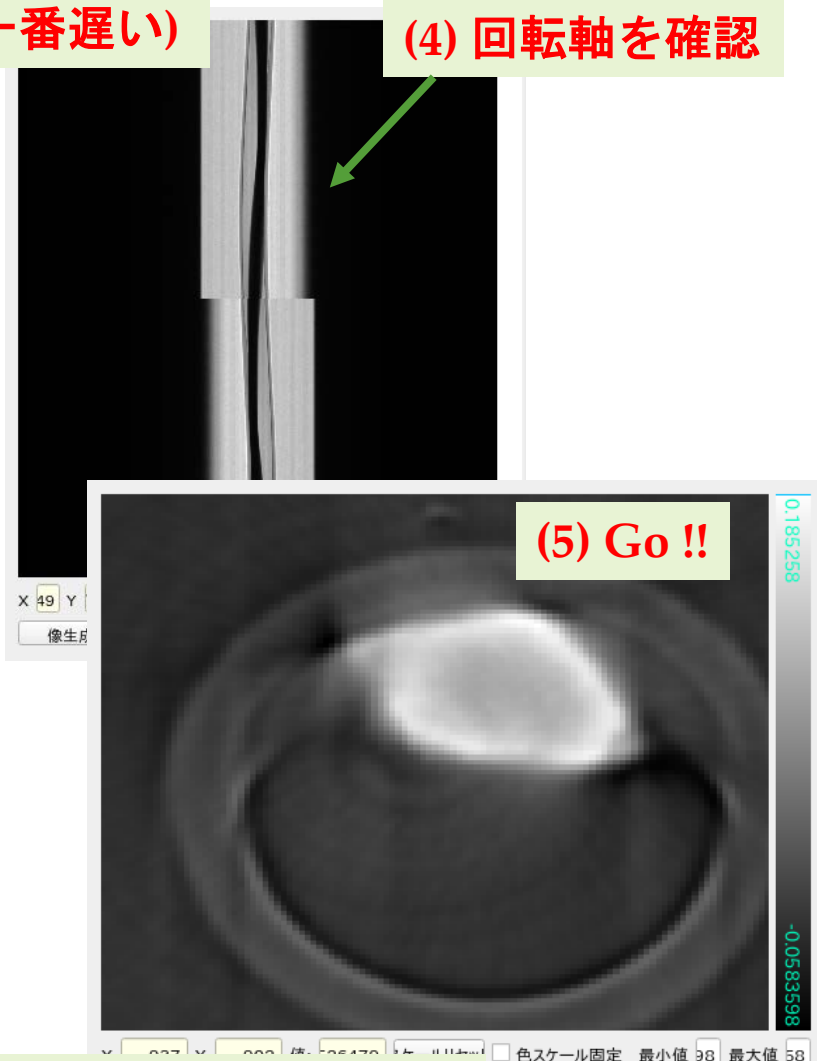
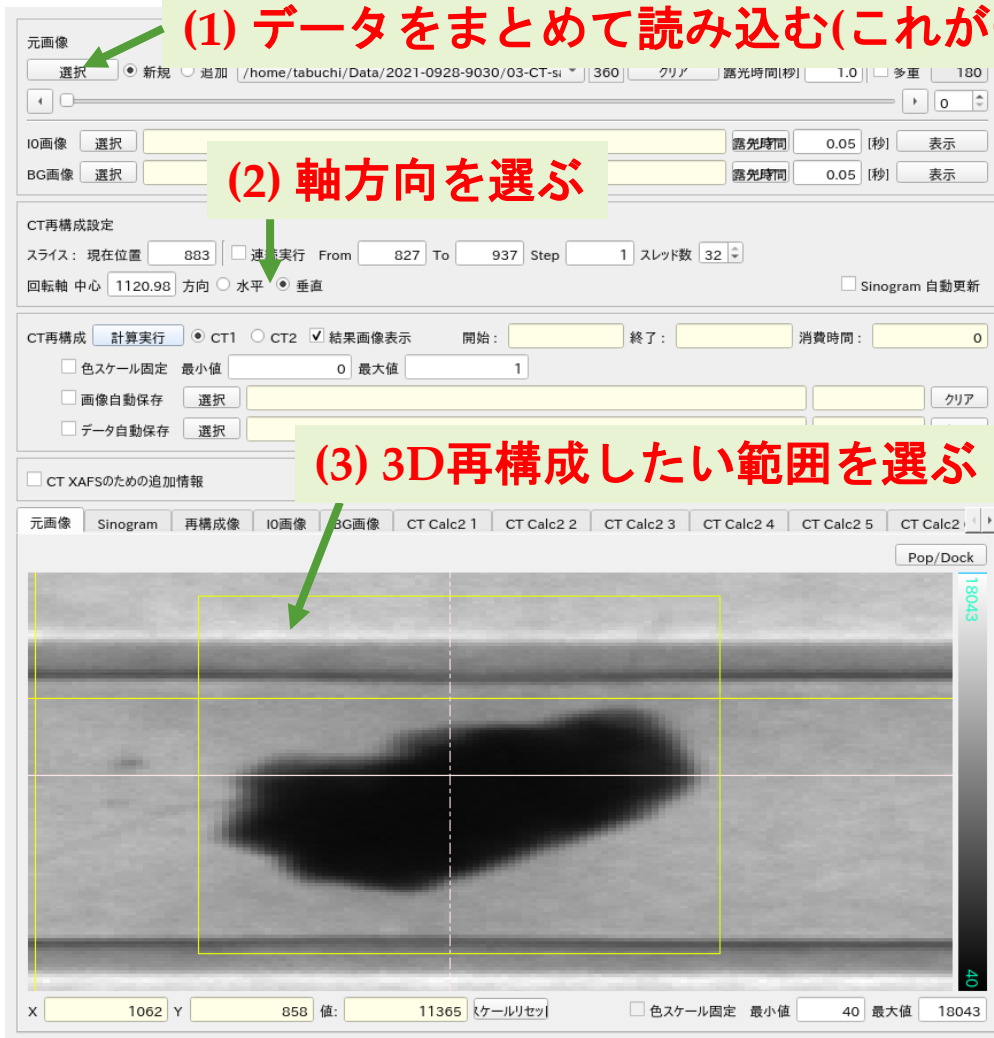
(3) 3D再構成したい範囲を選ぶ

(4) 回転軸を確認

(5) Go !!

(6) この1セット(3D)の解析なら10秒程度以下

(7) エネルギー違いの解析はバッチ処理で対応 (ex 200点 2~3時間)

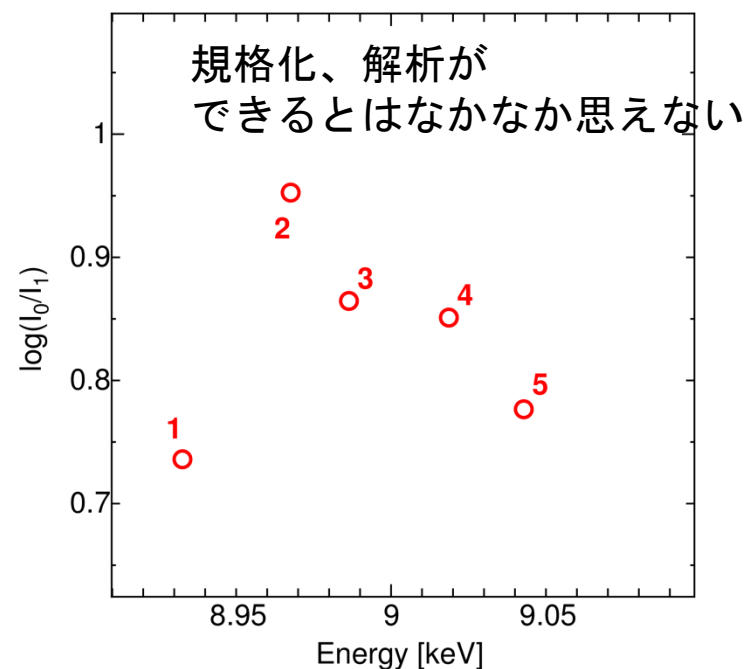
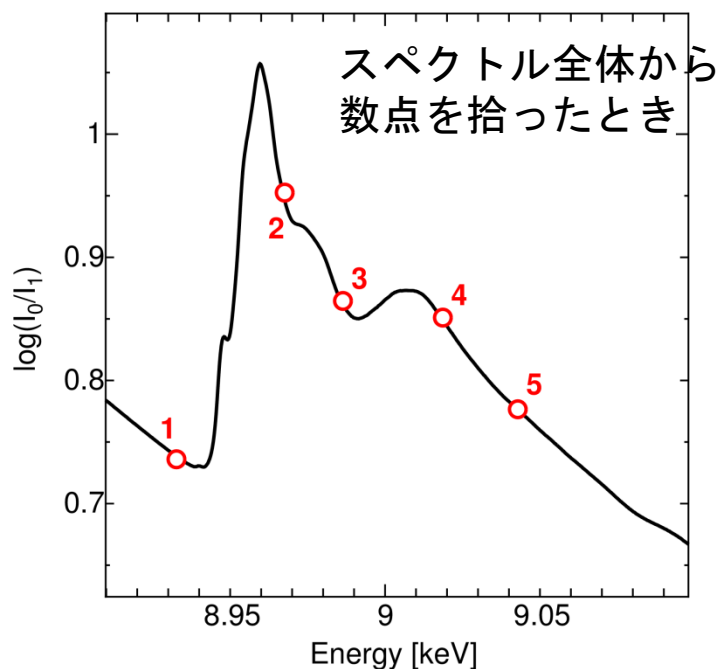


MLCF 法 (計測時間の短縮)

LCF法 : スペクトルを標準スペクトルの線形和に分解して各成分の寄与を評価する方法
XANESスペクトルの解析によく用いられる。

時間短縮 : 計測点数を減らせないか ?

難点 : 計測点数を減らすと規格化できなくなる。



MLCF 法

- バックグラウンドの形状やエッジジャンプも
フィッティングパラメータにしてしまえばよい

LCF

$$S = \sum_i \{Y_i - [\alpha_1 F_1(E_i) + \alpha_2 F_2(E_i) + \dots - \alpha_M F_M(E_i)]\}^2$$

未知試料計測値 (規格化済み) 規格化済 標準スペクトル

MLCF

$$S = \sum_i \left\{ \frac{Y_i - (AE_i + B)}{\Delta\mu t} - [\alpha_1 F_1(E_i) + \alpha_2 F_2(E_i) + \dots - \alpha_M F_M(E_i)] \right\}^2$$

未知試料計測値 (非規格化) バックグラウンド A, B, Δμt, α₁, α₂, ... α_M フィッティングパラメータ
Δμt エッジジャンプ 規格化済 標準スペクトル

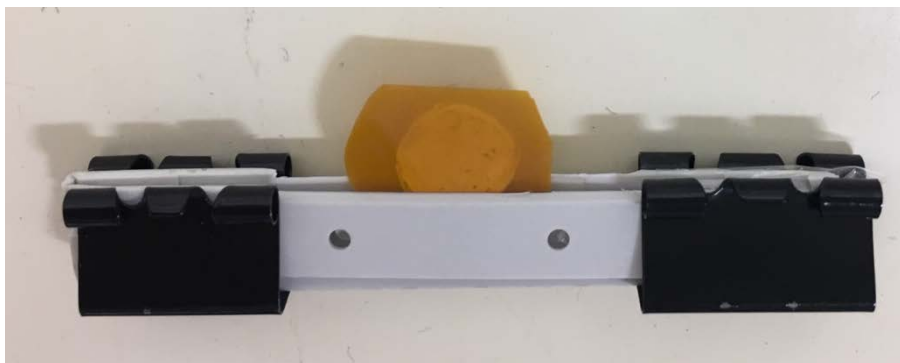
$$(\Delta\mu t)^2 S = \sum_i \{Y_i - AE_i - B - (\Delta\mu t)\alpha_1 F_1(E_i) - (\Delta\mu t)\alpha_2 F_2(E_i) - \dots - (\Delta\mu t)\alpha_M F_M(E_i)\}^2$$

$$S' = \sum_i \{Y_i - AE_i - B - \alpha'_1 F_1(E_i) - \alpha'_2 F_2(E_i) - \dots - \alpha'_M F_M(E_i)\}^2$$

$$S' = (\Delta\mu t)^2 S, \alpha'_j = (\Delta\mu t)\alpha_j, \Sigma\alpha_j = 1 \text{ なので } \Sigma\alpha'_j = \Delta\mu t$$

完全に線形の最小二乗問題として解ける

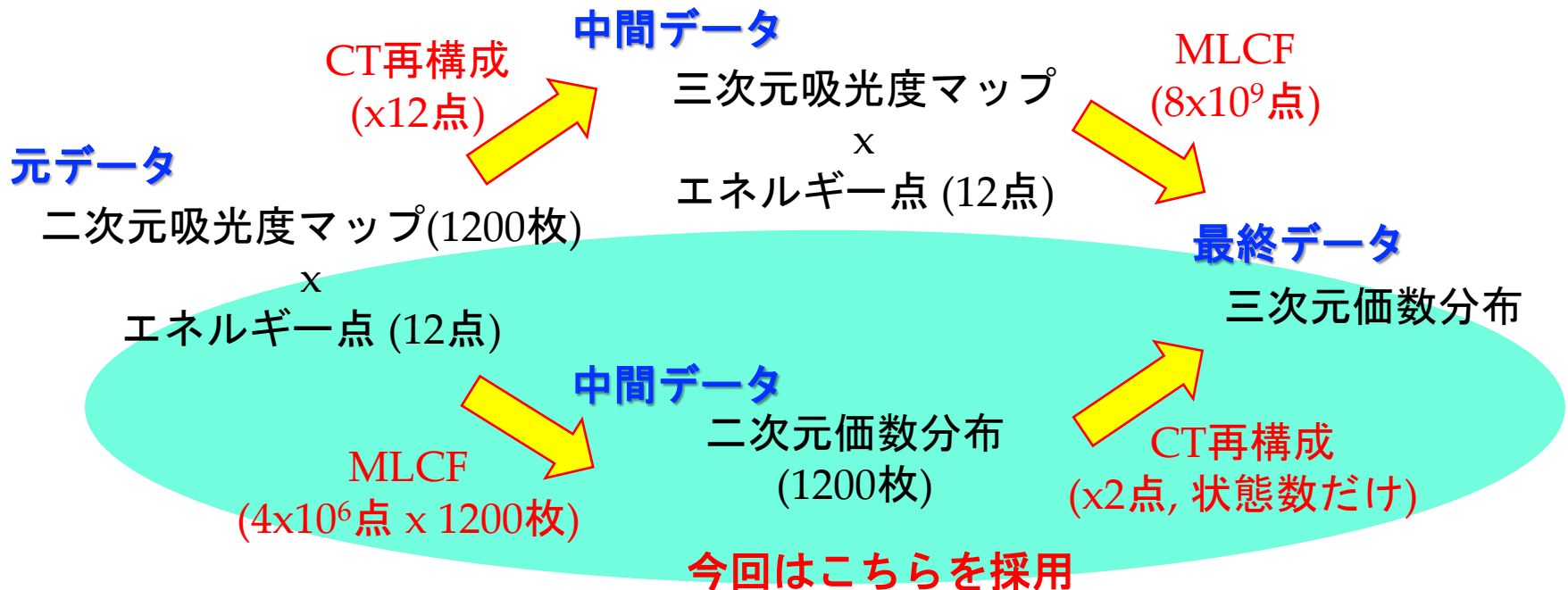
CT-MLCFの検証(BL8S2)



- BN希釈 CuO, Cu₂O混合粉末 (重量比1:1)
ペレット(直径7mm)
- 均一混合なら $\Delta\mu t \sim 1$ 、吸収端直後の吸光度2程度
- 意図的にあまり混合せず
CuO, Cu₂O 紛体の塊を残すようにした。

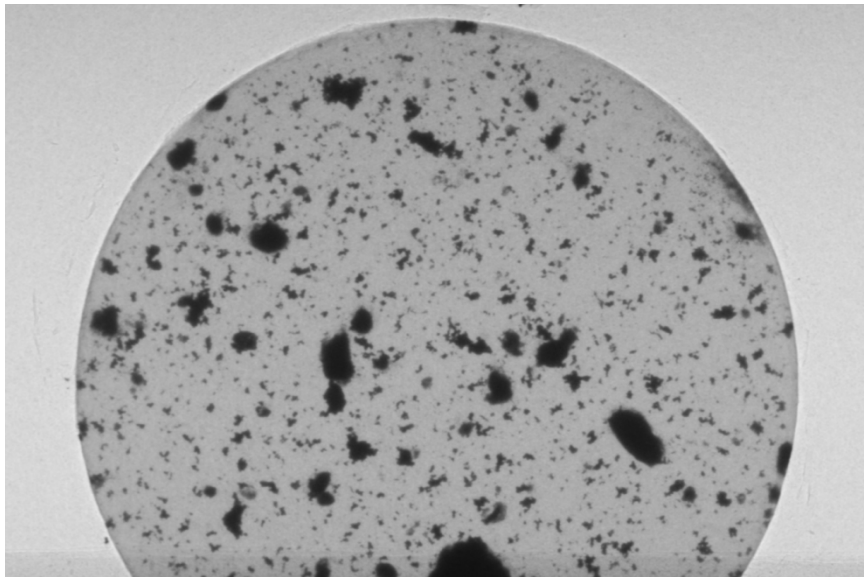
CT-MLCFの検証(BL8S2)

- BL8S2 の分光光には場所に依存したエネルギー分布がある。
- 中心のエネルギーを
8960, 8980, 8990, 9000, 9010, 9020, 9030, 9040, 9060, 9080, 9100, 9120 eV
として、各エネルギーで CT 測定
- 180度の範囲を 0.15度で刻み 1200枚撮影(各25msec露光)
- 1エネルギー点の CT 測定は 5分程度。合計で $5 \times 12 = 60$ 分程の測定

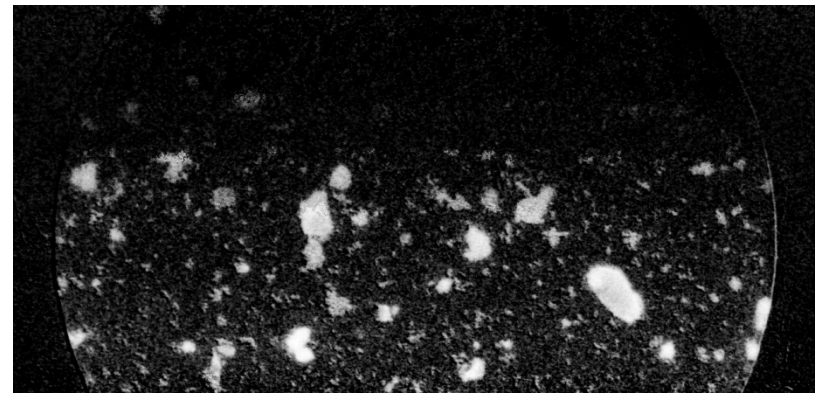


MLCF による価数分布 - 2D

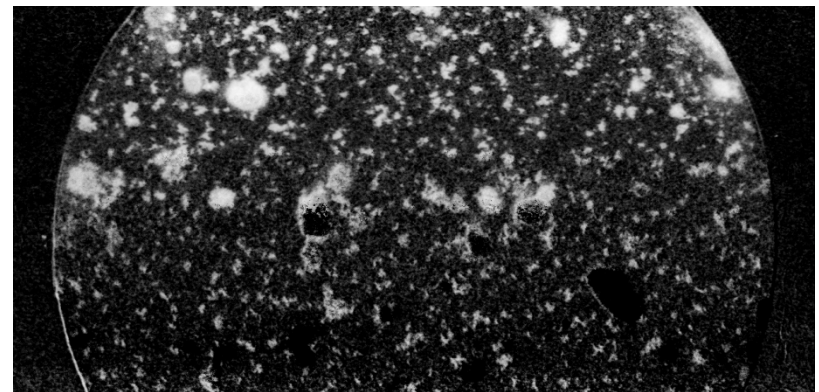
CT用に測定したデータセットの内
0度のデータセットの解析結果



透過光強度マップ

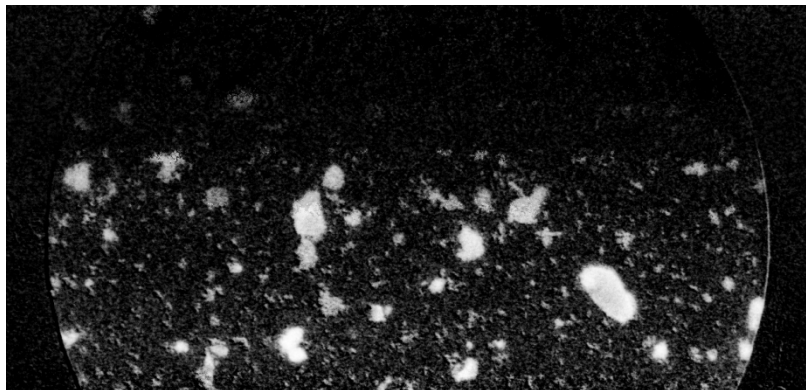


1価Cu分布マップ

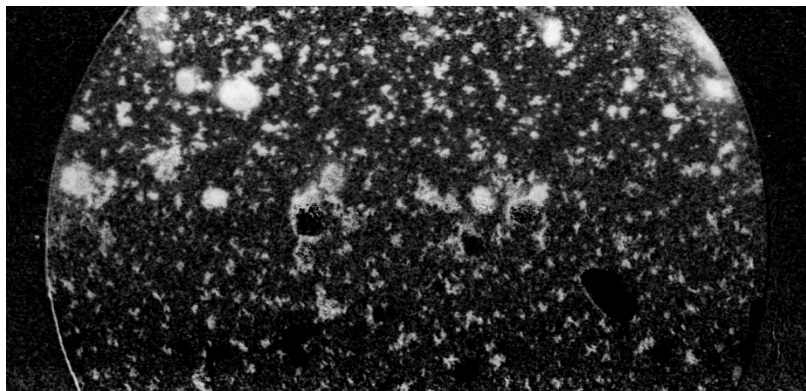
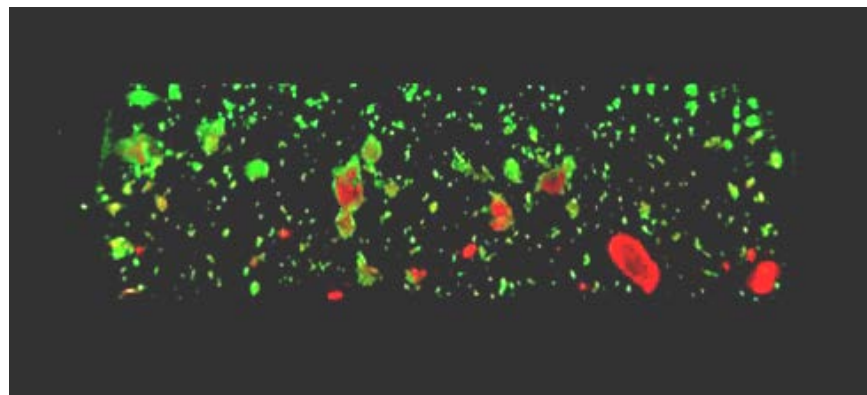


2価Cu分布マップ

CT再構成 - 3次元価数分布



1価Cu分布マップ



2価Cu分布マップ

