



単色 X 線による透過 2 次元イメージング測定

田淵雅夫、岡田育夫
名古屋大学

キーワード：X 線イメージング、分光測定、XAFS

1. 背景と研究目的

あいち SR の BL8S2 は主にイメージング測定に使用されるビームラインであるが、単色 X 線でのイメージングを可能にするため 2 結晶分光器を備えており、潜在的には XAFS 等の分光測定への応用が期待できる。分光測定への応用を考えたとき、問題点が二つ考えられる。一つは 8S2 は大きく広がった光を使うためのビームラインであるため、分光器前に平行化ミラーを持たないことである。このため、分光器に入射する光は場所によって角度が異なり、得られる分光光にはエネルギー分布が生じる。試料位置で得られる光のエネルギー分布は 20 eV を越える。これは 0.1 eV 程度のエネルギー分解能を期待する XAFS 測定にとっては致命的に大きい。もう一つの問題点は、透過型の 2 次元検出器が無いいため、試料に入射する光の強度を直接計測する手段が無いことである。実際には試料無しの際の計測結果を入射光強度代わりに使うことになるが、時間に変動があると正しい規格化が行えなくなる。

今回の実験では、これら 2 点の問題点がどの程度深刻なのかを確認し、今後の 2 次元分光測定への応用可能性を探ることを目的とした。

2. 実験内容

あいち SR の BL11S2 でエネルギー較正用に使用される銅箔、同じ銅箔に BN を混合して濃度を調整して作成した直径 7 mm の CuO ペレットを重ねたもの(試料 A)を準備し、それぞれ 8900 eV~9120 eV(光の中心のエネルギー)まで、1 eV 刻みでエネルギーを変えて 221 枚の透過像を撮影した。撮影には視野 13x13 mm、ピクセルサイズ 6.5 μm の X 線 CMOS カメラを使用した。銅箔はエネルギー較正に使用した。

3. 結果および考察

上述の様な撮影を行うと、2 次元の画像の各点に対応して、221 点の違うエネルギーで測定した透過強度が得られるため、各点の XANES スペクトルが得られる。図 1 に、試料 A を 8900 eV で撮影した像を示す。この図の赤色(銅箔)の領域の 3 つの点で得られた XANES スペクトルを図 2 に示す。図 2 には比較のため BL11S2 で通常の方法で測定された Cu 箔の XANES スペクトルを併せて示す。

図 2 の赤、青、ピンクのスペクトルは、それぞれ指定した点を中心に 1 x 1、21 x 21、201 x 201 ピクセルで範囲のスペクトルを平均したものになっている。各スペクトルの横軸がずれているのは、それぞれのスペクトルが、図 1 の違う場所で得られたスペクトルであるため、BL8S2 の分光光のエネルギーが場所によって違うことに起因している。

スペクトルの質を見比べると、1x1 ピクセルのスペクトル(赤)はノイズが大きい、1 エネルギー点辺りの計測時間が 100 ms であること、100 mm x 20 mm 程度に広がった光のうち 6.5 μm 角の領域に入るのは全フラックスの 1×10^{-7} のオーダー(おそら

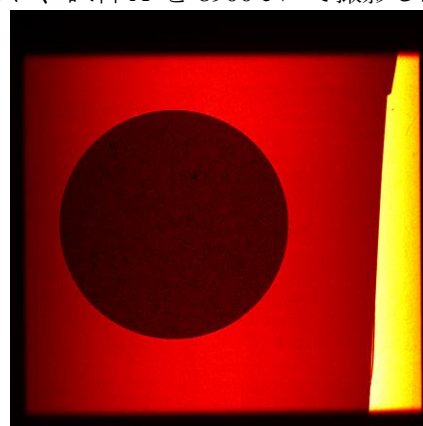


図 1 CuO ペレットと銅箔を重ねたものを 8900eV で撮影した透過像。中心の黒い円が CuO ペレットで、全体にある赤色は銅箔。右端の明るい部分には試料がなく光が抜けている。

く 1×10^4 cps 以下) であることを考えると、十分なクオリティーだとも言える。

21 x 21 ピクセルを平均(積分)したスペクトル(青)は、まだ多少ノイズはあるもののそのクオリティーは格段に改善する。ここで重要なのは、エネルギー分解能で、金属 Cu の K 吸収端立ち上がりに見られるキंक状の構造が、BL11S2 で測定したスペクトルと変わらない分解能で観察できている。従って、130 μm 角程度に視野を絞ればその中でエネルギー分解能は分光器前の平行化ミラーを持つビームラインと変わらないことになる。

最後に 201 x 201 ピクセルを平均(積分)したスペクトル(ピンク)は、ノイズで見ると BL11S2 でのスペクトルと大差ないが、さすがに分解能が下がり、吸収端のキंकが不明瞭になっている。

この様に、BL8S2 では、ミクロンオーダーの領域を選んでその場所のスペクトルを得ることができ、その際のエネルギー分解能は XAFS 専門のビームラインと変わらないことが分かった。そこで、1 x 1 ピクセルの各領域について得られた XANES スペクトルを解析することで、各位置の金属 Cu と CuO の存在量を算出した。図 3 にその結果を示す。(a) は、Cu の存在量分布を、(b) は、CuO の存在量分布を示す。(a) の図では銅箔がある場所が、(b) の図では CuO のタブレットが置かれた場所がくっきりと示されている。このことから、BL8S2 を使用することで、化学種を区別したマップを 6.5 μm の分解能で描けることが分かる。

この結果を得るのに必要な計測時間は高々数分であることから、同種の計測を行うことで、Li イオン電池中の遷移金属の状態分布を時間を追って追跡する実験や、BL8S2 で可能な X 線 CT 測定の配置でも同じ計測を行い解析することで、3次元の状態分布を解析することも可能になると期待される。

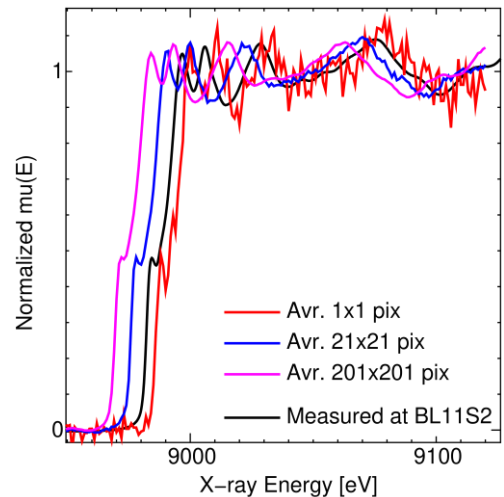


図 2 二次元像上の 3 つの点に対応する XAFS(XANES)スペクトル。黒線は BL11S2 で測定した Cu 箔のスペクトル。赤、青、ピンクの線は二次元像上で積分を行う面積が異なっている。

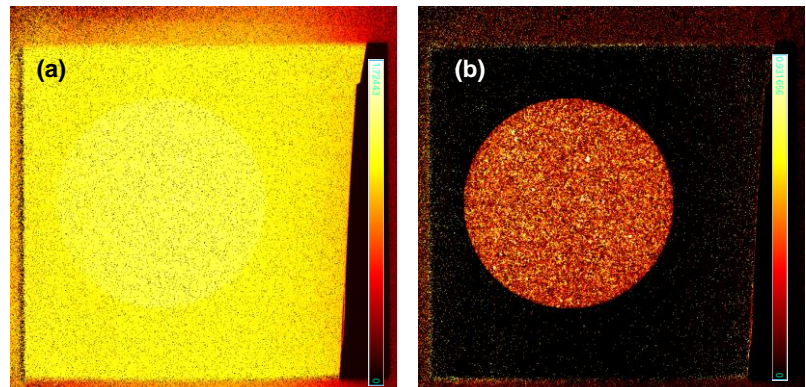


図 3 二次元の各点で得られる XANES スペクトルを解析し、それぞれの場所に存在する Cu の量(a)、CuO の量(b)をカラーマップで示した。