



2021 年度 XAFS 夏の学校測定実習①

小川智史¹, 塚田千恵²

1 名古屋大学大学院工学研究科, 2 あいちシンクロトロン光センター

キーワード : X 線吸収微細構造法 (XAFS)

1. 背景と研究目的

X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) とは物質の X 線吸収スペクトルに現れる振動構造である。この振動構造は元素固有の吸収端近傍に現れ、X 線吸収元素の化学状態と構造情報を同時に与えることから、XAFS は非常に強力な材料分析手法として広範に利用されている。日本 XAFS 研究会では XAFS の普及拡大を目的として、主に学生や若手研究者を対象とした夏の学校を開催してきた。本年度は XAFS 関連講義や解析実習に加えて放射光施設での XAFS 測定実習を予定していたが、COVID-19 の蔓延により、現地での実習を中止し、XAFS 測定の様子をオンライン配信する試みを行った。本稿ではあいちシンクロトロン光センターの XAFS ビームライン BL5S1 における XAFS 測定のオンライン配信時に得た実験結果に関して報告する。

2. 実験内容

XAFS 測定実習はあいちシンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS ビームライン BL5S1 にて行った。実習用試料としては CuO を用いた。CuO 粉末を BN 粉末と混合したのちにペレット成型し、透過法または部分蛍光収量法を用いて XAFS 測定を実施した。測定実習では 3 種類の試料の測定を行った。1 つは CuO 粉末を BN 粉末に対して 7% の濃度となるように調整し、20 分以上よく混合した試料であり、適正な濃度および手順で準備した試料と位置付けている。残る 2 つは適正な試料に対して CuO 濃度を薄くした試料 (0.1%) と濃度は変わらないが混合時間が短い試料 (10 秒以下) である。本実習では試料準備の違いがスペクトルに及ぼす影響に着目して実験を行った。

3. 結果および考察

はじめに混合時間の違いによるペレット試料内での不均一性について述べる。Fig. 1 にペレット試料の X 線吸収イメージを示す。9085 eV の X 線を直径 7 mm のペレット試料に照射し、X 線に対する試料位置を変えながら試料下流側のイオンチャンバーの信号強度を計測することで X 線吸収イメージを得

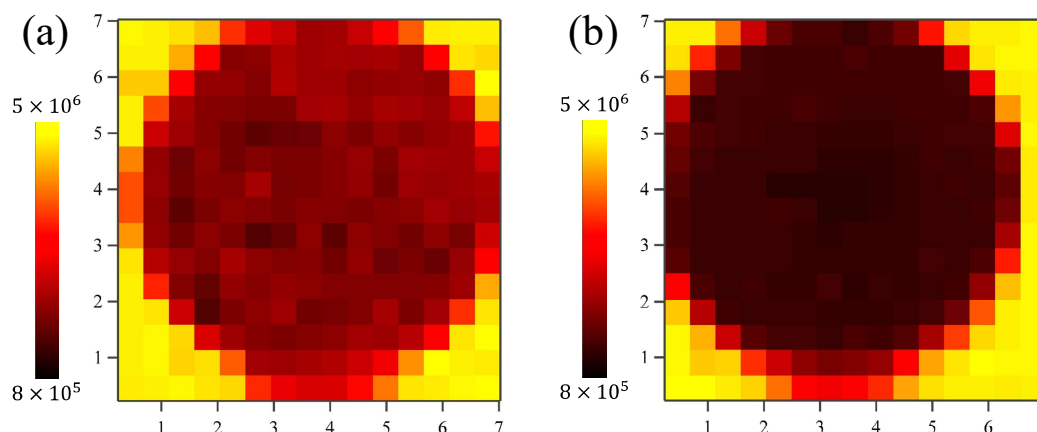


Fig. 1 X-ray absorption images of CuO pellet (7 mm^φ). CuO pellets were diluted with BN powder and grounded for (a) less than 10 seconds and (b) 20 minutes. X-ray energy was 9085 eV which locates at post-edge energy region.

た。これらの像は試料内部の CuO の濃度分布に対応する。BN 粉末との混合時間が短い試料では像に濃淡が見られる一方、20 分間よく混合した試料では試料内部の CuO 濃度が均一になっていることがよくわかる。

次に、試料内部の不均一性がスペクトルに与える影響について述べる。Fig. 2 は透過法で測定した CuO の Cu K-edge XAFS スペクトルである。吸収端前後の吸収強度の差をエッジジャンプといい、エッジジャンプは光路中の対象元素（今回の場合は Cu）の濃度に関する情報を与える。濃度、混合時間ともに適正と考えられる試料に関してはエッジジャンプが 1 に近く、理想的な XAFS スペクトルとなっていることが分かる。一方で、混合時間が短い試料に関しては、CuO 濃度は同じにもかかわらず、エッジジャンプが非常に小さい。これは試料内部の不均一性がもたらす顕著な影響であり、試料内の CuO 濃度が場所によってまばらなため、エッジジャンプが測定位置に依存するためである。不均一性による影響はスペクトルの形状にも現れる。Fig. 3 にエッジジャンプの高さで規格化した、すなわち試料濃度によるスペクトルの違いを排した XAFS スペクトルを示す。混合時間が短い試料では非常に細かな振動構造が見て取れるが、これが試料由来のものではないことは混合時間の長い試料との比較から明らかである。試料内部での CuO 濃度の不均一性のスケールが X 線のビームサイズと同程度であれば、ビーム位置の微小な揺らぎによる振動がスペクトルに現れるため、Fig. 3 のような細かな振動構造が現れる。

最後に試料濃度によるスペクトルへの影響について述べる。Fig. 2 における CuO 濃度の薄い試料のエッジジャンプは濃い試料のそれに対して極端に小さいが、これは前述の通り試料濃度の違いを反映しているためである。これをエッジジャンプで規格化すると、Fig. 3 に示す通り S/N 比の悪いスペクトルとなっていることが分かる。吸収端近傍の非常に鋭いピーク構造（慣例的にホワイトラインと呼ばれる）の比較には十分な場合もあるが、吸収端から離れたエネルギー位置での微細な振動構造を抽出する場合にはこの S/N 比では不十分なことが多い。このような希薄な試料に対して有用な測定手法が蛍光収量法である。蛍光収量法は対象元素が X 線を吸収することによって生ずる蛍光 X 線を計測することで XAFS スペクトルを得る手法である。数え落としや自己吸収などに対して注意が必要だが、透過法と比較して検出感度が高いため希薄な試料にも適用することができ、さらに透過法では測定することができない厚い試料にも適用可能である。CuO 濃度が薄い試料からの Cu $K\alpha_1$ X 線のみ計測する部分蛍光収量法 (PFY) で得た XAFS スペクトルは透過法で得た適正な試料のスペクトルとほぼ同等の S/N 比に達している。

4. 参考文献

1. 日本 XAFS 研究会 編, 『XAFS の基礎と応用』, 講談社 (2019), p.146.

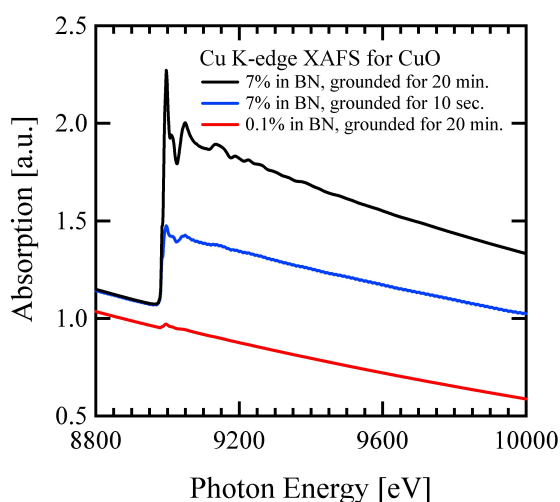


Fig. 2 Cu K-edge XAFS spectra for CuO pellets obtained by transmission mode.

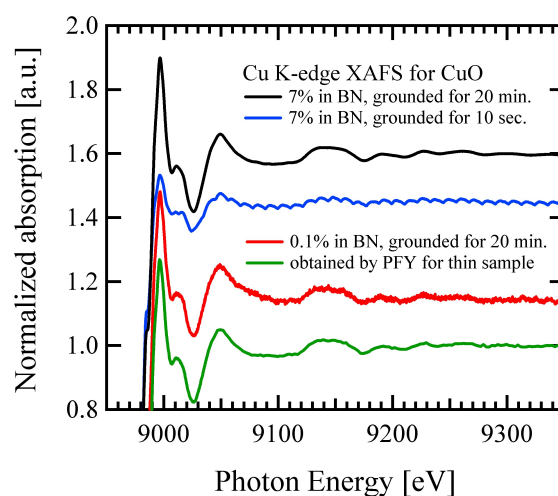


Fig. 3 Normalized Cu K-edge XAFS spectra for CuO pellets obtained by transmission or partial fluorescence X-ray yield (PFY) mode.