## 🏠 2D 法等の高度な手法を含めた XAFS 法の理解を深めるための測定

**岩井由宇賀、鈴木啓斗、鈴木凌輔、原碧生、田渕雅夫** 名古屋大学

AichiSR

キーワード: XAFS 測定の基礎、2D XAFS 測定

## 1. 背景

我々は XAFS 法を応用した研究のみならず、XAFS 測定そのものを研究対象として、測定法や測定原 理をより深く理解することや、測定法自体の発展を目指した研究を行っている。この様な目的のもと前 期には、一般に「表面敏感である」と言われる転換電子収量法による測定で、実際に試料内部をどの程 度の深さまで観察しているのかを明らかにする実験等を行いその内容を報告した。これは測定法をより 深く理解する研究の一例でもある。今期は、計測法の発展を目指して蛍光法で 2D XAFS 測定を行う可 能性について検討を行ったのでその結果を報告する。

近年 XAFS 測定は様々な面で高度化が進められており、ミリ秒に近い時間スケールでの Quick-XAFS 測定、ナノ秒の時間スケールでの DXAFS 測定、サブ µm の空間分解能を持った 2D-XAFS 測定、回折 測定やラマン測定と組み合わせたその場測定の実現など様々な報告がある。放射光利用研究において、 この様な計測の高度化、先端化はある程度は光源の性能に依存するもので、あいち SR での実験技術が これらすべてに追随できるものではないが、成熟した技術を取り込んで高度化を進めることは常に検討 されるべきである。あいち SR BL11S2 での 2D-XAFS 測定については 2019 年度から整備を始めて 2022 年度には条件付きではあるものの一般利用の受け入れが可能になった。ここで実現された 2D 測 定は、X 線カメラを用いた透過法の測定であった。これに対して蛍光法による 2D XAFS 測定はあいち SR に限らずほぼ報告例がない。その理由は、X 線の結像光学系を構築することが難しいためである。 透過法であれば放射光の平行性を利用して直接投影すれば結像光学系なしに 2D 測定が可能であるが、 全天に放射される蛍光 X 線をとらえる測定は何らかの結像光学系が無ければ空間分解能を持つことは できない。そこで本研究では、キャピラリプレートと呼ばれるミクロンスケールの穴が無数に空いたプ レートを試料とカメラの間に配置してソーラスリットとして用いることで蛍光 X線での 2D-XAFS 測定 の可能性を探ったのでその結果について報告する。

## 2. 実験内容

試料を水平に置きにし、キャピラリプレートを撮 像素子の前に取り付けた X 線カメラを試料に対抗す る形で設置できるように、撮像系を作製した(図 1)。 撮像系全体は、BL11S2 に備え付けの 4 軸試料ステー ジ上に置き、4 軸ステージのスイベルを( $\omega$  軸)を利用 して全体を傾け、試料に対して視射角数度で X 線を 入射した。入射 X 線は通常集光のままとし試料位置 で約 0.5mm $\phi$ の状態で利用した。視射角を 5 度にし た場合、試料面上の約 0.5mm x 5mm 程度の範囲を照 らすことになる。X 線カメラにはピクセルサイズ 6.5 $\mu$ mの浜松ホトニクス製のX-ray sCMOS(C12849)を



図1. 作製した撮像系の模式図 試料に対抗する形でカメラを置き、間にキャピラリプレ ートを配置することで蛍光X線像を得る。

使用した。撮像素子の前には 10µm 径の穴を持つ厚さ 10mm のキャピラリプレートを配置した。この光 学系ではキャピラリプレートの穴径と厚さに加えて、キャピラリ前後の試料と撮像デバイスまでの距離 で分解能が決まるがこれらはそれぞれおおよそ 10mm とした。この条件では幾何学的に決まる分解能は 最も良い場合で 20µm 程度になる。

蛍光 2D 像が得られることを確認するための模擬試料として銅グリッド G300HH および G400HH(各 83µm および 57µm 周期, GILDER GRIDS 製)を使用した。Cu 吸収端近傍を細かく測定する条件で XAFS 測定を行い XAFS 測定の各ステップで X 線像を撮影した。

## 3. 結果

図 2(a)は、吸収端より十分大きなエネルギー9200eV で励起して撮影した蛍光 X 線像である。画像の 下部にぼんやり光っている部分が見られるがこれは銅メッシュの縁を成すリングの部分の蛍光で、そこ から中央にかけての範囲をよく見るとうっすらとメッシュ状の発光パタンが見られる。この様な像を XAFS 測定の各エネルギー点で撮影しているので、像の各点において蛍光 XAFS スペクトルを得ること ができる。得られたスペクトルに対して Cu の標準スペクトルのフィッティングを行い、各点での一致 度の高さを明るさに直して作った像を図 2(b)に示す。図 2(b)では、図 2(a)に比べて明瞭に銅メッシュの 形状が確認できる。今回の試料は金属 Cu だけでできているものなので、その形状の像を得るには図 2(a) の様に、単一の励起エネルギーでの蛍光像を得るだけでも十分である。しかし、今回の検証では各点の 蛍光 XAFS スペクトルを解析することで Cu が存在する部分を明確に示すことができた。これは、空間 分解能を持って Cu の状態を解析できるような 2D-XAFS 測定ができている可能性を示しており、今後酸 化状態などが異なる試料を対象に、XAFS スペクトルを元にした 2D の状態判別ができることの確認等 を進めたい。



図 2. 試料を 9200eV で励起して撮影した蛍光像(a)。励起 エネルギーを変えて撮影した一連の蛍光像から画像中各 点の XAFS スペクトルを得、得られたスペクトルと Cu標 準試料のスペクトルの一致度で明るさを決めて描画した 像(b)。(a) ではぼんやりとしかわからない Cu の位置やグ リッドの形状が(b)でははっきりと確認できる。