



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、田淵雅夫

名古屋大学

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。このような目的のもと、これまでに、1) 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の実施と結果の報告、2) 蛍光法で 2D XAFS 測定を行う可能性についての検討を行った結果の報告を行ってきた。今期の報告では、2D XAFS 測定を行ったときに得られる大量のデータをどの様に扱うべきかについての検討結果を報告する。

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、このような計測の高度化、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従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。この様に 2D-XAFS 測定の実現は XAFS 分野全体で進んでいる高度化の流れの中で進められているが、得られるデータの扱いにはまだ問題が残っている。

問題の 1 つは、得られるデータが膨大になることだというのは容易に理解できる。例えば現在 BL11S2 で得られるデータは $2048 \times 2048 \approx 400$ 万点のピクセルで構成されていて、一回の測定で最大 400 万本の XAFS スペクトルが得られる。この膨大な情報の中から、いかにして人間にとって有益な情報を抽出するかはそれだけでも一つの課題になる。これに加えて、次のようなスペクトルの質に関する問題が発生するために、データ解析はさらに難しくなる。通常の XAFS 測定であれば、なるべく質の良いスペクトルを得るために、実験条件の最適化のみならず、試料の濃度と厚さも最適となるよう可能な限り調整が行われる。しかし、2D-XAFS 測定を行うのは、場所によって状態が異なる試料の、その場所ごとの XAFS スペクトルを得るためなので、試料の状態を最適に整えることは本質的にできない。従って、得られた膨大な数のスペクトルが解析に値する有意なスペクトルなのか、解析に適さないスペクトルがあるとすればそれはどれか、等を適切に判断する必要があるが、この判断を個々のスペクトルに対して人間が行うのは不可能なことは明らかで、機械的に適切に判断する手法を開発する必要がある。

このような問題に取り組むため、部分的に酸化した銅箔を模擬試料として 2D-XAFS 測定を行い、得られたデータの適切な取り扱い方法や、データの質の判断方法に関する検討を行った。

2. 実験内容

試料として、純銅箔上に、水を含んだ濾紙片を置き、湿度を保つように密閉容器中に 2 週間保存することで、部分的に楕円状の酸化(緑青様の酸化)領域ができた銅箔を準備した。水玉状の領域の周囲には一酸化銅を予想させる黒く酸化した領域も観察された。この様な試料に対して透過の 2D-XAFS 測定を行った。結果として得られた一連の像(XAFS スペクトルを構成するための各エネルギー点での像)の一枚を図 1 に示した。図 1 に見られるように、X 線の透過強度は一様ではない。また、場所によって状態の違う領域が入り組んで存在していて、場所によってさまざまな質のスペクトルが混在しているということが

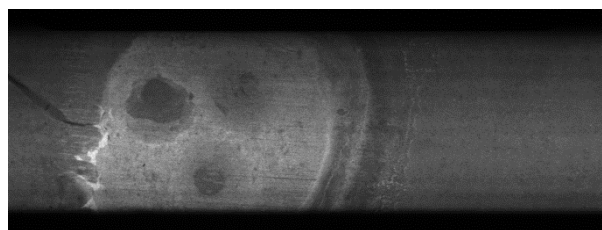


図 1. 準備した試料の透過 X 線像。全体に銅箔が存在する。左半分に見られる像の 1/2~1/3 の領域を占める白っぽい部分が緑青状の酸化物が発生した部分。酸化物の大きな塊がはげ落ちた後なので厚みが減って白く(X 線が透過しやすく)見えていると思われる。白っぽい領域の内部の斑点や周辺の帯状の領域には、目視では状態が違う酸化物が観察されていた。

よそされた。

3. 結果

図 2 は、膜厚にムラがあった場合の Cu の XANES スペクトルをシミュレーションした結果である。右上の数字が 1.0 のスペクトルは完全に均質な試料のスペクトルで、0.7, 0.4 等の数字のスペクトルは銅が観察領域内のその割合の面積の中に押し込められる形で分布している時のスペクトルを示している。図から分かるようにムラが大きいと(数字が小さくなると)ホワイトラインの高さや、ポストエッジの振動の振幅が小さくなり、プリエッジのキンク状の構造が高 μt 側にずれていくなど、正しいスペクトルではなくなっていく。

このような変化を検出する目的で、図 1 の画像の各点で得られる XANES スペクトルそれぞれについて、特徴量として規格化したホワイトラインの高さ $\mu_t t / \Delta \mu t$ とホワイトラインのピーク位置 E_p をとり、その相関を調べた。結果を図 3 に示す。

ホワイトラインの高さとピーク位置は、Cu, Cu₂O, CuO 等、各物質に対してきまった関係があるが、図 3 にはそれを青(Cu)、赤(Cu₂O)、緑(CuO)の点としてプロットした。これらの状態が混合した試料の XANES スペクトルは、その混合比に応じた線形和になることが知られており、この様な「正しい」スペクトルは、図 3 では、3 点を結んだ 3 角形の領域内に分布するはずだと考えた。実際の測定結果では、点の大半は 3 角形の領域外に分布していた。これは「正しくない」スペクトルが大半を占めることを示していると考えた。

このことを確認するために、最も極端に変化しているはずの図 3 の灰色の領域、紫色の領域に属するスペクトルを集めて平均した。結果、紫の領域の平均は Cu のスペクトルとほぼ一致し、灰色の領域のスペクトルはほぼ Cu₂O のスペクトルとして説明がつき、顕著な歪は見られなかった。この理由として、測定の際の一つの画像内にエネルギー分布があり、その場所による変動が予想より大きかったことが考えられる。

今後はこの点を確認しつつ、もし本当にエネルギー分布があればその対応等も併せて検討し抵抗と考えている。

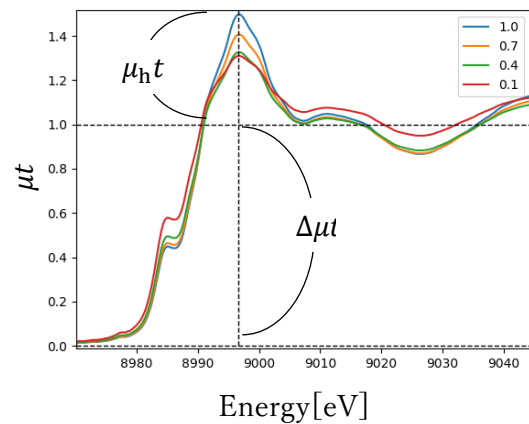


図 2. 膜厚にムラがある場合の Cu の XANES スペクトルのシミュレーション結果。ムラがあると、1) ホワイトラインの強度が下がる、2) 高エネルギー側の振動の振幅が減少する、3) プリエッジの構造が高 μt 側にずれる、などの影響が見られ正しいスペクトルではなくなっていることが分かる。

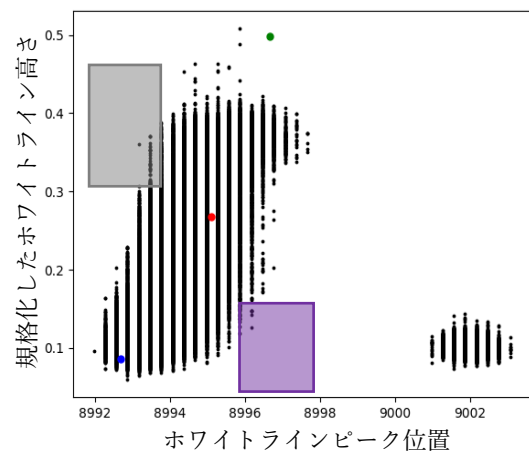


図 3. 2D-XAFS 測定から得られた各点のスペクトルから得た規格化したホワイトラインの高さと、位置の相関。広く分布していることが分かる。