

# 2D-XAFS 測定でのスペクトル歪の検出

Lin Yunli, 鈴木凌輔, 久能俊介, 箱木響, 重松航太, 安藤大生, 西村蒼生, 田渕雅夫

名古屋大学

## キーワード: XAFS 測定の基礎、2D XAFS 測定、データ解析

#### 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おり、その一環として、あい ち SR BL11S2 に整備されたプレーンミラーと X 線カメラを用いた 2D-XAFS 測定を適切に行う条件 や、そのデータ解析についても研究を行っている。2D-XAFS 測定の実現は XAFS 分野全体の高度化の 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。

2D 測定の対象は必ず「不均質」であるが(均質なら 2D 測定する意味がない)、「不均質」な試料の XAFS 測定を行うと程度の差はあれスペクトルが歪むことが懸念される。一方で、2D-XAFS 測定で得られる 数万から数百万のスペクトルの一つ一つを人間が検討し歪の有無を確認することは不可能である。そこ で 2D XAFS 測定を行ったときに得られる大量のデーターつ一つが解析に適したデータかどうかを判断 する方法の開発が必要になる。そこでの障害の一つとして、2D XAFS 測定では面内の測定エネルギー が必ずしも一致しておらず、場所によって XAFS スペクトルがシフトしている可能性を考慮する必要が ある。

## 2. 実験内容

試料として、銅箔と BN 希釈の Cu<sub>2</sub>O、CuO ペレットを準備しこれを重ねたものを測定した。理想的 には個々の試料は Cu 0 価、1 価、2 価のスペクトルを示し、相互に重なった領域ではその線形和のスペ クトルが得られるべきである。しかし実際には BN 希釈ペレット試料のスペクトルは 2D 測定した 10 μ m レベルの各点で見ると、必ずその分布ムラの為にひずみが発生する。2D-XAFS 測定はあいち SR BL11S2 にて、非集光(平面)の M1 ミラーと、X 線カメラを用いて行った。

### 3. 結果

ここでは、2D-XAFS 測定で得られた 2 次元の各点でのスペクトル が、スペクトルに対して設定した「特徴量」空間の中でどの様に分 布するかを観察し、その分布の仕方からスペクトルが属するグルー プやスペクトルの歪具合を判断する方法を検討した。まず図 1 に示 すように、測定されたスペクトルについて、吸収端後の振動のピー ク位置、谷の位置を決めた(赤点)。この最初の赤点と 2 番目の赤点の 吸光度( $\mu$ t)の差を $M_A$ 、エネルギーの差を $\Delta E_{12}$ と定義し、特徴量に採 用した。 $\Delta E_{12}$ はその点にある物質の種類(a: Cu、b: Cu<sub>2</sub>O、c: CuO)に 強く相関すると期待され、 $M_A$ はそこにある物質の総量に強く相関す ると期待される。どちらも相対値なので $M_A$ はバックグラウンドの大 きさなどの環境の影響を受けにくく、 $\Delta E_{12}$ は場所ごとのエネルギー シフトの影響を受けにくいのが重要なである。



2D-XAFS 測定の結果得られた全てのスペクトルはそれぞれ特徴量空間の中の一つの点( $M_A$ 、 $\Delta E_{12}$ )に対応付けられる。これを $M_A$ 、 $\Delta E_{12}$ を縦、横軸にとってプロットしたものを図2に示す。点の密度が高い部分は明るい緑、低い部分は青でプロットされている。密度の高い(明るい緑の)部分は明確に幾つかの島を作って分布している。試料には1.物質aのみ、2.bのみ、3.cのみ、4.a+b、5.b+c、6.c+a、7.a+b+cの7種類の領域がありスペクトルの形状もおおよそ7つに類別できると期待される。図2でA~Gの名前を付けたように緑の島は確かに7つ存在していてこれがそれぞれ物質の重なりかた1.~7.のどれかに対応していると考えられる。言い換えればここで決めた比較的シンプルな特徴量でこれら7つの状態の

違いをはっきりと区別できていた。

標準試料に対応する赤のプロットと見 比べると島 A が a (Cu)、C が b (Cu<sub>2</sub>O)、E が c (CuO)に対応すると予想される。もう 少し丁寧に見ると、A, C, E の島の位置は  $\Delta E_{12}$ 方向には a, b, c の点と同じ位置を中 心に分布している。このことは、期待通り  $\Delta E_{12}$ は 2D 像上の各点でのエネルギーシ フトの影響を排除できていることを示 す。

次に、 $M_A$ 方向を見ると、島 C, E は参照 試料の点 b, c よりも小さな値を中心に分 布していた。また、そのずれの度合いは E の方が C よりも大きい。このずれの原因 は 2D 画像の 1 ピクセルの範囲の中での 試料状態にムラがあることに由来してい ると予想している。ムラがある試料のス



図 2. 2D-XAFS 測定で得た全スペクトルそれぞれの特徴量(*M<sub>A</sub>*, Δ*E*<sub>12</sub>)の プロット。点の密度が高い部分では明るい緑、低い部分では青でプ ロットしている。赤の記号は参照試料の特徴量のプロット。

ペクトルは一般に、ムラがない試料のスペクトルに比べて振動構造がなまる。今回決めた特徴量*M*<sub>A</sub>の定 義を見ると*M*<sub>A</sub>は振動構造の振幅が大きいと大きくなる。従って、*M*<sub>A</sub>は同種の試料のスペクトルならば ムラがあるとき、そしてムラが大きいほど小さくなる。実際ほぼムラがないはずの Cu 箔部分(島 A)で は、*M*<sub>A</sub>の値は参照スペクトル a の点と一致し、BN 希釈の粉末試料部分を見ている島 C,E ではずれが大 きい。これは Cu<sub>2</sub>O 部分はムラが少なく、CuO 部分はよりムラが大きいことを示していると考えられる。

二つの物質が重なっている 4. a+b、5. b+c、6. c+a の領 域と三つの物質が重なっている 7. a+b+c の領域が島 B, D, F, G のどれかと対応しているはずだが、特徴量空間内の 位置では判断が難しい。これらの部分でのスペクトルの 「形状」は重なっている各物質のスペクトルの線形和に 近くなるはずだが、特徴量ΔE<sub>12</sub>は線形和にはならない量 だからである。そこで、逆に島 A~G の周りに図 2 で□で 示した領域をとり、各領域に含まれる点それぞれに固有 の色を与えて、試料の透過像を彩色したものが図 3 であ る。図 3 を見ると A~G の四角は特徴量空間内の一部の



図 3. 各点のスペクトルから特徴量を抽出した時、特 徴量空間で A~G のどの点に属するかで試料の 透過像に色付けした図。

点だけを包含するものであったのに、実空間(試料の透過像)に返ってみると試料上のほとんどの領域を 被覆していた。A~Gの四角外に出る点(実空間で色がつかなかった点)に対応する点は試料の重なりの 遷移領域や、ムラが大きいと予想した CuO 試料部分にみられる。

以上のことから、今回の特徴量の定義は意図通りエネルギーシフトの影響を受けにくく、また、各点 がどの様な試料状態のスペクトルに対応しているかを示す指標として機能することが分かった。また、 今回は特徴量空間中で「点が密集する島をおおよそ囲う四角」、というやや乱暴なグループ分けをした が、それでも典型的なスペクトルから外れたスペクトルがどこにあるかはおおよそ判断がついた。今後、 島の重心からの距離や点の密集度等を目安に集合の範囲を適切にとれば(閾値は人間が設定する必要が あるが)、解析に適さないスペクトルが存在する位置をより明確に示せるようになると期待される。