

CT XAFSへのMLCF法の応用

田淵雅夫¹, 桜井郁也², 花田賢志², 竹田晋吾³, 加藤弘泰³,
小野泰輔⁴, 森下賢一⁴, 永見哲夫²

¹名大SRセンター, ²科技交流財団,
³スプリングエイトサービス, ⁴株式会社デンソー

CT XAFSとMLCF法

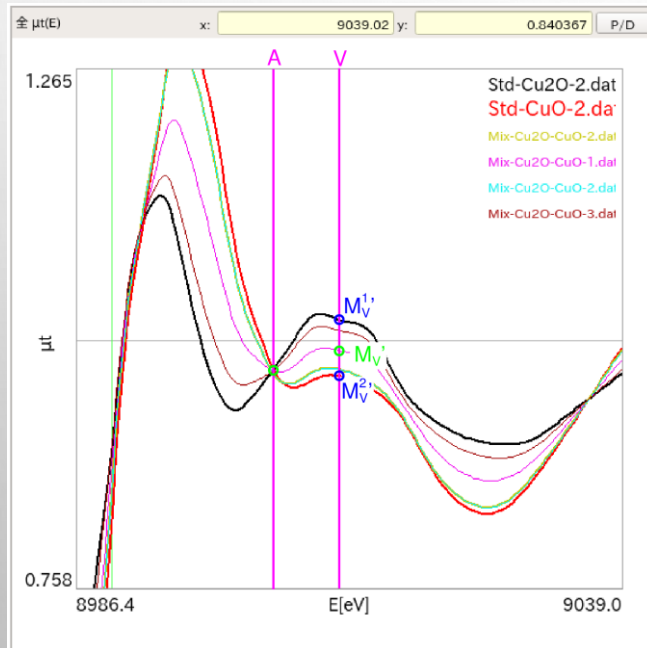
- XAFS 測定の高度化の一環 → 二次元、三次元の測定
- 難点：計測時間の増大
 - 2次元スキャン $N_x \times N_y \times N_E : 100 \times 100 \times 300 = 3 \times 10^6$
 - 2次元検出器を使った CT $N_\theta \times N_E : 2000 \times 300 = 6 \times 10^5$
数時間～1日オーダーの測定時間が必要
- 線形結合解析(Linear Combination Fitting: LCF)が適用できるような対象の場合、Modified LCF (MLCF) を用いて測定点数を削減できる。

例えば： $N_E = 300$ → 数点～10数点

MLCF法をCT XAFSに適用し現実的な時間での
CT XAFS測定を試みた

MLCF 法(1)

- スタート地点の発想：
2成分なら等吸収点をリファレンスにして、
2点の計測で成分比が議論できるのでは？



数学的に考えてみると、実際にはだめ。

バックグラウンドの形を直線で近似する場合で、
最低 4点が必要
(等吸収点3点、非等吸収点1点)。

- 2成分しかだめ
- ちゃんとした等吸収点を3つも見つけて
キチンとそのエネルギーで計測する必要がある

どちらも等吸収点を使うことからくる制約

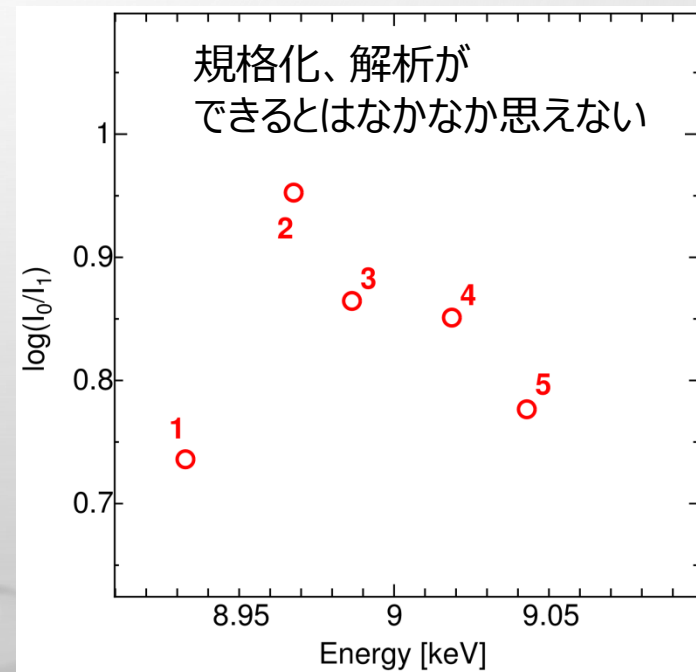
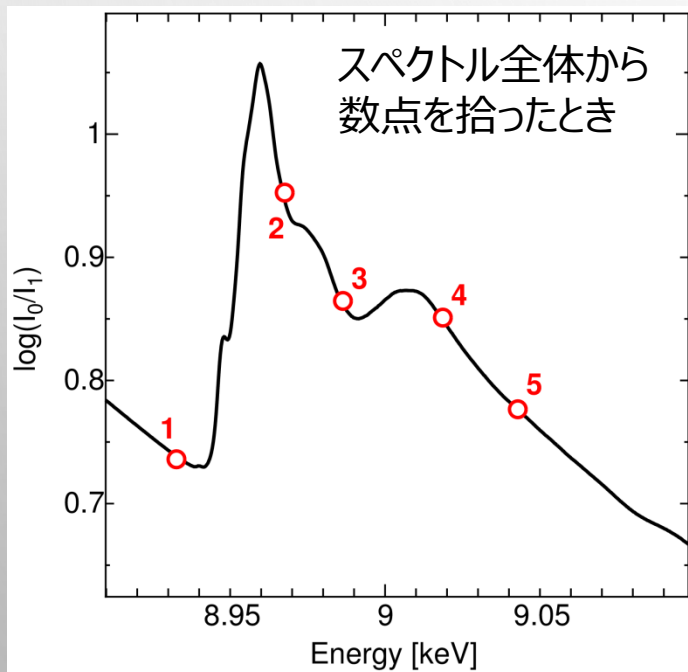
MLCF 法(2)

- もう一つの可能性 :

LCF なら、等吸収点を気にする必要はない、多成分でも解析できる。

➡ 計測点数を減らせないか？

難点 : 計測点数を減らすと、バックグラウンドの形や、エッジジャンプが分からなくなる(規格化できなくなる)。



MLCF 法(3)

- 発想の転換 :
バックグラウンドの形状やエッジジャンプも
フィッティングパラメータにしてしまえばよい

LCF

$$S = \sum_i \left\{ Y_i - [\alpha_1 F_1(E_i) + \alpha_2 F_2(E_i) + \dots - \alpha_M F_M(E_i)] \right\}^2$$

未知試料計測値 (規格化済み) 規格化済 標準スペクトル

MLCF

$$S = \sum_i \left\{ \frac{Y_i - (AE_i + B)}{\Delta\mu t} - [\alpha_1 F_1(E_i) + \alpha_2 F_2(E_i) + \dots - \alpha_M F_M(E_i)] \right\}^2$$

未知試料計測値 (非規格化) バックグラウンド A, B, Δμt, α₁, α₂, ... α_M フィッティングパラメータ
Δμt エッジジャンプ 規格化済 標準スペクトル

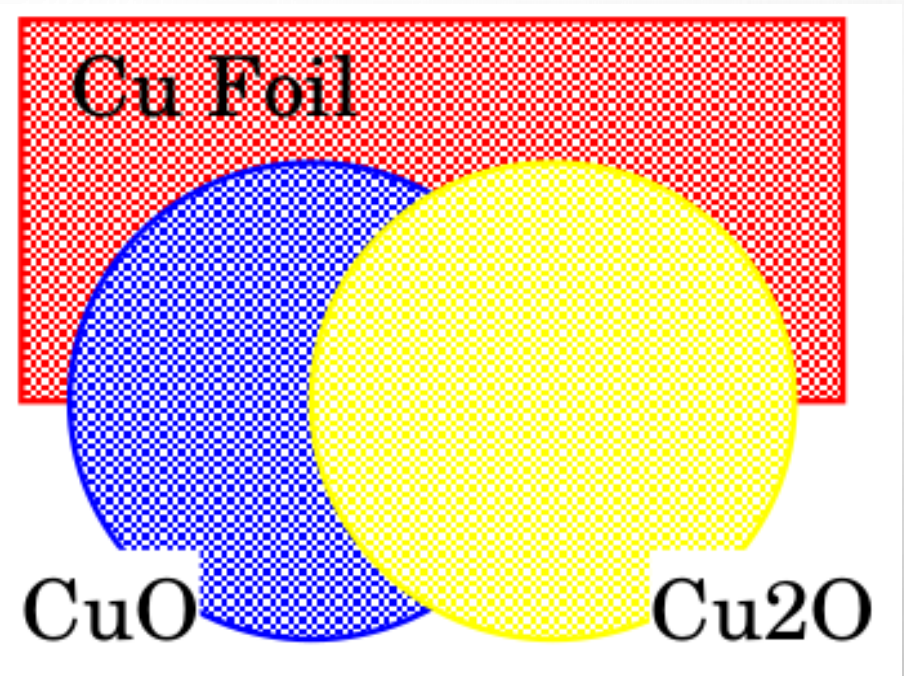
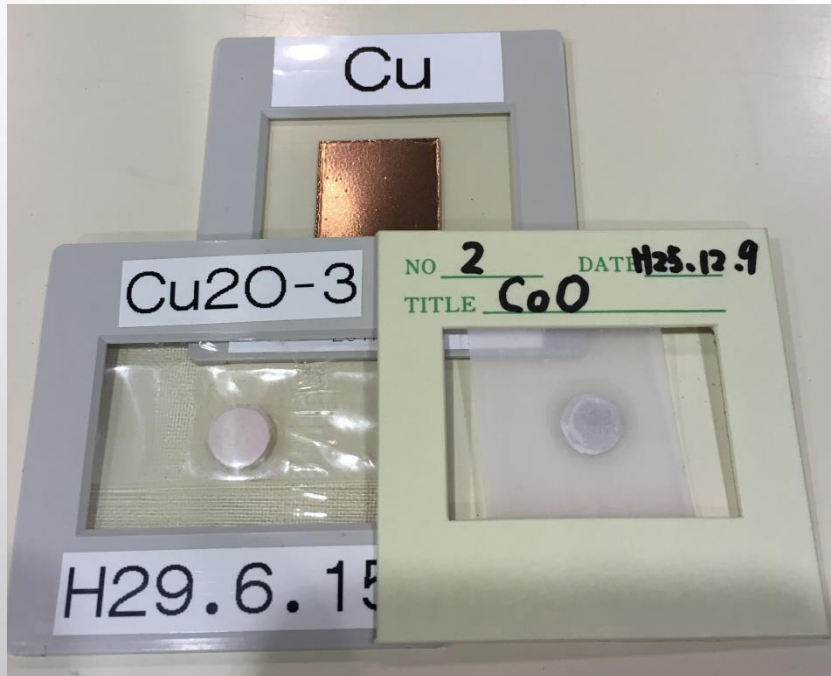
$$(\Delta\mu t)^2 S = \sum_i \left\{ Y_i - AE_i - B - (\Delta\mu t)\alpha_1 F_1(E_i) - (\Delta\mu t)\alpha_2 F_2(E_i) - \dots - (\Delta\mu t)\alpha_M F_M(E_i) \right\}^2$$

$$S' = \sum_i \left\{ Y_i - AE_i - B - \alpha'_1 F_1(E_i) - \alpha'_2 F_2(E_i) - \dots - \alpha'_M F_M(E_i) \right\}^2$$

$$S' = (\Delta\mu t)^2 S, \quad \alpha'_j = (\Delta\mu t)\alpha_j, \quad \sum \alpha_j = 1 \quad \text{なので} \quad \sum \alpha'_j = \Delta\mu t$$

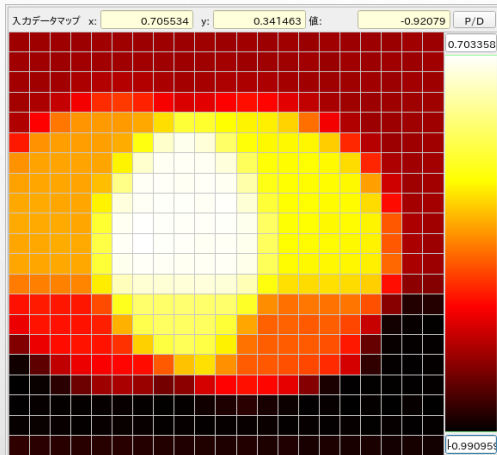
完全に線形の最小二乗問題として解ける

MLCFが機能することの検証(1)

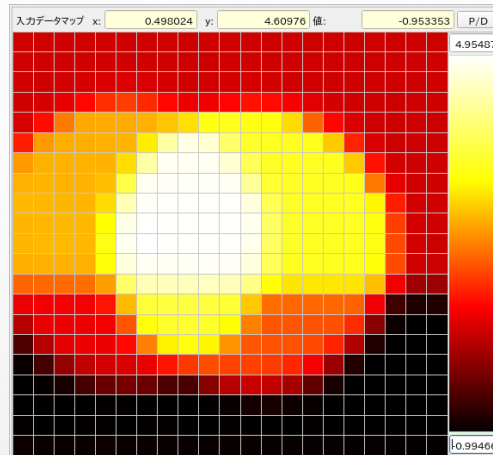


Cu箔、Cu₂O タブレット、CuO タブレットを重ねたものを模擬試料として準備

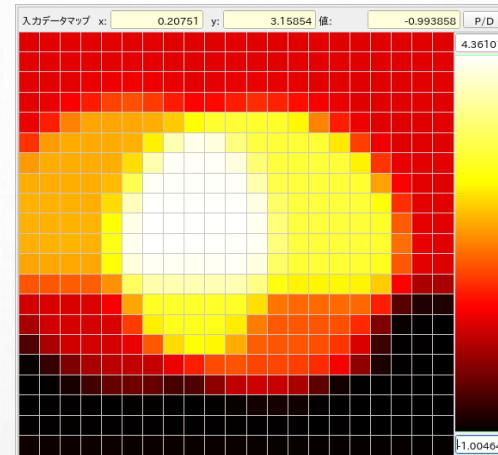
MLCFが機能することの検証(2)



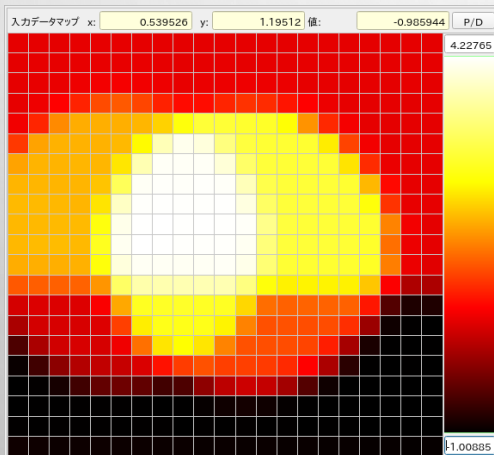
8980eV



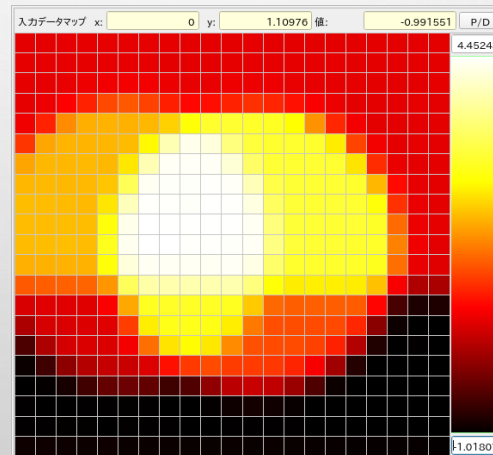
9000eV



9020eV



9040eV



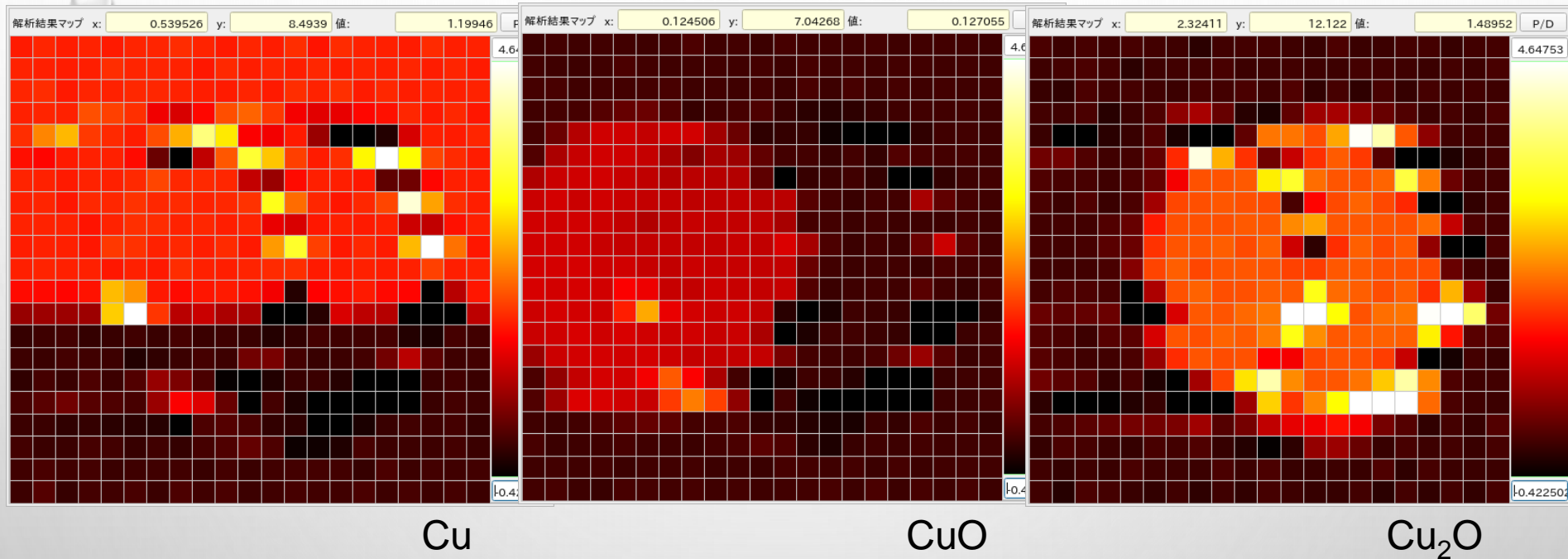
9060eV



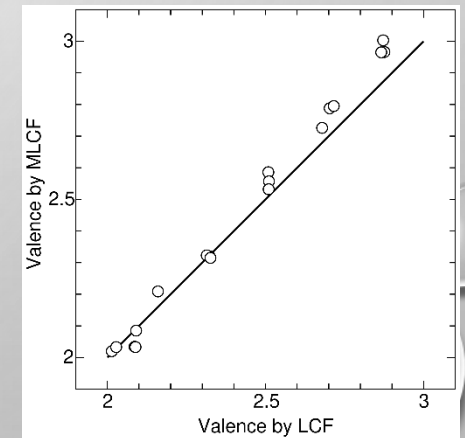
9080eV

20eV ステップの 7 エネルギー点で計測した二次元の吸光度マップ

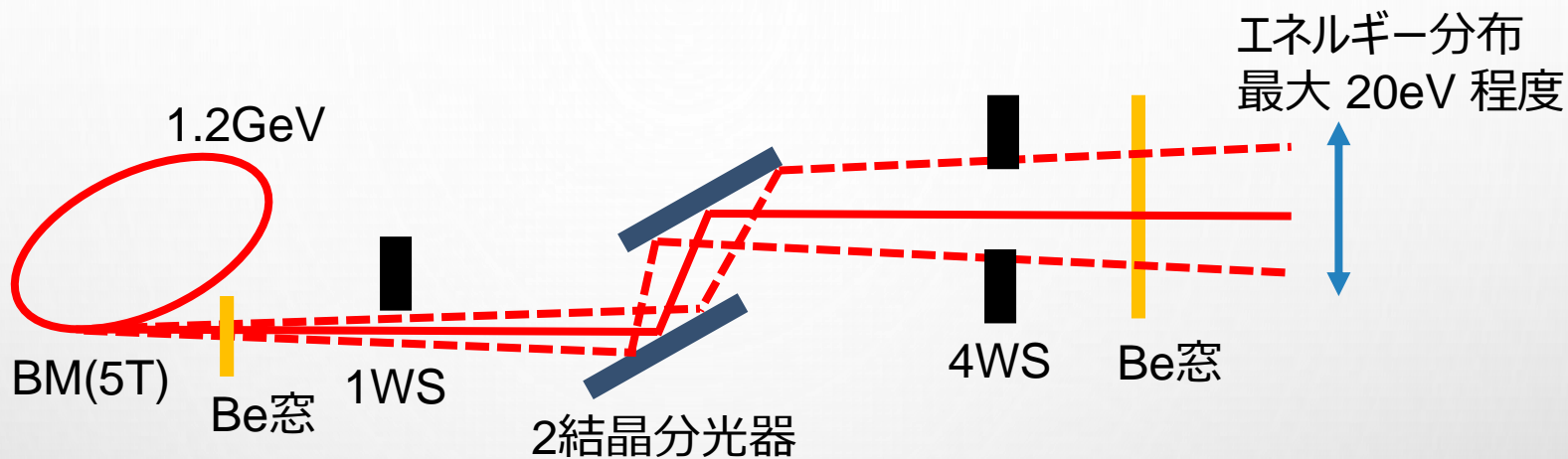
MLCFが機能することの検証(3)



- $\Delta\mu t \alpha_j$ のマップ = その成分の量のマップ
- エッジに弱い(むらに弱い)



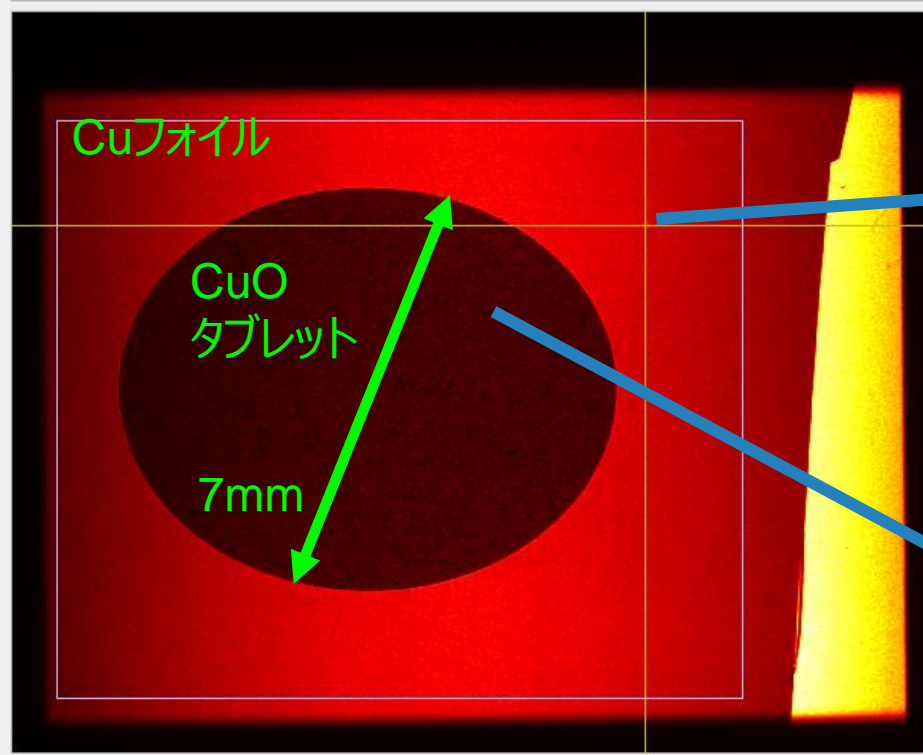
あいちSR BL8S2(イメージングビームライン)



- 2017年6月～
- 光学系はほぼ分光器だけ。
分光器も抜いて白色光の利用も可能。
- 7～24keV
- 試料位置 40mm x 8mm
- ハッチ内のセットアップで 白色/単色トポ、CT、LIGA等が可

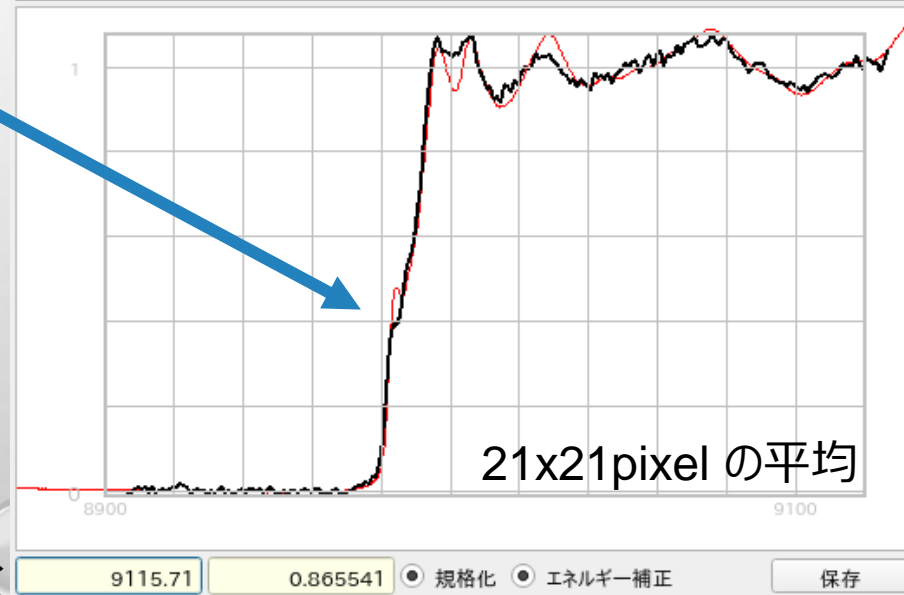
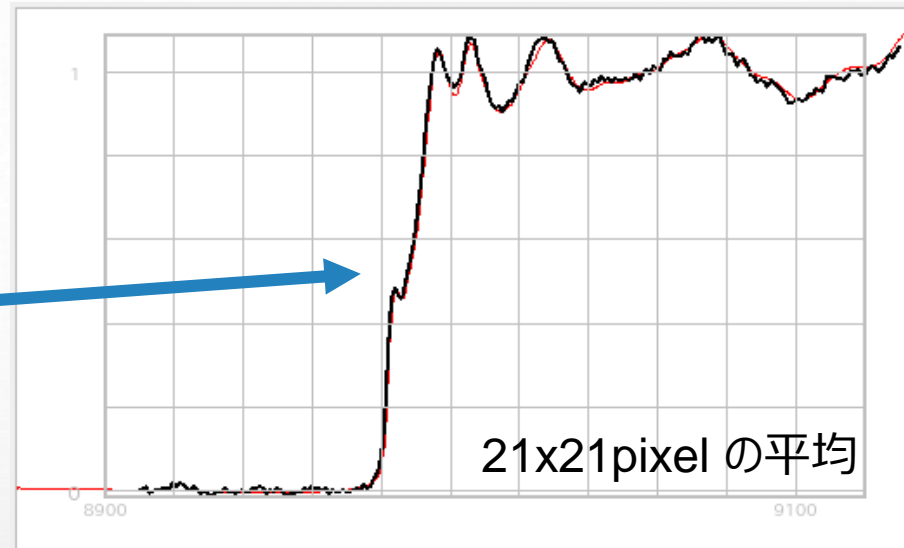
8S2での2次元XAFS

CuOタブレット/Cuフォイルの二次元透過像
at 9100eV

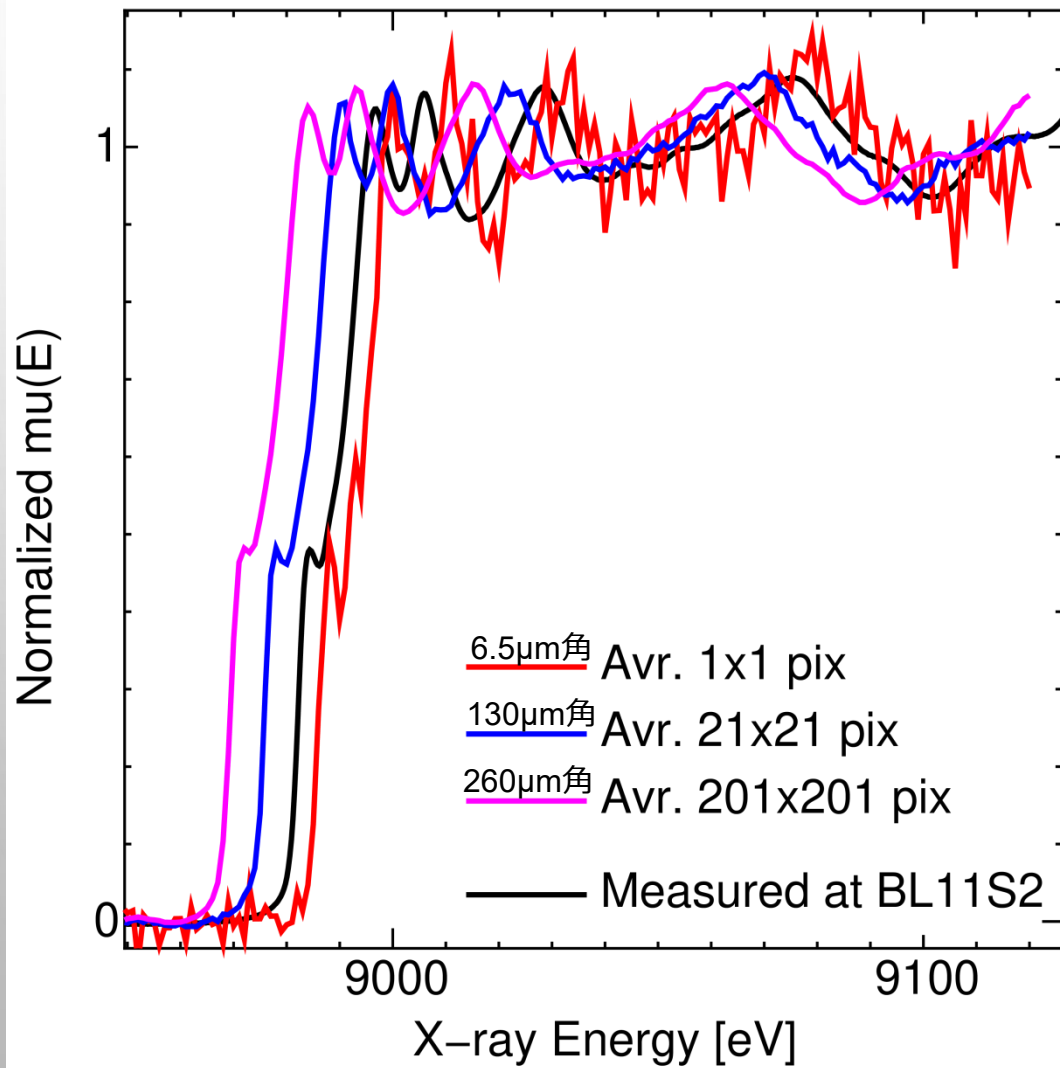


- 1pixel 6.5x6.5 μ m
- 視野 13mm角

エネルギーを 1eVずつ変えながら
100msec で撮像 合計200枚, 約10分



ピクセル数を変えた時のスペクトル変化



光のサイズ 40mm x 8mm

ピクセルサイズ 6.5 μm 角

➡ 1ピクセルに来る光は総フラックスの
1.3x10⁻⁷ 程度

露光時間 100msec

➡ 1ピクセルあたり 1000photon 程度

21 x 21 ピクセルだと 4x10⁵ 程度

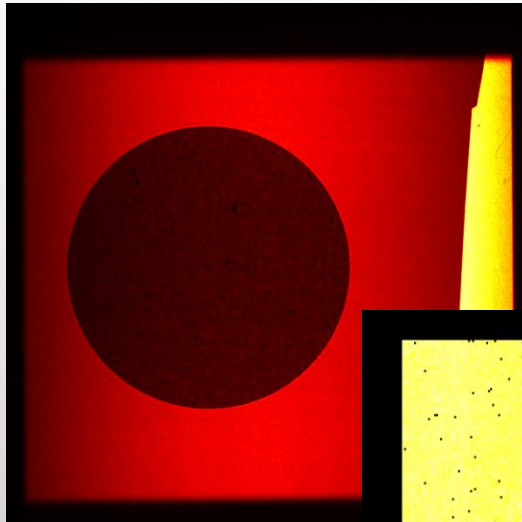
201x201 ピクセルだと 4x10⁷ 程度

21x21 程度なら

エネルギー分解能は十分

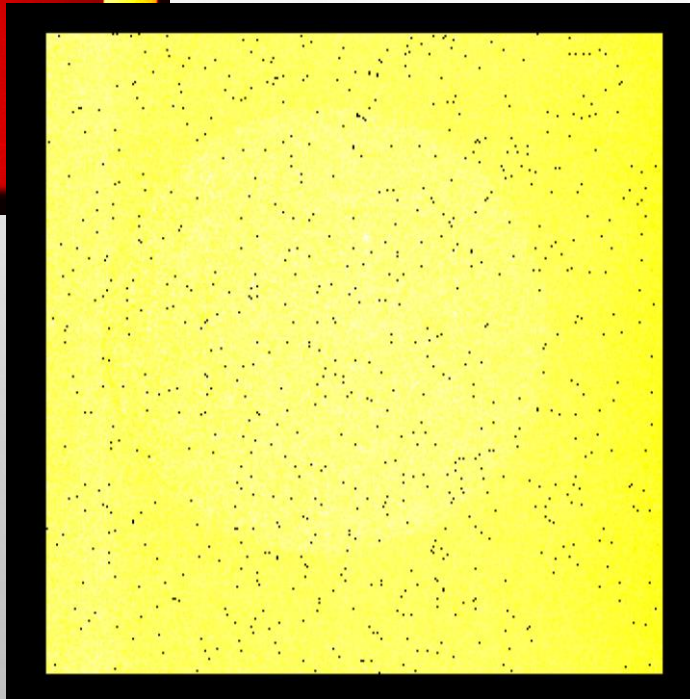
LCFによる解析結果

- 解析は $1 \times 1 \text{ pixel} (6.5 \mu\text{m}^2)$ で実行
- Cu フォイルの $\Delta\mu t$ の変化は全面で 5%以下

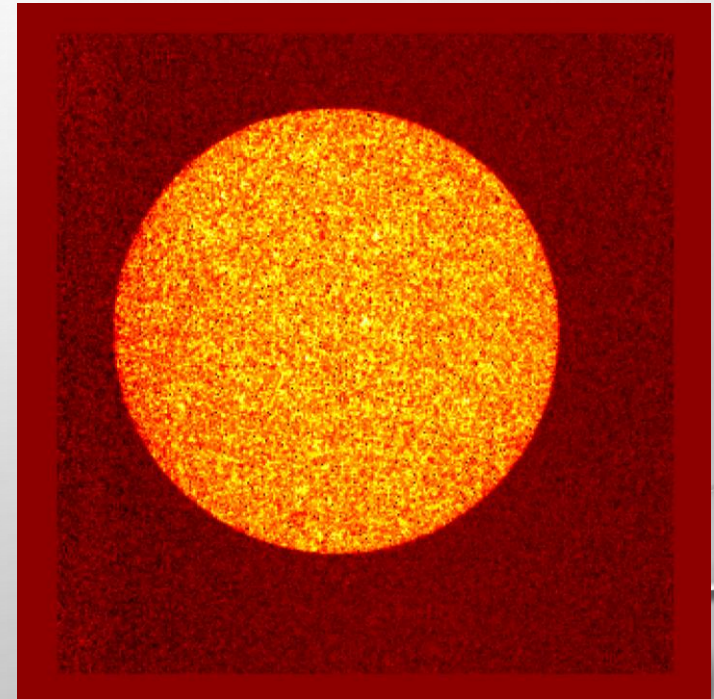


透過光強度のマップ

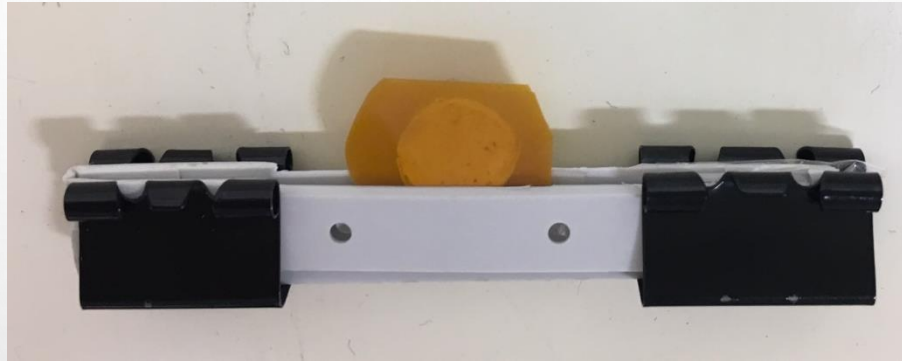
0価のCuのマップ



2価のCuのマップ



BL8S2でのCT測定(1)



- BN希釈 CuO, Cu₂O混合粉末 (重量比1:1)
ペレット(直径7mm)
- 均一混合なら $\Delta\mu t \sim 1$ 、吸収端直後の吸光度2程度
- 意図的にあまり混合せず
CuO, Cu₂O 紛体の塊を残すようにした。

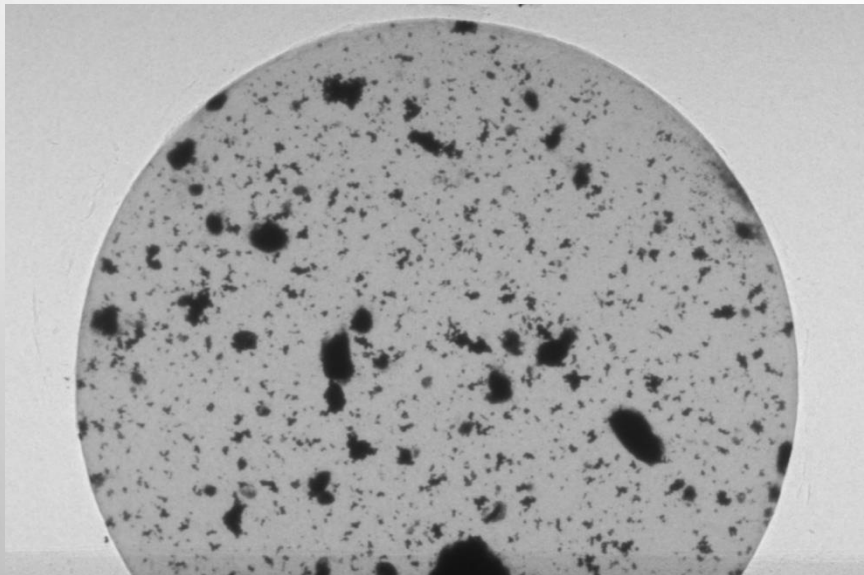
BL8S2でのCT測定(2)

- BL8S2 の分光光には場所に依存したエネルギー分布がある。
- 中心のエネルギーを
8960, 8980, 8990, 9000, 9010, 9020, 9030, 9040, 9060, 9080, 9100, 9120 eV
として、各エネルギーで CT 測定
- 180度の範囲を 0.15度で刻み 1200枚撮影(各25msec)
- 1エネルギー点の CT 測定は 5分程度。合計で $5 \times 12 = 60$ 分程の測定

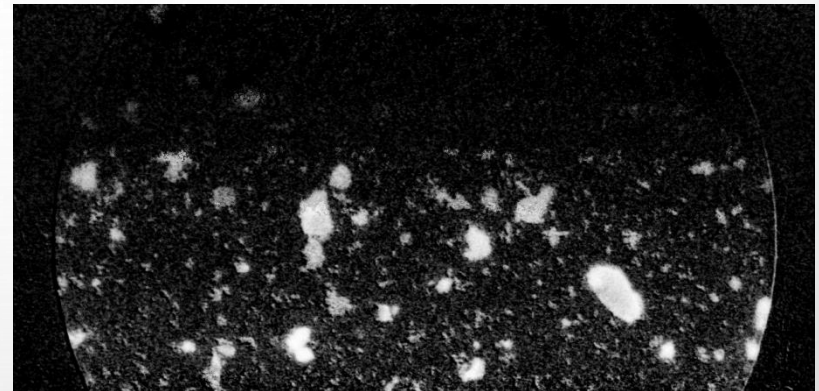


2次元 MLCF による価数分布

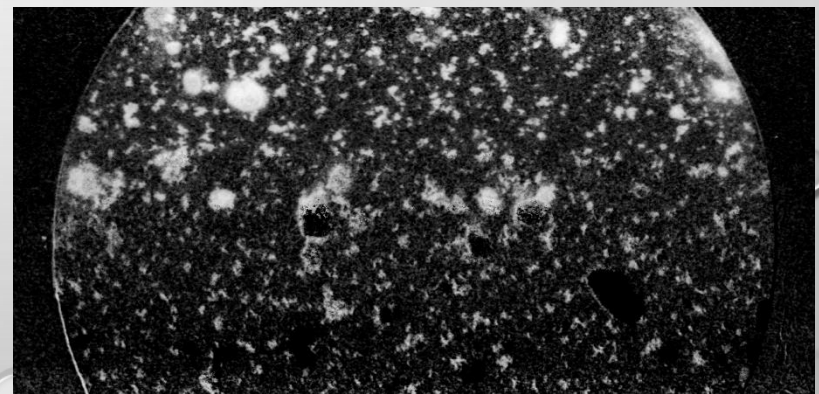
CT用に測定したデータセットの内
0度のデータセットの解析結果



透過光強度マップ

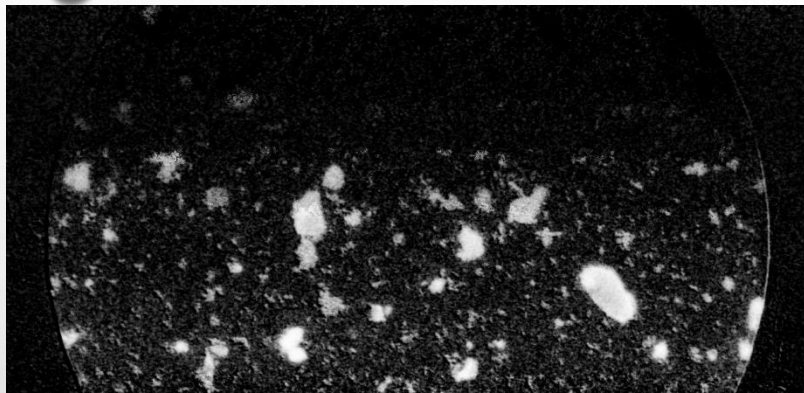


1価Cu分布マップ

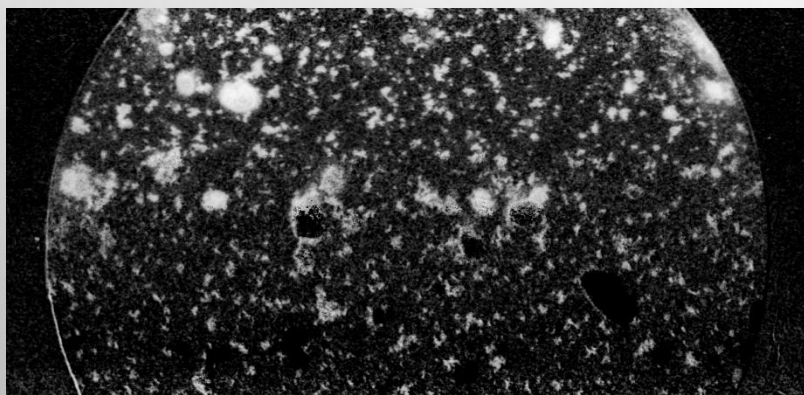
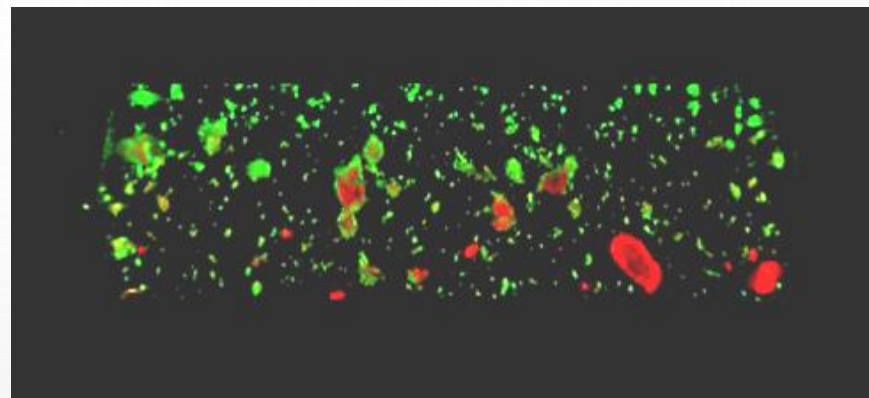


2価Cu分布マップ

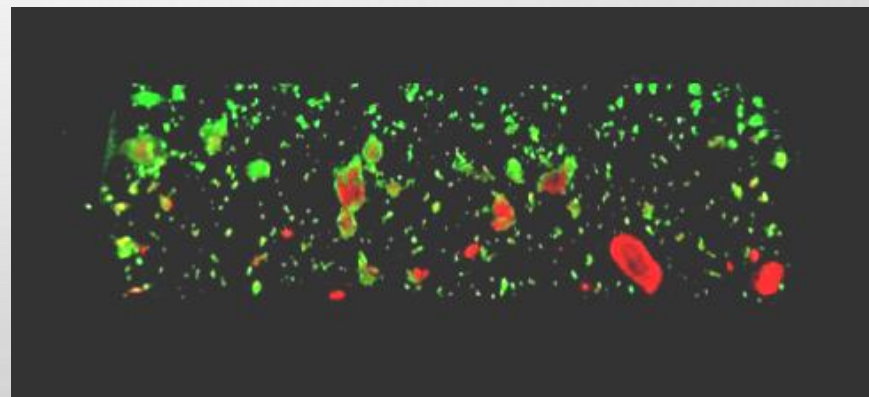
CT像(3次元価数分布)



1価Cu分布マップ



2価Cu分布マップ



現状の問題点

- 8S2 では、縦方向にエネルギー分布がある。
- 現状は、予め金属フォイル等のスペクトルを測定して較正している。
- 2次元 XAFS で普通の LCF 解析を行う分には問題にならないが点数を減らして MLCF にすると、エネルギー分布由来の変動が見えることがある。
- IO と I が同時に計測できていないことも相乗効果として効いている。
- エネルギー補正の仕方に何か工夫が必要。
- エネルギー分布が問題にならない程度の範囲(縦幅 2~3mm)だけで使う
- ミラーで縦方向の平行化を行う(結局光の縦幅は 3mm程度になる)