

## X線タイコグラフィによる微細構造可視化の最前線

高橋幸生

大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

理化学研究所放射光科学総合研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要  
旨

X線タイコグラフィは、コヒーレントX線を利用した走査型イメージング技術であり、“拡がった試料”のナノ組織構造の観察を得意とする。2007年に位相回復計算に基づくX線タイコグラフィが実証されて以来、その計測・解析技術は著しく進展している。特に、コンピュータ断層撮影による三次元イメージングや分光との融合による磁気・化学イメージングの展開が目覚ましい。次世代放射光施設において、X線タイコグラフィは多次元X線イメージング技術として主要な放射光X線顕微法の一つになるであろう。

## 1. はじめに

X線タイコグラフィが、次世代の放射光X線顕微法として注目を集めている。現在、X線タイコグラフィは、コヒーレントX線回折イメージング (Coherent X-ray diffractive imaging: CXDI) の一手法として分類されることが多い<sup>1)</sup>。CXDIは、コヒーレントX線を試料に照射した際に観測される回折強度パターンに計算機上で位相回復計算を実行することで試料像を取得する。CXDIの特長は、電子顕微鏡では観察の難しい厚みのある試料のナノスケール微細構造を可視化できることにある。これは、現状、空間分解能の観点から、対物レンズを備えた放射光X線顕微鏡では取得できない構造情報である。1999年にMiaoら<sup>2)</sup>が軟X線領域におけるCXDIの実証実験に成功して以来、その計測・解析技術は飛躍的に進展し、物質科学・生命科学をはじめとする様々な分野への応用研究が多数報告されている。Miaoら<sup>3)</sup>が実証した手法は、現在、平面波照明に基づくCXDIとして分類されることが多く、本学会誌においても、いくつかの記事<sup>3,4)</sup>で詳細な解説がなされている。一方、X線タイコグラフィは、平面波照明CXDIでは観察の難しい“拡がった試料”の観察が可能であることから、様々な実試料観察への展開が比較的容易である。本稿では、タイコグラフィの歴史的背景と原理について述べた後、放射光を用いたX線タイコグラフィについて、近年の技術的な進展と応用研究を紹介する。そして、次世代放射光利用におけるX線タイコグラフィを展望する。

## 2. タイコグラフィの歴史的背景

タイコグラフィ (Ptychography) は、1969年にHoppeら<sup>5)</sup>によって、電子顕微鏡における結晶構造解析法として提案された。“Ptycho”は“畳み込み”を表すギリシャ語

であり、電子線回折強度パターンが、試料の静電ポテンシャルのフーリエ変換と電子線の波動場のフーリエ変換の畳み込み積分によって表現されることに由来する。タイコグラフィの基本原理は、この性質を利用し、照射位置の関数として取得した回折強度パターンのデータセットから回折波の位相を回復することである。1989年にBatesら<sup>6)</sup>は、走査型透過電子顕微鏡の空間分解能を向上させるために、Wigner-distribution deconvolution (WDDC) を利用したタイコグラフィの直接的位相回復法を提案した。しかし、WDDCによって再構成された試料像の空間分解能は、試料の走査間隔によって決定されてしまう。したがって、従来法と比べ大きな優位性が見出だせず、1990年代中期に電子線<sup>7)</sup>およびX線<sup>8)</sup>を用いて実証されて以来、広く浸透することは無かった。その後、2004年にFaulknerとRodenburgがフーリエ反復法に基づく反復的位相回復法であるPtychographical Iterative Engine (PIE) を提案したことが契機となって、タイコグラフィは新たな展開を迎えた<sup>9,10)</sup>。反復法によって再構成された試料像の空間分解能は回折波の最大散乱角で決定される。したがって、高い空間分解能を維持しつつ広い視野で試料を観察することが可能となった。この反復的位相回復法を利用したタイコグラフィは、2007年にRodenburgらによって可視光<sup>11)</sup>およびX線<sup>12)</sup>領域で実証された。そして、当時の実用的な課題であった入射波動場は既知情報として扱われるという解析上の制約も、2009年にMaidenら<sup>13)</sup>が提案したextended PIE (ePIE) やThibaultら<sup>14,15)</sup>が提案したDifference Map (DM) アルゴリズムによって解決され、現在では試料像と入射波動場の同時再構成が可能である。さらに、2013年には、ThibaultとMenzelによってePIEとDMアルゴリズムは、測定系のコヒーレンスが完全でない場合についても像再生が可能な方法へ拡張されている<sup>16)</sup>。現在、X線タイコグラフィは反復的位相回復法を用いる方法を指すことが多い。本稿でも以後、X線タイコグラフィ

いは反復的位相回復法を用いるものとする。

### 3. X線タイコグラフィの原理

Fig. 1にX線タイコグラフィの概念図を示す。X線タイコグラフィでは、照明領域が重複する走査間隔で試料を二次元走査し、走査点毎に取得した回折強度パターンのデータセットに対して反復的位相回復計算を適用する。この位相回復において、試料は複素透過関数（試料関数）として扱われる。投影近似下では、複素透過関数  $T(\mathbf{r})$  は複素屈折率  $n(\mathbf{r}) = 1 - \delta(\mathbf{r}) + i\beta(\mathbf{r})$  を用いて次のように表現される。

$$\begin{aligned} T(\mathbf{r}) &= \exp(ik \int (n(\mathbf{r}) - 1) dz) \\ &= \exp(-k \int \{\beta(\mathbf{r}) + i\delta(\mathbf{r})\} dz) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $k$  は波数を表す。振幅  $|T(\mathbf{r})|$  が振幅像、偏角  $\arg\{T(\mathbf{r})\}$  が位相像に対応する。試料中での回折波の拡がりを見捨てる場合、コヒーレント X 線の複素振幅（照射

関数）を  $P(\mathbf{r})$  とすると、第  $i$  番目の照射位置における試料背面の波動場  $\phi_i(\mathbf{r})$  は、

$$\phi_i(\mathbf{r}) = T_i(\mathbf{r}) \times P(\mathbf{r}) \quad (2)$$

と表現される。このとき、十分遠方で観測される回折強度パターン  $I_i(\mathbf{q})$  は

$$I_i(\mathbf{q}) = |\mathcal{F}[\phi_i(\mathbf{r})]|^2 = \left| \int \phi_i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

と表現される。ここで、 $\mathcal{F}$  はフーリエ変換を表す演算子である。X線タイコグラフィにおける位相回復の目的とは、回折データセット  $I_i(\mathbf{q})$  から試料関数  $T(\mathbf{r})$  および照射関数  $P(\mathbf{r})$  を再構成することである。

反復的位相回復計算では、実空間と逆空間のそれぞれにおいて、推定解と真の解との差が減少するように推定解を更新する。本稿では、最も良く用いられる ePIE アルゴリズムについて説明する。位相回復計算は、適当な値を入力した初期試料関数および初期照射関数から開始される。第  $j$  反復について考えると、逆空間における更新は回折波を  $\Psi_i^{(j)}(\mathbf{q}) = \mathcal{F}[\phi_i^{(j)}(\mathbf{r})]$  として、

$$\Psi_i^{(j)'}(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{I_i(\mathbf{q})}}{|\Psi_i^{(j)}(\mathbf{q})|} \Psi_i^{(j)}(\mathbf{q}) \quad (4)$$

となる。一方で、実空間における更新は、逆空間拘束後の背面波動場を  $\phi_i^{(j)'}(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[\Psi_i^{(j)'}(\mathbf{q})]$  として、

$$T_i^{(j+1)}(\mathbf{r}) = T_i^{(j)}(\mathbf{r}) + \alpha \frac{P_i^{(j)*}(\mathbf{r})}{|P_i^{(j)}(\mathbf{r})|_{max}^2} (\phi_i^{(j)'}(\mathbf{r}) - \phi_i^{(j)}(\mathbf{r})) \quad (5)$$

$$P_i^{(j+1)}(\mathbf{r}) = P_i^{(j)}(\mathbf{r}) + \beta \frac{T_i^{(j)*}(\mathbf{r})}{|T_i^{(j)}(\mathbf{r})|_{max}^2} (\phi_i^{(j)'}(\mathbf{r}) - \phi_i^{(j)}(\mathbf{r})) \quad (6)$$

となる。ここで、\*は複素共役を表し、 $\alpha$  と  $\beta$  は更新係数である。これらの更新をすべての照射点について計算することを1反復とし、この反復を試料関数と照射関数が収束するまで繰り返す。タイコグラフィの位相回復計算の収束性は、照明領域のオーバーラップ率に大きく依存する。オーバーラップ率  $R$  はステップサイズ  $a$  と試料面上での照射ビームの直径  $D$  を用いて次のように定義できる。

$$R = \left(1 - \frac{a}{D}\right) \times 100 \quad (7)$$

Bunk ら<sup>17)</sup>の報告によると、オーバーラップ率が60%以上のとき良い収束性が得られるとされる。

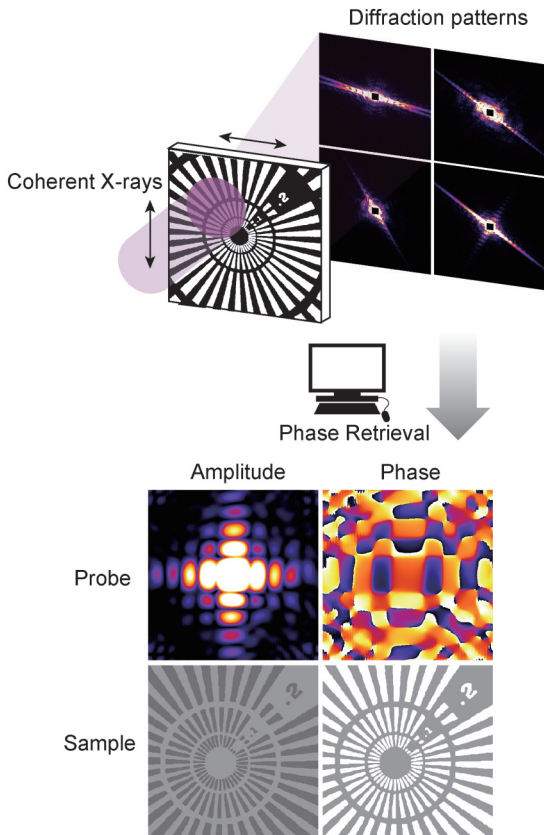


Fig. 1 (Color online) Schematic of X-ray ptychography. Coherent X-ray beam is scanned across the sample. Phase and amplitude images are reconstructed from the diffraction patterns by phase retrieval calculation.

#### 4. 混合状態再構成アルゴリズムとその応用

前節での議論では、静止した試料がコヒーレント照明されている理想的な場合を考えていた。しかし、これらの前提は常に保証されているわけではない。2013年に Thibault と Menzel は、部分的コヒーレント光が照明されて取得された回折データセットから像再生を行う位相回復法として、混合状態再構成アルゴリズムを提案した<sup>16)</sup>。部分的コヒーレント照明下における回折強度パターンは相互強度 (MOI: Mutual Optical Intensity)  $J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を用いて以下のように表現される。

$$I_i(\mathbf{q}) = \iint J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) T_i(\mathbf{r}_1) T_i^*(\mathbf{r}_2) \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8)$$

となり、部分的コヒーレント照明下における回折強度パターンは、 $N$  個の照射関数  $P_n(\mathbf{r})$  を試料関数  $T_i(\mathbf{r})$  に照明した際の回折強度パターン  $I_{i,n}(\mathbf{q})$  の総和によって表現される。したがって、部分的コヒーレント照明系における位相回復では、回折データセット  $I_i(\mathbf{q})$  から  $N$  個の照射関数  $P_n(\mathbf{r})$  と 1 個の試料関数  $T(\mathbf{r})$  の再構成を行う。そして、部分的コヒーレント照明系における逆空間拘束は次のように

$$I_i(\mathbf{q}) = \iint \sum_{n=1}^N P_n(\mathbf{r}_1) P_n^*(\mathbf{r}_2) T_i(\mathbf{r}_1) T_i^*(\mathbf{r}_2) \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{n=1}^N I_{i,n}(\mathbf{q}) \quad (10)$$

と表現される。ここで、時間的には完全にコヒーレントであるとしている。光源をガウス型シェルモデルで近似できるときの MOI は、互いにインコヒーレントである直交した複数の照射関数  $P_n(\mathbf{r})$  を用いて、

$$J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{n=1}^N P_n(\mathbf{r}_1) P_n^*(\mathbf{r}_2) \quad (9)$$

と表現できる。ここで、 $N$  は照射関数の数である。コヒーレント照明の場合は  $N=1$  となり、式(8)は式(3)に帰着する。空間コヒーレンス度の低下は、 $N$  の増大に対応する。式(9)を式(8)に代入すると、

修正される。

$$\Psi_{i,n}^{(j)'}(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{I_i(\mathbf{q})}}{\sum_{n=1}^N |\Psi_{i,n}^{(j)}(\mathbf{q})|} \Psi_{i,n}^{(j)}(\mathbf{q}) \quad (11)$$

同様に、試料関数と照射関数に対する実空間拘束はそれぞれ次のように修正される。

$$T_i^{(j+1)}(\mathbf{r}) = T_i^{(j)}(\mathbf{r}) + \alpha \frac{1}{\sum_{n=1}^N |P_n^{(j)}(\mathbf{r})|_{\max}^2} \sum_{n=1}^N P_n^{(j)*}(\mathbf{r}) (\phi_{i,n}^{(j)}(\mathbf{r}) - \phi_{i,n}^{(j)'}(\mathbf{r})) \quad (12)$$

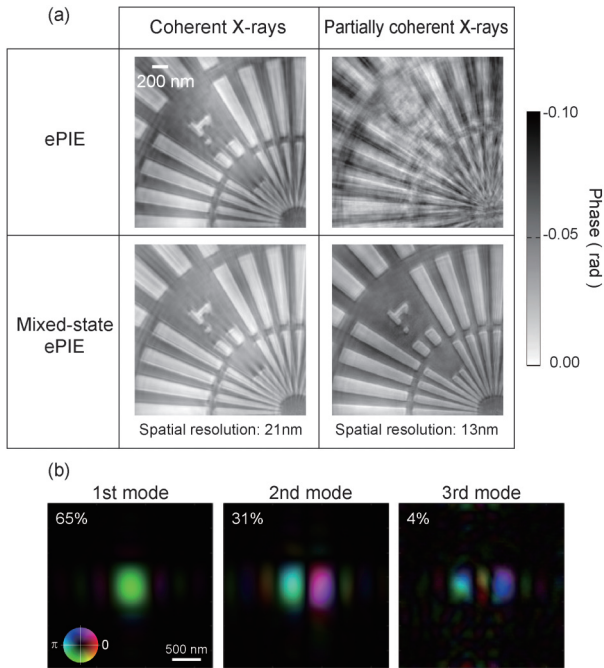
$$P_n^{(j+1)}(\mathbf{r}) = P_n^{(j)}(\mathbf{r}) + \beta \frac{T_i^{(j)*}(\mathbf{r})}{|T_i^{(j)}(\mathbf{r})|_{\max}^2} (\phi_{i,n}^{(j)}(\mathbf{r}) - \phi_{i,n}^{(j)'}(\mathbf{r})) \quad (13)$$

このようにして、ePIE アルゴリズムは部分的コヒーレント照明系において解析可能なアルゴリズムへ拡張された。本解析法の登場によって、振動している物体のイメージング<sup>18)</sup>や On-the-Fly 測定<sup>19)</sup>が可能になった。

ここでは、混合状態再構成の応用例として、著者らの行った放射光 X 線の高効率利用法<sup>20)</sup>について紹介する。まず、波動光学シミュレーションにより、部分コヒーレント X 線を集光することでコヒーレント X 線のモード数の増加を抑制しつつ、第 1 モードのコヒーレント X 線を効率良く利用できる測定条件が存在することを見出した。そして、この条件に基づき、SPring-8 の BL29XUL において実証実験を行った。厚さ 12 nm のタンタルテストパターンを試料として、入射 X 線にコヒーレント X 線と部分コヒーレント X 線を用い、X 線回折強度パターンを測定した。その際、X 線の照射時間は、両者において同じになるようにした。そして、実験で得られた X 線回折強度パターンに位相回復計算を実行し、試料像を再構成した。位

相回復計算には、混合状態を考慮しない従来の再構成アルゴリズム (ePIE) と混合状態再構成アルゴリズム (Mixed-state ePIE) を用いた。Fig. 2 に再構成された試料像ならびに入射 X 線の波動場を示す。従来法では、コヒーレント X 線を照射した場合のみ、試料像が再構成された。一方、混合状態再構成アルゴリズムを用いた場合、いずれの X 線照射においても試料像が再構成されたが、部分コヒーレント X 線を照射することで、空間分解能が向上した。これは、部分コヒーレント X 線に含まれる第 1 モードのコヒーレント X 線の強度がコヒーレント X 線に含まれる第 1 モードのコヒーレント X 線の強度よりも大きいことを意味する。再構成された入射 X 線の波動場から、試料に照射された第 1 モードのコヒーレント X 線の光子数を比較したところ、コヒーレント X 線に比べて、部分コヒーレント X 線は 6 倍程度大きいことが判明した。すなわち、従来と比較して 6 倍程度高い効率でコヒーレント X 線を使用できることを実証した。



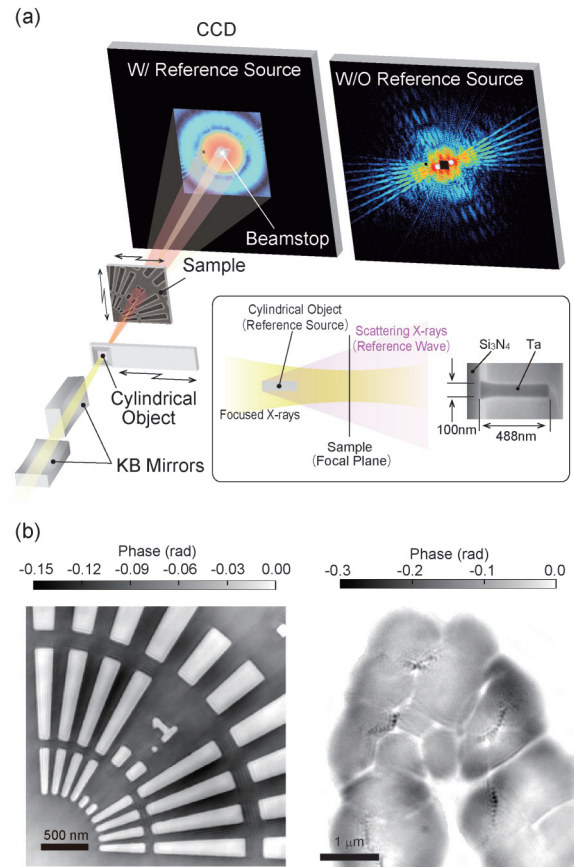


**Fig. 2** (Color online) (a) Phase images of the test pattern reconstructed using the ePIE algorithm and the mixed-state ePIE algorithm. (b) Phase and amplitude images of probe modes reconstructed using the mixed-state ePIE algorithm.

## 5. X線タイコグラフィの高分解能化・高感度化

CXDIの空間分解能は、高い空間周波数領域における散乱強度の信号対雑音比によって制限される。したがって、高分解能化を達成するには、高フラックス密度のコヒーレントX線の照射が不可欠となる。著者らは、高い精度で作製された楕円面鏡を Kirkpatrick-Baez 配置することで、 $1\ \mu\text{m}$ 以下のスポットサイズの高強度コヒーレントX線ビームを形成し、これを孤立試料に照射することで、平面波照明型CXDIの高分解能化を実現してきた<sup>21)</sup>。X線タイコグラフィもこの高強度コヒーレントX線ビームを用いることで高分解能化を達成可能である。これに加えて、X線タイコグラフィでは、X線照射の位置精度によっても空間分解能が制限される。したがって、試料上の正確な位置にX線を照射することが極めて重要である。著者らは、X線照射位置エラーの原因となる装置系の熱膨張・収縮を抑えるために、恒温化システムを開発し、光学系の温度変化 $\sim 0.01\ ^\circ\text{C}/\text{日}$ まで抑えることに成功した。さらに、暗視野ナイフエッジ走査法を応用したX線照射位置修正法により、ナノメートルオーダーの位置精度でのX線照射を可能とした<sup>22)</sup>。

X線タイコグラフィで、空間分解能と感度を両立するためには、広いダイナミックレンジで回折強度パターンを取得する必要がある、光子計数率の高い検出器が必要である。したがって、現在、硬X線領域のX線タイコグラフィ



**Fig. 3** (Color online) (a) Schematic view of experimental setup of darkfield X-ray ptychography. The sample and the cylindrical object are placed at the focus point and a few hundred micrometer upstream from the sample, respectively. A beamstop is positioned immediately before the CCD detector. (b) Phase images of the test patterns (left) and the magnetotactic bacteria MO-1 (right).

測定では光子計数率の高いハイブリッド型・ピクセルアレイ検出器の使用が標準化している。著者らは、検出器性能によって実験的に制限されている回折強度パターンのダイナミックレンジを圧縮する方法として、暗視野X線タイコグラフィ法を提案している<sup>23)</sup>。Fig. 3に暗視野X線タイコグラフィの概念図ならびに観察例を示す。この手法は、試料上流に微小構造体を配置し、微小構造体からの散乱X線をインラインホログラフィの参照波として用いる。インラインホログラフィは、低空間周波数の情報を含むため、透過X線強度分布の有する情報を補完することができる。SPring-8 BL29XULでの実証実験の結果、30 nm厚さのタンタルテストチャートで $\sim 12\ \text{nm}$ の二次元分解能、 $\sim 0.01$ ラジアン位の位相分解能で再構成できている。また、生物試料として磁性細菌MO-1の観察を行い、MO-1の外形とマグネタイト微粒子が数珠状に繋がったマグネトソームの観察に成功している<sup>24)</sup>。

### 6. 3次元イメージングへの展開

X線タイコグラフィでは、コンピュータ断層撮影 (CT) により、試料の三次元像を再構成することが可能である。Dierolf らが2010年にマウス大腿骨の3次元再構成に成功<sup>25)</sup>して以来、凍結水和した生物細胞の質量密度の決定<sup>26)</sup>や、マイクロプロセッサ内部のクラックの観察<sup>27)</sup>など実証実験には留まらない実用性の高い応用例が報告されている。X線タイコグラフィでは、広い観察領域が得られることから大きなサイズの試料を観察することができる。ただし、空間分解能が高くなるにつれて観察可能な試料の厚みが制限されることに注意することが必要である。これは、顕微鏡における被射界深度に相当し、Chapman らの定義<sup>28)</sup>に従えば、

$$D \leq \frac{d_{x,y}^2}{2\lambda} \quad (14)$$

で与えられる。ここで、 $D$ は被射界深度、 $d_{x,y}$ は最大散乱角で決定される空間分解能、 $\lambda$ は入射X線の波長である。この問題を解決する方法として有望視されているのがマルチスライス法である。マルチスライス法は、厚みをもった試料を薄い層の積み重ねとして考え、層間での入射波面の伝播を考慮する解析法である。所望の分解能に対して式(14)で算出される被射界深度  $D$  よりも小さな層に試料を分割し解析することで、試料厚さに制限されない分解能での像再生が可能である。Maiden らは、タイコグラフィの位相回復アルゴリズムにマルチスライス法を組み込み、可視光領域のタイコグラフィにおいてマルチスライス像再生を実証した<sup>29)</sup>。その後、著者らのグループによって、X線領域におけるマルチスライス像再生が実証され<sup>30)</sup>、被射界深度を越える厚みをもった試料の三次元観察へ向け研究が進められている。Fig. 4 に著者らの研究例を示す<sup>31)</sup>。試料には白金を成膜した4枚のメンブレンを貼り合わせた4層構造体を利用し、それぞれの層間距離は上流から  $100 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ , トータルの試料厚さは  $210 \mu\text{m}$  である。式(14)に従うと、X線エネルギー  $6.5 \text{ keV}$  において達成可能な分解能は  $400 \text{ nm}$  となる。マルチスライス法を組み込んだ位相回復計算は、像再生する情報量の増加から一般的な解析よりも困難であることが知られている。そこで、試料を歳差運動軌道に配置した測定 (プリセッション測定) を付加的に行い、取得した全てのデータを利用した位相回復計算を行うことで像再生が容易になる。Fig. 4(b) にマルチスライス解析により再構成した試料位相像を示す。それぞれの層で線幅  $100 \text{ nm}$  程度の構造が鮮明に再構成されており、マルチスライス法が被写界深度よりも厚い試料の高分解能観察に有用であることを裏付ける結果となっている。また、最近では、プリセッション測定を用いたマルチスライスX線タイコグラフィにより、多層配線

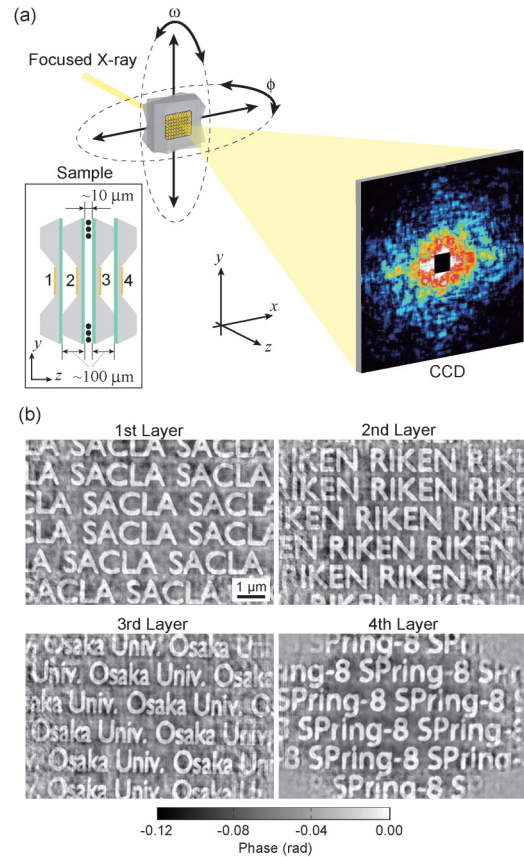


Fig. 4 (Color online) (a) Schematic of the precession X-ray ptychography experiment. The incident X-ray angle was controlled by adjusting a two-axis rotational stage, where  $\phi$  and  $\omega$  are the horizontal and vertical tilt angles, respectively. Ptychographic diffraction pattern data set were collected at  $(\phi, \omega) = (0^\circ, 0^\circ), (1^\circ, 0^\circ), (-1^\circ, 0^\circ), (0^\circ, 1^\circ),$  and  $(0^\circ, -1^\circ)$ . (b) Phase images of the test sample reconstructed from ptychographic diffraction patterns recorded at five incident angles.

基板の非破壊・三次元観察にも成功している<sup>32)</sup>。今後、更に研究が進むことで  $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$  を越えるサイズの試料を  $10 \text{ nm}$  より優れた空間分解能で三次元観察することも可能となるであろう。

### 7. 磁気・化学イメージングへの展開

X線タイコグラフィのもう一つの展開として、磁気・化学イメージングが挙げられる。これは、吸収像と位相像に加えて、磁気状態や化学状態を可視化し、試料を多角的に解析するものである。いずれも元素の吸収端近傍のエネルギーで測定を行う。これまでに著者らは、吸収端下の2つのX線エネルギーに対する位相像の応答の違いを利用することで、金/銀ナノボックスの元素分布を高分解能で観察することに成功している<sup>33)</sup>。磁気状態や化学状態を可視化するには、吸収端上での測定も必要になる。磁気状態の可視化のためには、円偏光X線に対する磁性材料の



磁気円二色性を利用する。X線タイコグラフィによる磁気イメージングは、Advanced Photon Sourceの軟X線ビームラインにおいて、FeGd多層膜の観察で実証された<sup>34)</sup>。その後、硬X線領域における磁気イメージングは、Swiss Light Source (SLS)のグループによってFeGd多層膜の観察で実証された<sup>35)</sup>。また、2017年にはSLSの同グループによって三次元磁気イメージングが報告された<sup>36)</sup>。一方、化学状態分布の可視化のためには、吸収端を含む複数のX線エネルギーでタイコグラフィ測定を行う。エネルギー毎に再構成された振幅像から、空間的に分解されたナノスケールX線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを取得することができ、局所的な化学状態を議論できる。X線タイコグラフィによる化学状態イメージングは、吸収断面積の大きな軟X線領域において先行し、Advanced Light Sourceのグループによって初めて報告された<sup>37)</sup>。また、同じグループによってその後もLiFePO<sub>4</sub>ナノプレート材料<sup>38,39)</sup>や、磁性細菌内部のマグネタイト<sup>40)</sup>、接触分解用触媒材料<sup>41)</sup>など幅広い試料の観察に応用されている。一方で、硬X線領域における化学状態イメージングは、X線吸収断面積が小さく振幅像の再構成が困難であったことから行われてこなかった。しかし、硬X線を利用することでマイクロメートル程度の厚みを持ったバルク材料の化学状態を観察することが可能となり、さらにCT測定を組み合わせることで三次元化学状態ナノイメージングへの展開も期待できる。

著者らは、SPRING-8において硬X線タイコグラフィによる化学状態イメージングの手法開発および応用研究に取り組んでいる。硬X線領域の微弱なXAFSを再構成するために、Kramers-Kronigの関係式(KKR)を拘束条件として追加した反復的位相回復法を提案した<sup>42)</sup>。そして、SPRING-8 BL29XULにおける実証実験では、文字列パターンを加工したMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜材料を測定した。6.554 keVにおいて再構成された振幅像と、それらから得られた空間分解XAFSスペクトルをFig. 5に示す。KKR拘束を利用

したときに再構成されたXAFSスペクトルの方が、透過配置において取得されたXAFSスペクトルに近いことが分かる。さらに応用研究として、自動車の排ガス浄化触媒システムにおいて助触媒として用いられる酸素吸蔵放出材料Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(CZ: 7 ≤ x ≤ 8)を測定し、酸化途中のCZ粒子の二次元価数イメージングに成功している<sup>43)</sup>。

## 8. 将来展望

次世代放射光計画において、X線タイコグラフィは重要な顕微法の一つとして挙げられる。その理由は、X線タイコグラフィが高い空間分解能を有することに他ならない。次世代放射光では、放射光のコヒーレントフラックスが現状のSPRING-8の10倍から100倍向上し、X線タイコグラフィの更なる高空間分解能化、高スループット化を期待できる。現状では、数μm視野を維持しつつ、10 nm程度の空間分解能を有する二次元試料像を取得するには、数分から数時間要する。次世代放射光では同程度の測定時間で三次元イメージングが可能となる。また、エネルギー軸方向に発展させた測定も数時間のオーダーで可能となる。著者らが最近行った三次元価数識別イメージングの実験では、一つのサンプルで取得する回折強度パターンが10万枚を超えた。次世代放射光では、このような多次元データを大量に扱う必要がある。現状では、像再生までは半自動で行えるが、その先にある構造-機能相関の解析は人の感に頼っている。次世代放射光では、機械学習のような情報科学的な手法を駆使した特徴量解析を行わない限り、大量のイメージングデータに埋もれた重要な情報を抽出することは困難かもしれない。また、次世代放射光では、CXDIによるナノ構造の時間発展可視化研究も大いに進展するであろう。この際、試料走査を必要とするX線タイコグラフィでは、時間分解能の大きな向上は見込めないため、拡がった試料をワンショットで観察できるCXDIの開発が望まれる。これに関して、これまで幾つかの提案があるが<sup>44-46)</sup>、様々な理由で普及には至っていない。今後、日本で建設される次世代放射光施設では、CXDIに特化したイメージングビームラインが設置されることを期待したい。そこでは、CTによる3次元イメージングや磁気・化学イメージング技術を駆使した様々な試料のナノ構造-機能解析が行われ、新たな物質創成や生命機能の理解へと繋がる研究が展開されるであろう。

## 謝辞

本稿を執筆するにあたり、大阪大学大学院工学研究科の大学院生 広瀬真氏と下村啓氏にご協力頂いた。お二人には心より感謝申し上げます。

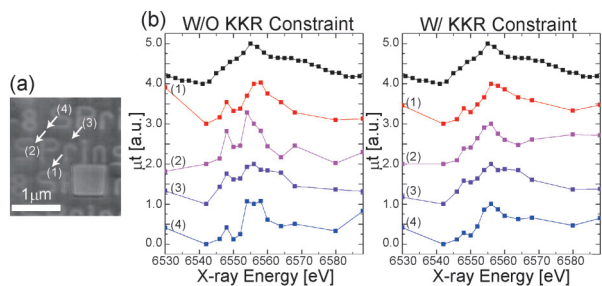


Fig. 5 (Color online) (a) Amplitude image reconstructed at 6.554 keV. (b) Near-edge XAFS spectrum of the sample measured in transmittance geometry using a focused X-ray beam (top). Near-edge XAFS spectra reconstructed by X-ray ptychography without (left) and with (right) using the KKR constraint. The spectra were extracted from the 40 × 40 nm<sup>2</sup> regions (2 × 2 pixels) indicated by the arrows in (a).

## 参考文献

- 1) H. N. Chapman and K. A. Nugent: *Nat. photonics* **30**, 833 (2010).
- 2) J. Miao *et al.*: *Nature* **400**, 342 (1999).
- 3) 西野吉則, 石川哲也: *放射光* **19**, 3 (2006).
- 4) 中迫雅由ら: *放射光* **26**, 11 (2013).
- 5) W. Hoppe: *Acta Cryst.* **A25**, 495 (1969).
- 6) R. H. T. Bates and J. M. Rodenburg: *Ultramicroscopy* **31**, 303 (1989).
- 7) P. D. Nellist, B. C. McCallum and J. M. Rodenburg: *Nature* **374**, 630 (1995).
- 8) H. N. Chapman: *Ultramicroscopy* **66**, 153 (1996).
- 9) H. M. L. Faulkner and J. M. Rodenburg: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023903 (2004).
- 10) J. M. Rodenburg and H. M. L. Faulkner: *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4795 (2004).
- 11) J. M. Rodenburg, A. C. Hurst and A. G. Cullis: *Ultramicroscopy* **107**, 227 (2007).
- 12) J. M. Rodenburg *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 034801 (2007).
- 13) A. M. Maiden and J. M. Rodenburg: *Ultramicroscopy* **109**, 1256 (2009).
- 14) P. Thibault *et al.*: *Ultramicroscopy* **109**, 338 (2009).
- 15) P. Thibault *et al.*: *Science* **321**, 379 (2008).
- 16) P. Thibault and A. Menzel: *Nature* **494**, 68 (2013).
- 17) O. Bunk *et al.*: *Ultramicroscopy* **108**, 481 (2008).
- 18) J. N. Clark *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 113901 (2014).
- 19) X. Huang *et al.*: *Sci. Rep.* **5**, 9074 (2015).
- 20) N. Burdet *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **108**, 071103 (2016).
- 21) Y. Takahashi *et al.*: *Phys. Rev. B* **80**, 054103 (2009).
- 22) Y. Takahashi *et al.*: *Phys. Rev. B* **83**, 214109 (2011).
- 23) A. Suzuki and Y. Takahashi: *Opt. Express* **23**, 16429 (2015).
- 24) A. Suzuki *et al.*: *Sci. Rep.* **6**, 35060 (2016).
- 25) M. Dierolf *et al.*: *Nature* **467**, 436 (2010).
- 26) A. Diaz *et al.*: *J. Struct. Biol.* **192**, 461 (2015).
- 27) M. Holler *et al.*: *Nature* **543**, 402 (2017).
- 28) H. N. Chapman *et al.*: *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 1179 (2006).
- 29) A. M. Maiden *et al.*: *J. Opt. Soc. Am.* **29**, 1606 (2012).
- 30) A. Suzuki *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 053903 (2014).
- 31) K. Shimomura *et al.*: *Phys. Rev. B* **91**, 204114 (2015).
- 32) K. Shimomura *et al.*: *Acta Crystallogr. A* **74**, 66 (2018).
- 33) Y. Takahashi *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **99**, 131905 (2011).
- 34) A. Tripathi *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 13393 (2011).
- 35) C. Donnelly *et al.*: *Phys. Rev. B* **94**, 064421 (2016).
- 36) C. Donnelly *et al.*: *Nature* **457**, 328 (2017).
- 37) D. A. Shapiro *et al.*: *Nat. Photonics* **8**, 765 (2014).
- 38) M. Farmand *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **110**, 063101 (2017).
- 39) Y. Yu *et al.*: *Nano Lett.* **15**, 4282 (2015).
- 40) X. Zhu *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 8219 (2016).
- 41) A. M. Wise *et al.*: *ACS Catalysis* **6**, 2178 (2016).
- 42) M. Hirose *et al.*: *Opt. Express* **25**, 8593 (2017).
- 43) M. Hirose *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.* **130**, 1490 (2018).
- 44) B. Abbey *et al.*: *Nat. Physics* **4**, 394 (2008).
- 45) F. Zhang *et al.*: *Nat. Commun.* **7**, 13367 (2016).
- 46) K. P. Khakurel *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **24**, 142 (2017).

## 著者紹介



## 高橋幸生

大阪大学大学院工学研究科 准教授  
(兼) 理化学研究所放射光科学総合研究センター チームリーダー

E-mail takahashi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

専門: コヒーレント X 線光学, 位相回復, X 線構造解析

## 【略歴】

2004年, 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了(期間短縮), 博士(工学), 2004年-2005年 日本学術振興会特別研究員 PD, 2005年-2007年 理化学研究所 基礎科学特別研究員, 2007年-2011年 大阪大学大学院工学研究科 特任講師。2011年より同准教授。2014年より理化学研究所放射光科学総合研究センター チームリーダーを兼務。

## Frontier of fine structure visualization by X-ray ptychography

**Yukio TAKAHASHI** Department of Engineering, Graduate School of Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan  
RIKEN SPring-8 Center, Kouto, Sayo-cho, Sayo, Hyogo, 679-5148, Japan

**Abstract** X-ray ptychography, which is a scanning imaging technique using coherent X-rays, can visualize nanoscale structures of extended objects. Since the first demonstration of X-ray ptychography based on phase retrieval calculation in 2007, its measurement and analytical techniques have been dramatically progressed. Especially, three-dimensional imaging techniques using computed tomography and magnetic/chemical imaging techniques in combination with spectroscopy are remarkably developed. X-ray ptychography will become one of the main X-ray imaging techniques in the next-generation synchrotron facilities.