

■第27回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

走査型透過 X 線顕微鏡による構造材料中の化学構造の不均一性の研究とその産業への応用

原野貴幸 (日本製鉄株式会社 技術開発本部)

1. はじめに

鉄鋼材料や炭素繊維強化プラスチック、セメントなどの構造材料の殆どは、複数の物質が混在する複合材料であり、その不均一性を捉えるためには、顕微鏡法が必須の計測手法である。また、構造材料の高機能化のためには、従来多くの工業上重要な物性（強度、弾性、加工性等）を説明してきた古典的な材料中の原子描像だけでなく、原子の電子論的な役割（化学結合の種類、価数、官能基、分子配向等の化学構造（≡化学状態、電子状態））を明らかにすることが今後ますます重要になると著者は考える。

この顕微鏡法と化学構造計測を同時に実現する手法の一つが、走査型透過 X 線顕微鏡（Scanning transmission X-ray microscopy: STXM）である¹⁾。本稿では著者らの STXM を用いた最近の研究を紹介する²⁻⁴⁾。また、折角いただいた放射光学会誌への執筆機会であるので大変僭越ではあるが、私見として、今後の X 線吸収分光イメージング技術と、受賞題目にもある放射光の産業での利活用への期待について述べたい。

2. 走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM)

Fig. 1 に STXM の概念図を示す。STXM では、Fresnel zone plate (FZP) 等で放射光を集光した後、Ordering sorting aperture (OSA) で 1 次回折光のみを選択した光を試料に照射し、透過法で X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) スペクトルを取得する。検出器には光電子増倍管が用いられることが多い。試料を光軸に垂直

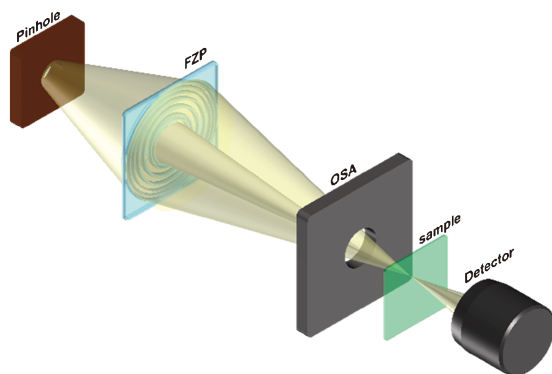


Fig. 1 (Color online) Schematic diagram of STXM.

な平面で走査することで、各測定点に XAS スペクトルを持ったデータセットを取得できる。透過法のため、原則、試料の薄片加工が必須である。薄片試料の厚みは、計測する元素の含有量やそれが含まれる物質の密度により最適化（edge jump 前後での $\Delta\mu t \sim 1$ 程度）する必要がある。集光イオンビームやウルトラマイクロームで加工する場合が多い。STXM で得られる像の空間分解能は集光径で決まり、約 30–100 nm が一般的である。また、放射光の特徴である偏光を活かし、直線偏光を用いることで分子軌道の配向、円偏光を用いることでスピンや軌道の磁気モーメント等の磁気状態の計測にも利用できる。現在、国内では、KEK-PF BL-19（2018年7月までBL-13）と UVSOR BL4U の 2 ビームラインで STXM が稼働しており、それぞれのビームラインの特長を生かした研究が展開されている⁵⁻⁸⁾。

3. STXM による分子軌道配向分布の可視化^{2,3)}

直線偏光と注目する分子軌道の向きの成す角度を ϕ とすると、その軌道への X 線吸収強度は、 $\cos^2\phi$ に比例することが知られている⁹⁾。著者らはこの原理を利用し、光軸周りの複数の回転角において、注目する軌道への励起エネルギーで X 線吸収像を撮像し、試料の各位置における吸収強度の変化から、各位置の分子軌道の配向角を決定できるのではないかと考えた。著者らは、本手法を用いてピッチ系炭素繊維²⁾や天然球状黒鉛内部^{2,3)}の π^* 軌道の分布の可視化に成功した。以下では、著者らが開発した高精度に回転角を制御可能な回転ホルダーを用いた天然球状黒鉛の結果について述べる^{2,3)}。Fig. 2 に、複数の回転角において、炭素の $1s \rightarrow \pi^*$ の吸収に相当する $E = 285.7$ eV の吸収強度で撮像した天然球状黒鉛の X 線吸収像を示す。同一の試料位置でも、試料と偏光電場の相対角関係により吸収コントラストが変化していることが確認できる。なお本実験は、KEK-PF BL-19 で行った。BL-19 では水平及び垂直の直線偏光が利用できるため、1 つの実験配置で 2 条件の試料と偏光の相対角関係での X 線吸収像を取得できる。Fig. 2(j) に示した 3 領域（#1–3）の $E = 285.7$ eV における X 線吸収強度（ $E = 292.0$ eV の強度で規格化）の回転角度依存性が Fig. 3 である。Fig. 3 の曲線の極大値を算出することで、各領域における天然球状黒鉛中の π 軌道の配向角を Fig. 4 の様に決定することに成功した。本手法によ

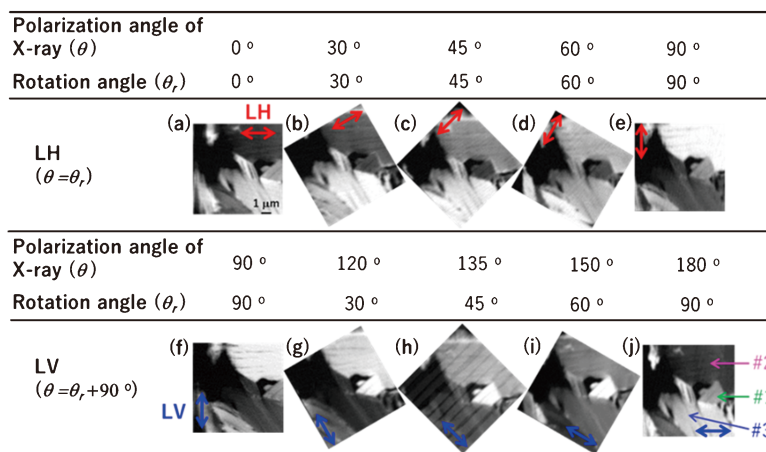


Fig. 2 (Color online) X-ray absorption images of natural spheroidal graphite at 285.7 eV, measured at a wide range of polarization angles, $\theta = 0^\circ - 180^\circ$ for the LH and LV modes; the FOV is $9\ \mu\text{m} \times 9\ \mu\text{m}$ with a pixel size of $90\ \text{nm}^2$.

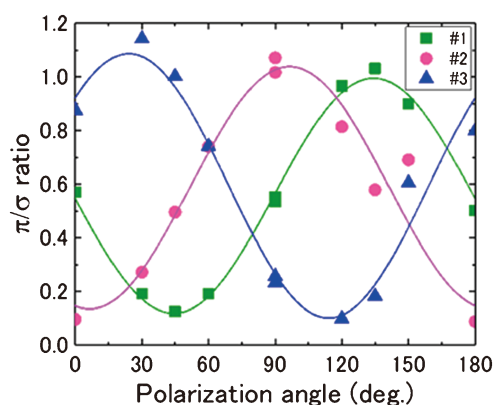


Fig. 3 (Color online) Rotational dependence of π^*/σ^* ratio (absorbance ratios at 285.7 and 292.0 eV) in areas #1, #2, and #3 shown in Fig. 2(j). The three solid-line curves are the results of the nonlinear fitting based on $\cos^2\theta$ curve.

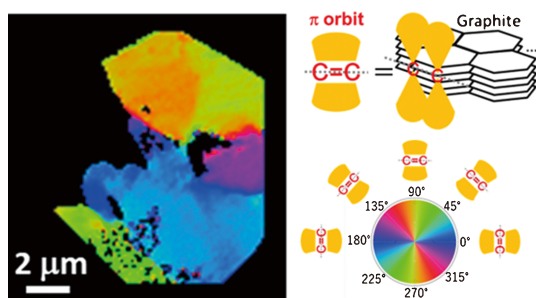


Fig. 4 (Color online) Maps of orientation angle of natural spheroidal graphite²⁾.

り、従来の計測手法では困難であったサブミクロン以下の空間分解能での分子軌道配向の可視化が可能になった。今後、炭素材料中の分子配向を有した組織の計測が可能になり、より微細な組織設計が進むことが期待される。

4. STXM による表面とバルクの同時 XAS スペクトル計測⁴⁾

透過型電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法 (Electron energy loss spectroscopy: EELS) では、薄片試料の厚みを 100 nm 以下にすることが多いが、その際、試料表面の酸化や雰囲気ガスの吸着により、EELS で得られるデータが、試料内部の原子の情報を反映したものなのか、表面の影響を露わに受けてのものなのか、不明瞭な場合がある。特に、表面酸化や吸着ガスの主成分である酸素や炭素において上記の様な問題が生ずる。電子顕微鏡の分野では、様々な表面清浄化の手法¹⁰⁾が提案されているが、新たな汚染の原因や試料へのダメージが懸念される場合もある。そこで、著者らは、STXM おいて透過法と同時に、電子収量法でも XAS スペクトルを取得することで、試料の厚み方向の平均情報と試料表面の情報を同時に取得することを考えた。本実験は KEK-PF BL-13 に設置された compact STXM (cSTXM) で実施した (現在は BL-19 に設置)。Fig. 5 に透過法と電子収量法を同時の計測する STXM の実験配置を示す。OSA にバイアス電圧を印加し、X 線吸収に伴い試料に流れる電流を検出することで、電子収量法により XAS スペクトルを計測する。Fig. 6 に透過法で取得した X 線吸収像を示す。炭素 K 端 (285.4 eV) の吸収強度で鉄鋼材料中の組織を可視化することに成功した。Fig. 6 中 #1-3 は、粒状の炭化物である Cementite ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$) の領域であり、Fig. 6 中 #4 は $\alpha\text{-Fe}$ と Cementite がラメラ状組織を構成する Pearlite の領域である。また、Fig. 7(a) に、Fig. 6 中 #1-4 領域 (透過法) と試料薄片表面 (電子収量法) の炭素 K 端の XAS スペクトル、Fig. 7(b) に、Fig. 6 中 #1, 4 領域 (透過法) と試料薄片表面 (電子収量法) の鉄 L 端の XAS スペクトルを示す。粒状とラメラ状の炭化物でスペクトル形状に差異が確認された。これは同じ結晶構造であっても微細組織 (micros-

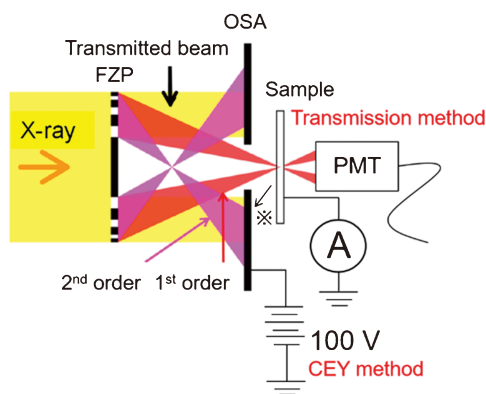


Fig. 5 (Color online) Schematic diagrams of transmission method and electron yield method in compact STXM (cSTXM) in KEK-PF⁴⁾.

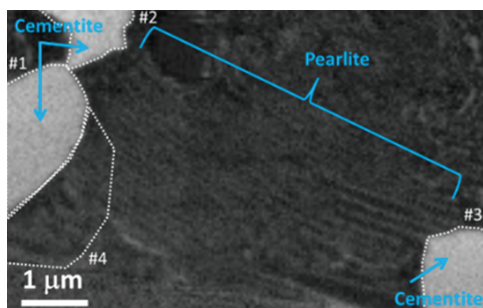


Fig. 6 (Color online) The residual image between X-ray absorption image at 280.0 eV (pre-edge) and that at 285.4 eV. The image was measured at 30 nm/pixel⁴⁾.

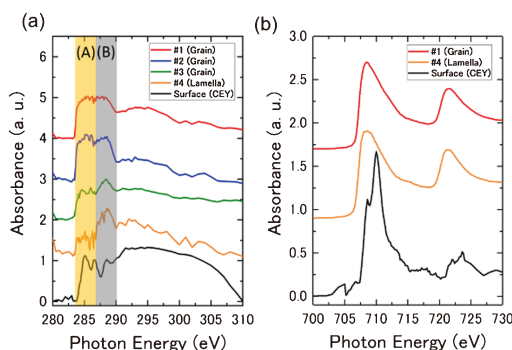


Fig. 7 (Color online) (a) Carbon *K*-edge (#1–4 and surface) and (b) iron *L*-edge spectra (#1, 4 and surface) in areas in Fig. 6 for the transmission mode and surface of the sample by the electron yield mode⁴⁾.

structure) により化学状態が異なることを示しており、微細組織そのものやその形成過程の違いにより生じた内部応力や欠陥等により炭化物内の炭素の電子状態が微妙に変化することを示唆している。また、透過法と電子収量法での XAS スペクトルの比較により、表面は酸化や吸着したガスの影響を露わに受けているのに対し、透過法ではそれらの影響が小さく、試料内部の各元素の状態を反映した

XAS スペクトルが取得できることが分かった。鉄鋼材料中の添加元素の電子状態の議論は、第一原理計算などの計算分野で先行しているが¹¹⁾、本手法により、直接的な添加元素の電子状態を決定することが可能になると期待される。

5. X 線吸収分光イメージングへの期待

今後の X 線吸収分光イメージングの技術開発の方向性としては、①3 次元化、②高空間分解能化、③計測時間の短縮、④in-situ/operando 計測への適用、が想定される。①については硬 X 線領域ではトモグラフィ法との組み合わせにより既の実現されている^{12,13)}。②については、XAS とコヒーレント X 線回折イメージング (Coherent X-ray diffractive imaging: CXDI) を組み合わせたスペクトロ X 線タイコグラフィにより、STXM よりも高空間分解能なイメージングが取得できることが報告されている¹⁴⁾。③は、限られたビームタイムの中で、不均一な材料の計測において、試料代表性の高いデータを担保するための広視野計測や、複数水準の計測を実施するために重要な要素である。加えて、計測時間の短縮は、④in-situ/operando での時間分解能の短縮も期待される。③を実現する要素技術として様々な視点で研究が行われている。ソフト面では、所望の物理量を得るために、どのようなエネルギーステップで XAS スペクトルを取得すべきかを提案する技術¹⁵⁾や、計測を終了するタイミングを予測する技術¹⁶⁾、エネルギーステップ等を減らしても所望の結果をえられるデータ解析手法¹⁷⁾などが報告されている。ハード面では、スキャンレスイメージング技術の開発や、試料走査の高速化、蛍光検出によりイメージングしたい試料領域をあらかじめ決定し、詳細なスペクトル取得の領域を削減する手法¹⁸⁾が提案されている。Raman 顕微鏡の分野では、スペクトルから算出される情報エントロピーから計測すべき領域を限定し、計測時間を短縮する方法が提案¹⁹⁾されており、放射光計測分野への展開が期待される。④については、放射光を集光する素子から試料までの距離 (Working distance: WD) を可能な限り長くとり、様々な試料環境 (温度、雰囲気、外場印加 etc.) を再現する反応セルを光学素子と試料の間に挿入可能にすることが重要である。そのためには、WD が FZP ($\sim 100 \mu\text{m}$) に比べて長い Wolter mirror ($\sim \text{cm}$) 等の光学素子²⁰⁾の活用が期待される。特に STXM は③、④の要素を発展させ、様々な分野への利活用が期待される。

6. 今後の放射光の産業利用への期待

放射光関係者の尽力により、産業界においても放射光を用いた計測手法は、比較的気軽に利用できる計測手法の一つになりつつあると著者は考える。今後、さらに放射光の

産業での利活用を進展させ、放射光が産業の発展に寄与するためには、今以上に企業が放射光施設や大学と協力し、企業側も手（自ら実験する）と頭（実験方針やデータ解析において積極的に議論/提案する）を動かして研究に取り組むことが重要である。また、公的な資金で建設された施設を利用する限り、企業であっても研究成果の公への発信は可能な限り行うべきだと考える。研究成果とは、実験結果を論文として公開することに限らず、そこで得られた知見で開発した製品を世の中で提供することを想定している。これらを公開し続けることが、施設/大学と企業がサステイナブルな連携関係を構築する上で重要であると著者は考える。産学連携の新たな形として、SPRING-8で開始される部分的な成果専有/非専有型の利用やNanoTerasuでのコアリジョンコンセプトが提案されている。著者自身も放射光ユーザーとして、産業界から放射光業界、放射光学会の発展に貢献するべく、産業利用の在り方について考え続けたい。

7. おわりに

本稿では、構造材料をcharacterizeするために開発したSTXMによる分子軌道配向イメージング技術や表面/バルクの同時XAS計測技術について紹介し、今後のX線吸収分光イメージングと放射光の産業利用への期待について私見を述べた。今回の受賞を励みに、今後も放射光業界の発展のため、1ユーザーとして放射光利用研究に精進したい。

謝辞

本研究成果は筆者自身のみの成果ではなく、多くの共同研究者との成果である。特に、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 木村正雄教授、武市泰男助教（現 阪大 助教）、山下翔平助教、若林大佑助教、分子科学研究所 大東琢治助教（現 高エネ研 准教授）、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 荒井豊博士、日本製鉄株式会社 村尾玲子博士、西原克浩博士、臼井雅史氏に感謝の意を示したい。また、著者を放射光科学の道へ導いてくださった東京大学 藤森淳名誉教授にも感謝の意を示し本稿の結びとする。

- 1) A. P. Hitchcock: Handbook of Nanoscopy, 745 (2012).
- 2) T. Harano, Y. Takeichi, T. Ohigashi, D. Shindo, E. Nemoto, D. Wakabayashi, S. Yamashita, R. Murao and M. Kimura: J. Synchrotron Radiat. **27**, 1167 (2020).
- 3) T. Harano: Doctoral thesis, SOKENDAI (Graduate University for Advanced Studies) (2021)
- 4) T. Harano, Y. Yoshimoto, Y. Takeichi, T. Tanaka, E Oda, S. Taniguchi, D. Wakabayashi, S. Yamashita, R. Murao and M. Kimura: ISIJ int. **62**, 699 (2022).
- 5) 武市泰男：放射光 **29**, 282 (2016).
- 6) 武市泰男：応用物理 **89**, 509 (2020).
- 7) 大東琢治, 小杉信博：放射光 **29**, 287 (2016).
- 8) T. Ohigashi, H. Yuzawa and N. Kosugi: Rev Sci Instrum. **91**, 103110 (2020).
- 9) J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy, Springer (1992).
- 10) W. Lengauer, J. Bauer, M. Bohn, H. Wiesenberger and P. Ettmayer: Microchim. Acta **126**, 279 (1997).
- 11) K. Ito and H. Sawada: Computational Materials Science **210**, 111050 (2022).
- 12) Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa, S. Kitaoka and M. Kimura: Microscopy and Microanalysis **24**, 484 (2018).
- 13) H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima and M. Tada: Angew. Chem. Int. ED. **56**, 9371 (2017).
- 14) M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, D. N. Nguyen, H. Matsui, H. C. Dam, M. Tada and Y. Takahashi: Commun. Chem. **2**, 50 (2019).
- 15) T. Ueno, H. Hino, A. Hashimoto, Y. Takeichi, M. Sawada and K. Ono: npj Computational Materials **4**, 4 (2018).
- 16) T. Ueno, H. Ishibashi, H. Hino and K. Ono: npj Computational Materials **7**, 139 (2021).
- 17) N. Ishiguro and Y. Takahashi: J. Appl. Cryst. **55**, 929 (2022).
- 18) G. Kourousias, F. Billè, R. Borghes, A. Alborini, S. Sala, R. Alberti and A. Gianoncelli: Scientific Reports **10**, 9990 (2020).
- 19) 河田 聡：精密加工学会誌 **87**, 740 (2021).
- 20) S. Egawa, S. Owada, H. Motoyama, G. Yamaguchi, Y. Matsuzawa, T. Kume, Y. Kubota, K. Tono, M. Yabashi, H. Ohashi and H. Mimura: Opt. Express **27**, 33889 (2019).

● 著者紹介 ●



原野 貴幸

日本製鉄株式会社 技術開発本部 主査

E-mail: harano.ya6.takayuki@jp.

nipponsteel.com

専門：X線吸収分光（特にSTXM, XMCD）、X線回折

【略歴】

2011年3月 慶應義塾大学 理工学部 物理学科卒業、2013年3月 東京大学 大学院 理学系研究科 物理学専攻 修士課程修了、2013年4月 新日鐵住金株式会社（現 日本製鉄株式会社）入社、2021年3月 総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻 博士課程修了（博士（理学））。2021年4月 日本製鉄株式会社 技術開発本部 人事部 主査（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 出向）。2023年4月 同社 技術開発本部 先端技術研究所 研究企画室 主査。