

放射光を用いた微細構造イメージングの新展開：
メソスケールでの物性を可視化する

高橋幸生

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター



内容

1. 実用材料の空間階層構造と様々な顕微鏡技術
2. X線タイコグラフィ：X線のコヒーレンスを利用したイメージング技術
3. 物性可視化の例：触媒材料中の酸素拡散経路の可視化
4. 次世代放射光施設コヒーレントX線イメージングビームライン
5. まとめ

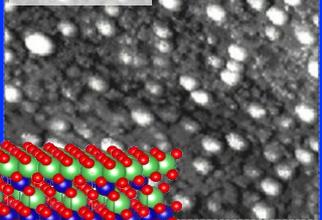
実用材料の空間階層構造

ミクروسケール (Å) モデル構造

ボトムアップ的戦略

モデル系と実材料系の特性が
完全には一致しない

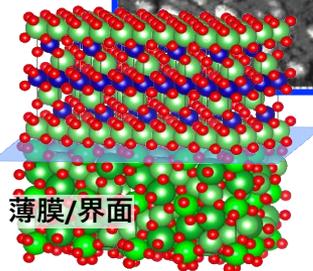
単結晶表面



分子



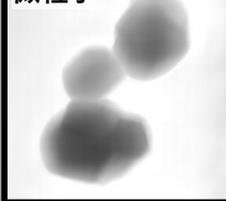
薄膜/界面



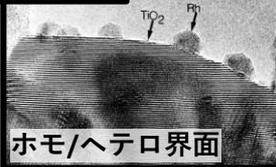
- 単純な相/構造
- プローブ顕微鏡、透過型電子顕微鏡、第一原理計算

メソスケール (nm- μ m) 組織構造

微粒子



ドメイン/粒



ホモ/ヘテロ界面

- 不均質な構造・物性

特徴的な構造パラメータから
モデルを構築できない

マクروسケール (>mm) 実材料系/デバイス



燃料電池



触媒



蓄電池



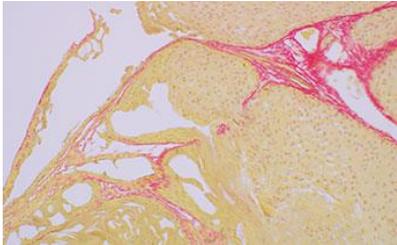
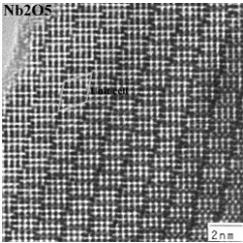
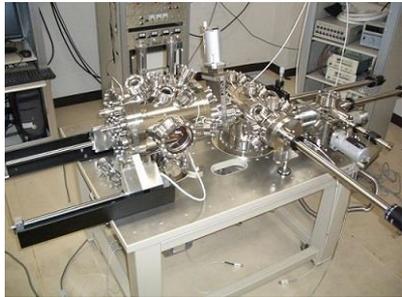
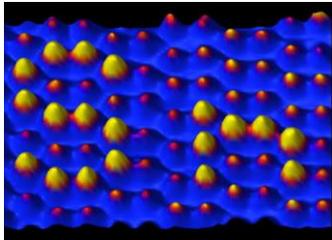
タイヤゴム

- 多成分系
- 不均一/複雑系
- X線回折、吸収分光

トップダウン的戦略

メソスケールでの組織構造および物性はブラックボックス

様々な顕微鏡技術

	光学顕微鏡	電子顕微鏡	走査プローブ顕微鏡
	  <p>オリンパスHPより</p>	  <p>東北大多元研 寺内研究室HPより</p>	  <p>東京大学 杉本研究室HPより</p>
観察対象物	透明物体、表面	薄膜、表面	固体表面
空間分解能	~200 nm	<0.05nm(0.5Å)	面内~0.2nm(2Å) 面直~0.01nm(0.1Å)

バルク材料 (>厚さ数 μm) のナノスケール非破壊観察は不得意

実験室X線源を用いた構造解析技術

X線: 高い透過力、短波長電磁波

Bragg回折に基づく 原子レベル結晶構造解析

全自動多目的X線回折装置 SmartLab



小角散乱に基づくナノ構造解析

ナノスケールX線構造評価装置 NANOPIX



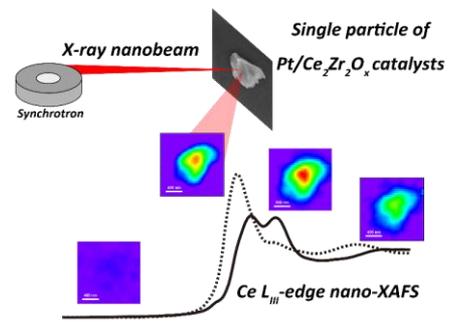
RIGAKU HPより

原子・ナノレベル構造解析 (マクロスケールでの“平均”)

放射光X線顕微鏡：厚い試料の微細構造観察

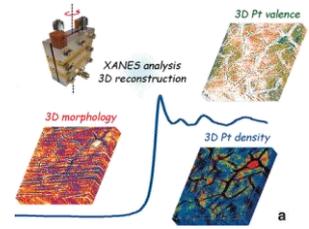
放射光X線：高い指向性⇒顕微鏡

走査型透過顕微法 (STXM)

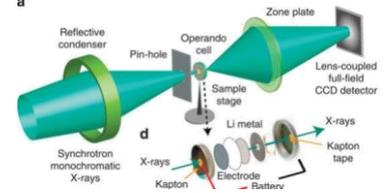


M. Tada et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14910.
N. Ishiguro et al. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1563.
H. Matsui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12022.

結像型顕微法 (TXM)



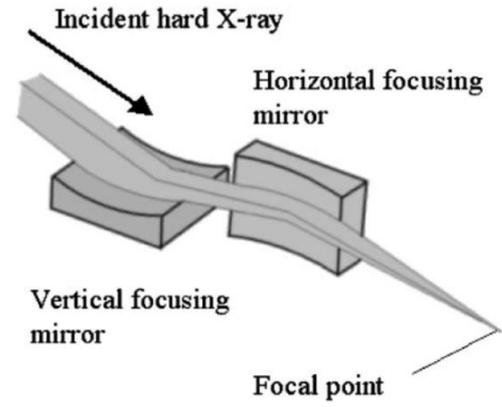
H. Matsui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12022.



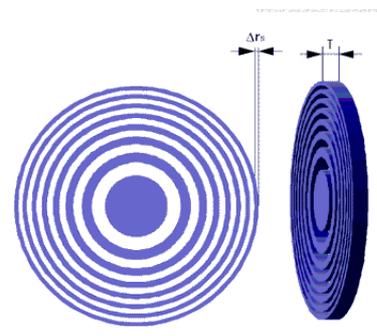
L. Li et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6883.

実用的な空間分解能：50～100nm

Kirkpatrick-Baez集光鏡



フレネルゾーンプレート

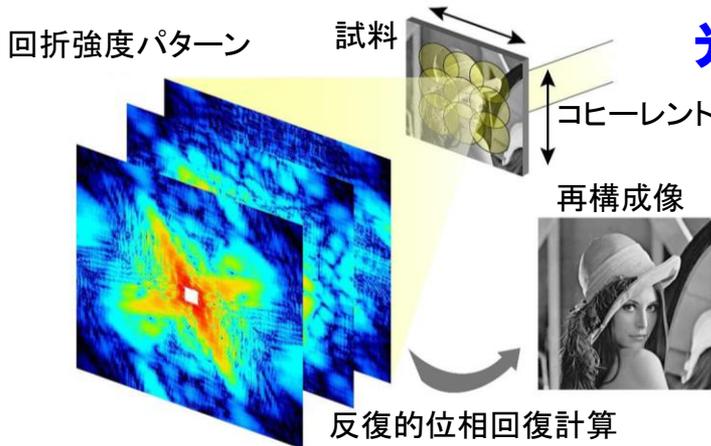


集光・結像素子の性能によって空間分解能が大きく制限

X線タイコグラフィ

光の可干渉性を利用したレンズレスイメージング技術

J.M.Rodenburg *et al.*, PRL **98**,034801(2007)



1. (広がった)試料にコヒーレントX線ビームを照射
2. 試料を光軸垂直面内にビームの一部が重複するように二次元走査し、走査各点で回折強度パターンを取得
3. 回折強度パターンに反復的位相回復計算を実行し、試料像を再構成
⇒高精度対物レンズの作製が難しいX線領域において有用

放射光を利用したナノ構造解析技術

高分解能・高感度X線タイコグラフィ法の開発

$$|Q| = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$$

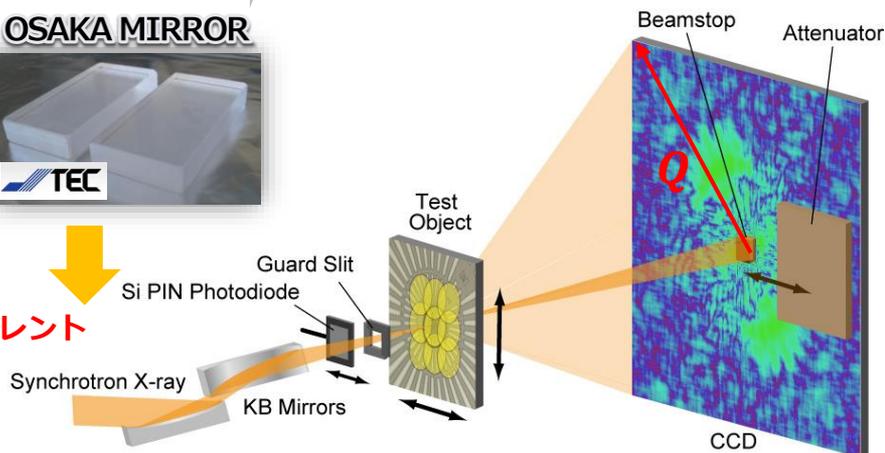
再構成像の分解能

$$1/|Q|$$

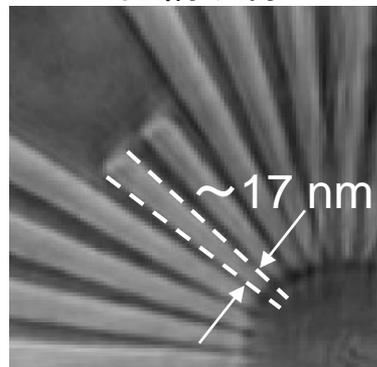
OSAKA MIRROR



高強度コヒーレント
X線の形成



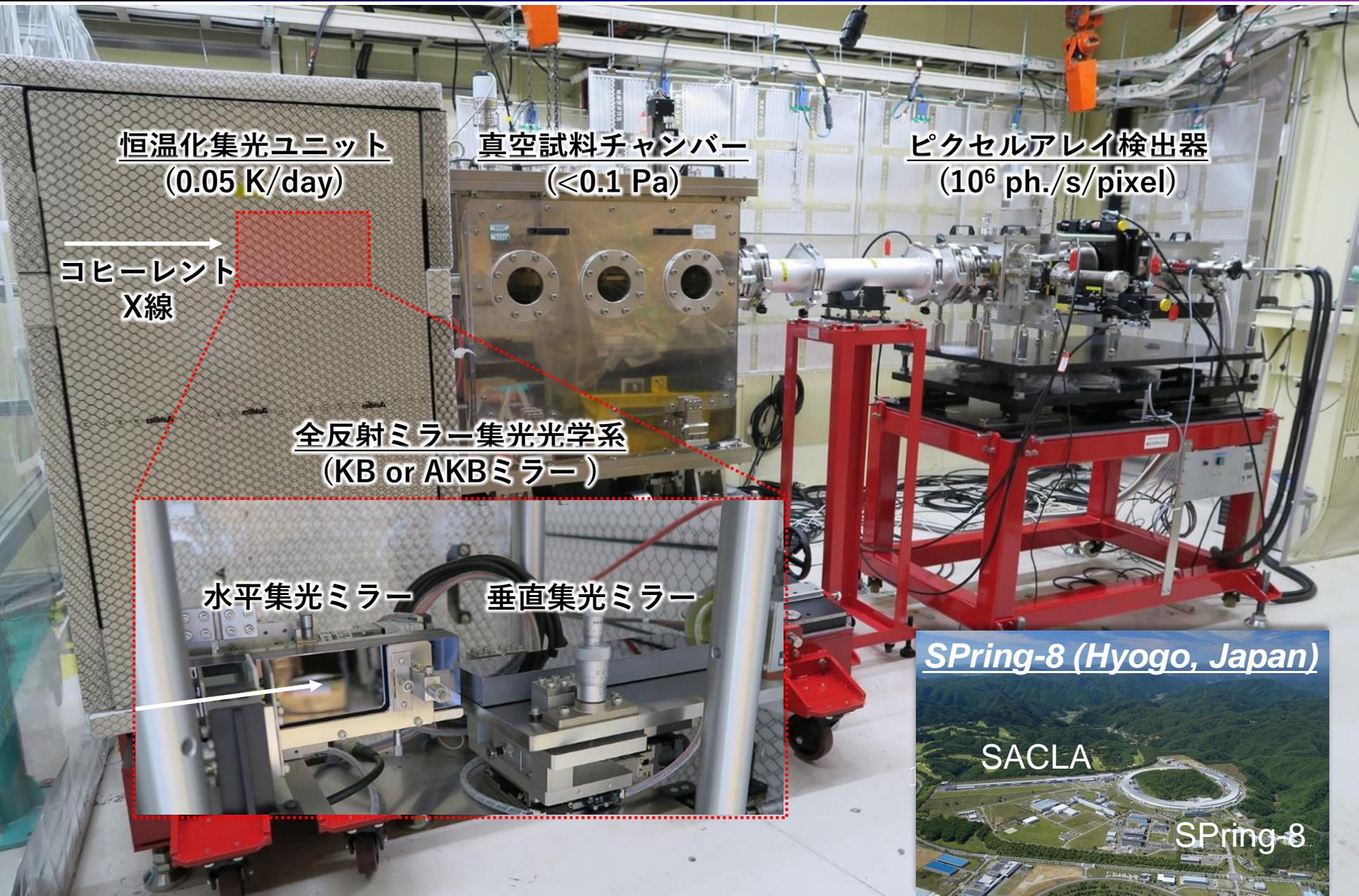
再構成像



- 6.5keV
- 12nm厚Taチャート
(位相シフト: $\lambda/251$)
- 1.1×10^{10} photons/s
- 露光時間: 36秒/1点
- **分解能: 13nm**
(位相回復伝達関数による解析)

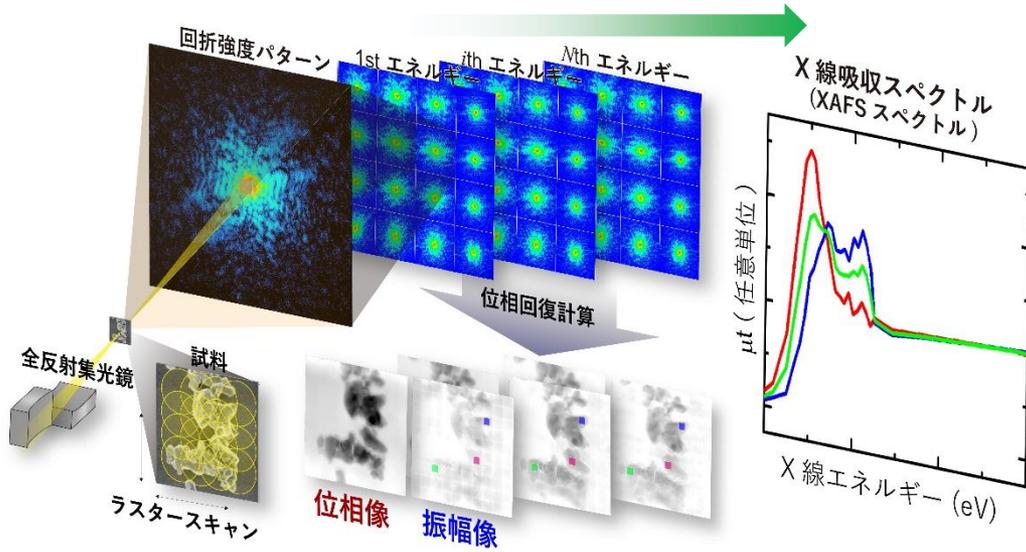
世界最高水準の空間分解能を実現

X線タイコグラフィ装置@SPring-8 BL29XUL



X線タイコグラフィによるナノスペクトロスコピー

入射X線エネルギー軸方向へ発展



X線タイコグラフィ

- ナノ構造可視化法

X線吸収微細構造(XAFS)法

- 化学状態分析法

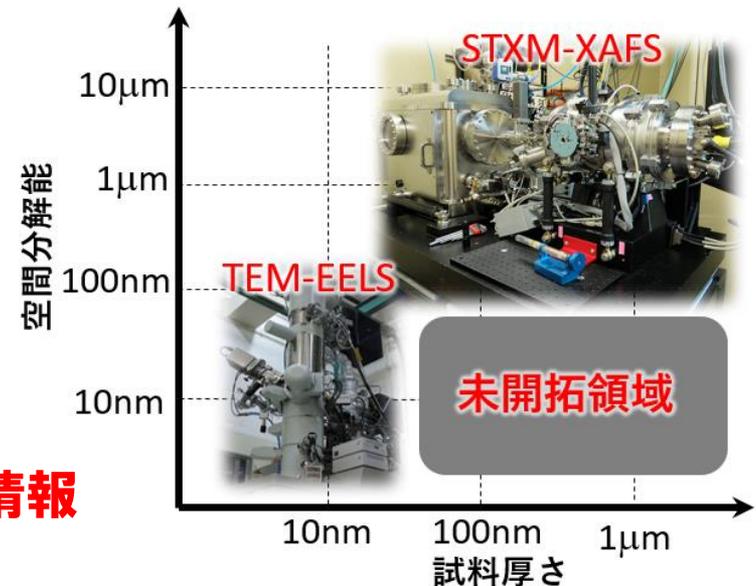
融合

タイコグラフィXAFS法
試料の組織構造と化学状態を
ナノメートル空間分解能で可視化

一般的な顕微分光法

- 電子エネルギー損失分光法(TEM-EELS)
D. Muller *et al.*, Nature **430**, 657-661 (2004)
- 透過型X線顕微鏡(STXM-XAFS)
E. Smit *et al.*, Nature **456**, 222-225 (2008)

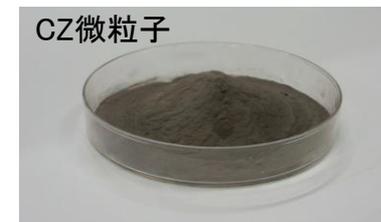
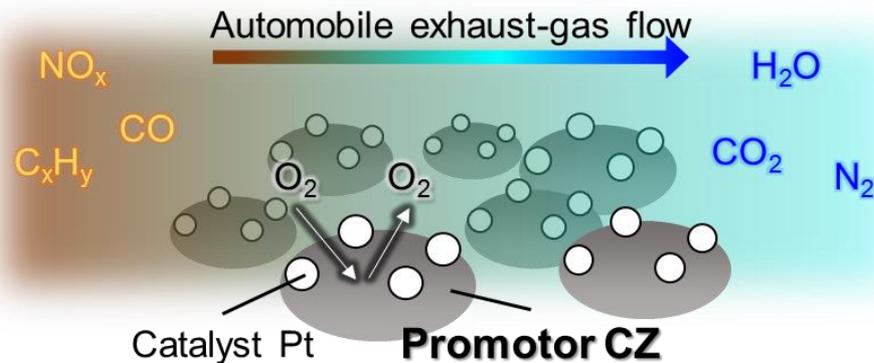
未開拓領域: 厚いバルク試料のナノスケール情報
“タイコグラフィXAFS法”



触媒材料：酸素吸蔵・放出材料 $Ce_2Zr_2O_x$ (CZ-x)

セリア・ジルコニア(CZ)微粒子

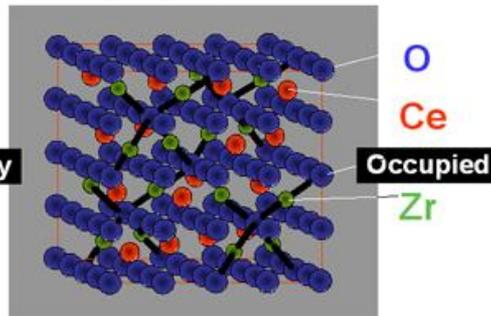
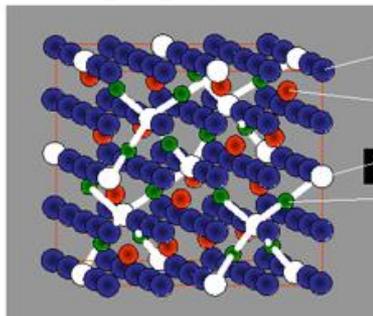
自動車排ガス浄化システム



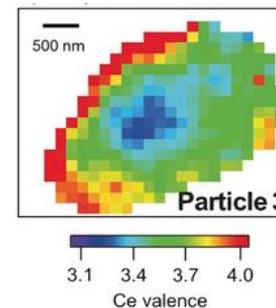
- 貴金属ナノ粒子(主触媒)を担持するCZ粒子(助触媒)
 - 酸素吸蔵・放出能を有するため、酸素濃度を制御し、理想的な空燃比を維持
- CZ粒子の中での酸素拡散機構は未だブラックボックス**

酸素放出状態
 $Ce_2Zr_2O_7$ (Ce^{3+})

酸素吸蔵状態
 $Ce_2Zr_2O_8$ (Ce^{4+})



STXM-XAFS法による研究



空間分解能='集光径'

400nm × 150nm

H. Matsui, M. Tada *et al.*,

Angew. Chem. Int. Ed.

55, 12022–12025 (2016).

広視野・高空間分解能で複数粒子の酸化状態を可視化

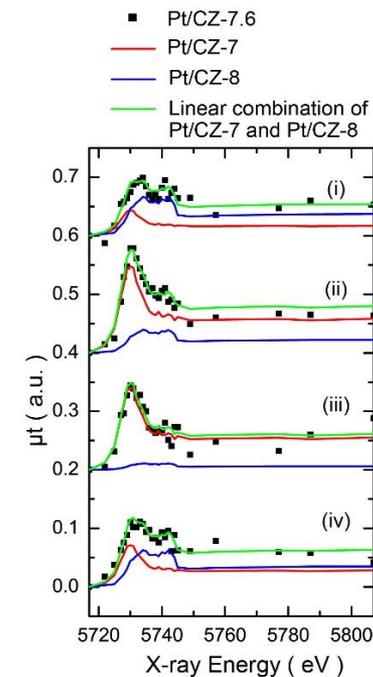
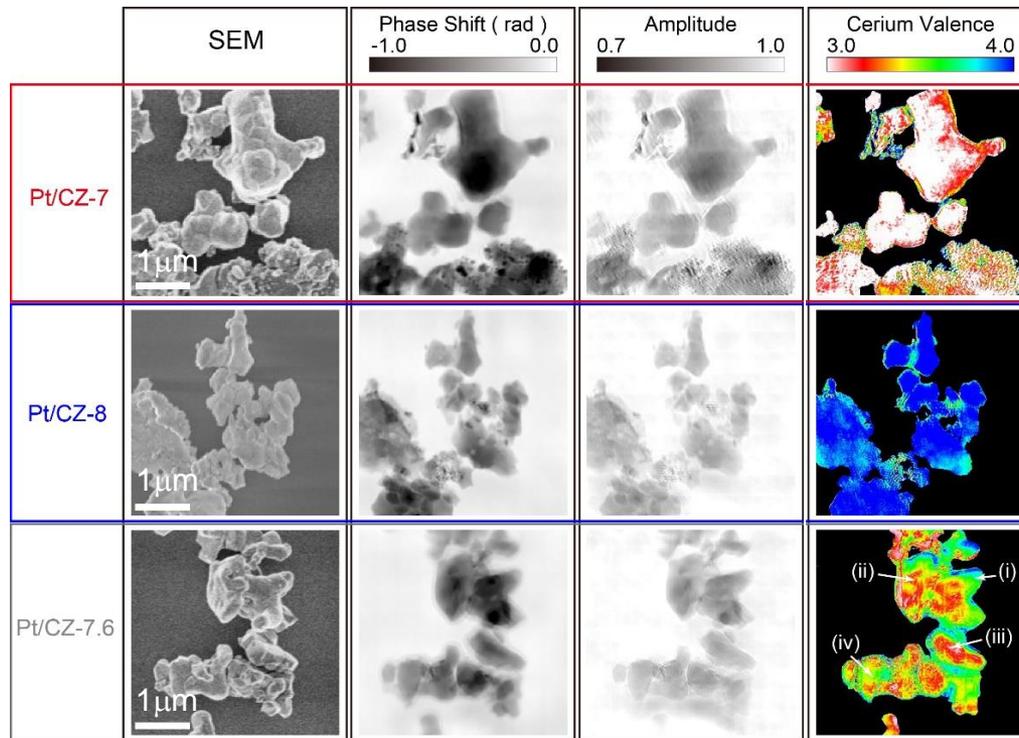
タイコグラフィXAFS法による価数識別ナノイメージング

- 測定試料: $<1\mu\text{m}$ 厚1wt%Pt/CZ
 - i. CZ7 (酸素放出)
 - ii. CZ8 (酸素吸蔵)
 - iii. CZ7.6 (酸素吸蔵途中)
- 入射波動場: 500nm集光ビーム
- X線エネルギー: 5.707-5.807keV (32点)
- 走査点数: 9×9 steps
- 露光時間: 4.0s/step

酸素放出

酸素吸蔵

中間状態

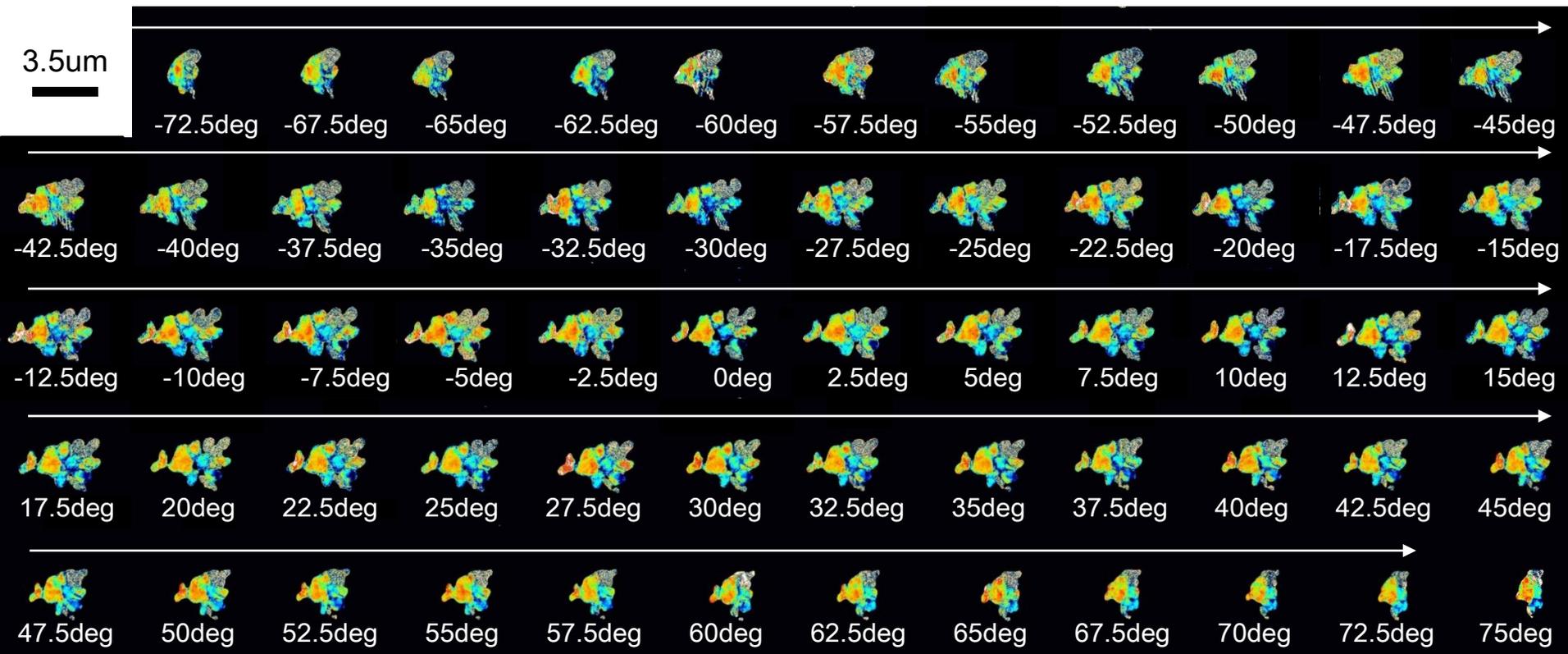
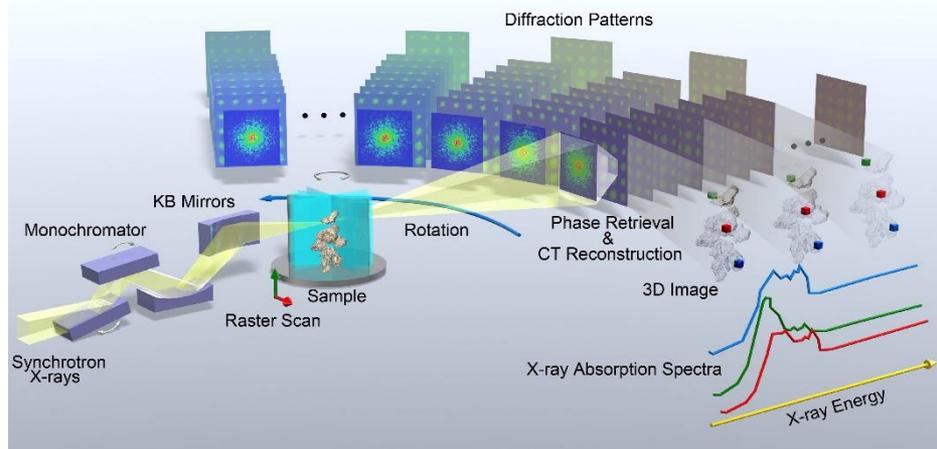


(ピクセルサイズ: 13nm、分解能40-50nm)

粒子内酸素拡散に起因する複雑なドメイン構造が形成

2次元から3次元へ: CT再構成

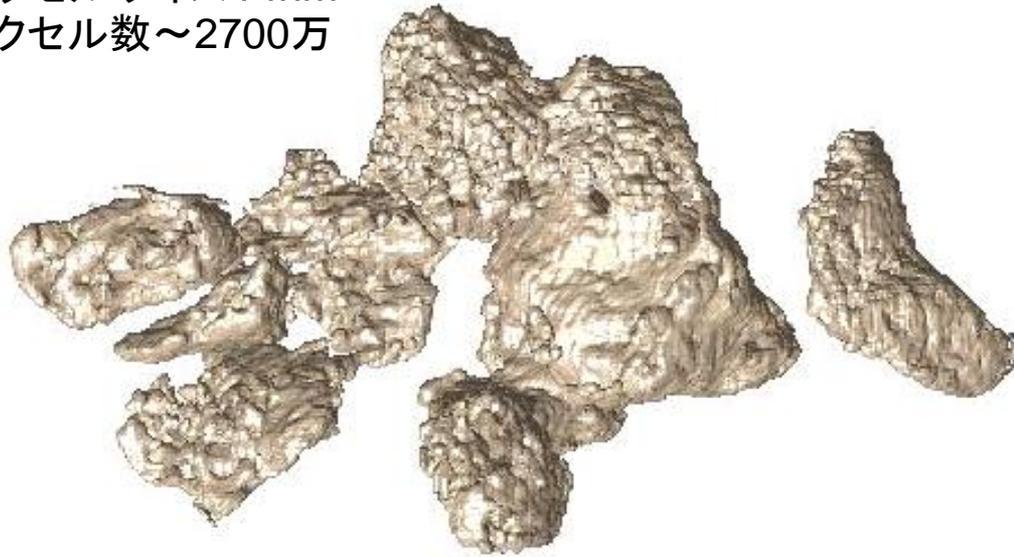
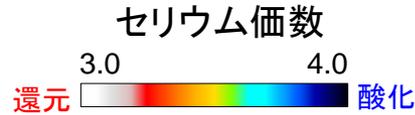
- 測定試料: **部分酸化CZ-x粒子**
- 入射波動場: 500nm集光ビーム
- 走査点数: 8×8
- X線エネルギー: 5.700-5.762keV(29点)
- 角度: $-75^\circ \sim 75^\circ$ (2.5° ステップ)
- 露光時間: 0.6~4.0s/step
- 測定時間: **5日間**
- 回折強度パターンの枚数: **109,312 (>1 TByte)**



三次元価数分布像：ビッグデータ

三次元Ce価数分布

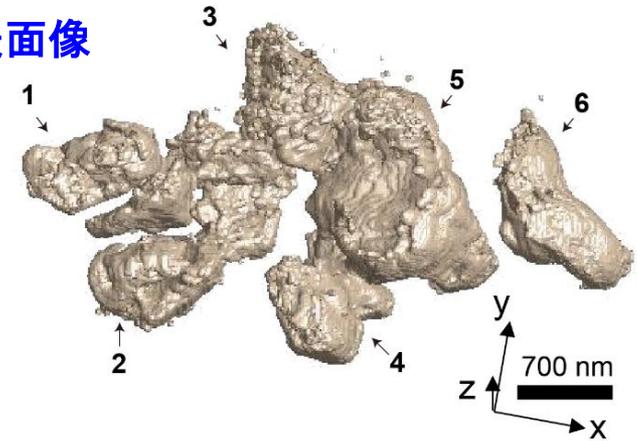
ボクセルサイズ14nm
ボクセル数~2700万



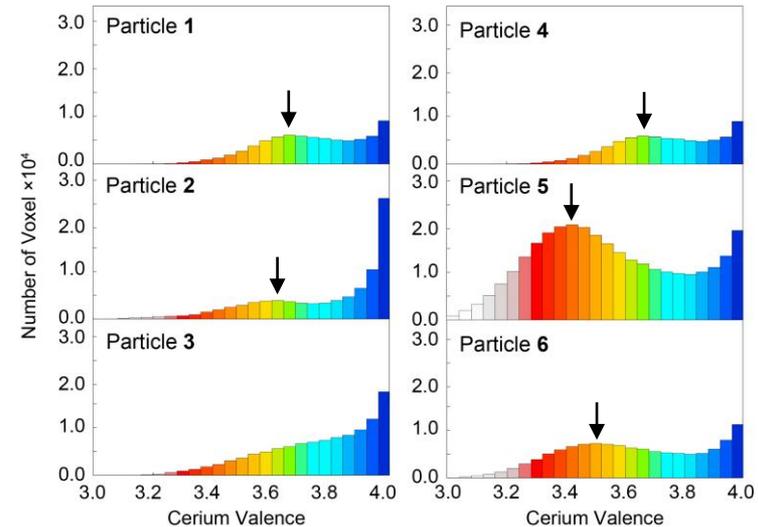
準安定相 (Ce^{3.5+}相) の存在を確認

データ科学的アプローチ

表面像



Ce価数分布のヒストグラム



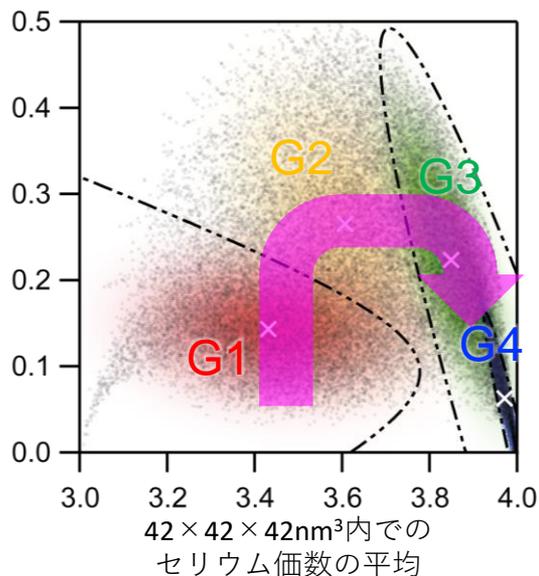
データ科学的アプローチによる酸化状態の解析

記述子

- $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ ($3 \times 3 \times 3$ ボクセル)内のCe価数の**平均値**
- $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ ($3 \times 3 \times 3$ ボクセル)内のCe価数の**標準偏差**

⇒教師なし学習

ガウス混合モデルによる Ce価数分布傾向の分類



4種類の酸化状態に分類

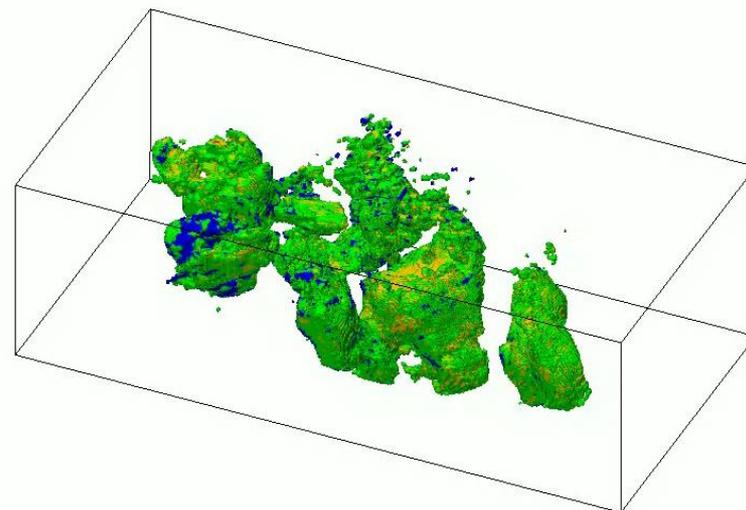
G1 : 酸化がそれほど進行していない領域

G2 : 平均価数3.5を超え、ドメイン内で価数標準偏差が大きい領域

G3 : 酸化反応が収束しつつある領域

G4 : 酸化がほとんど完了している領域

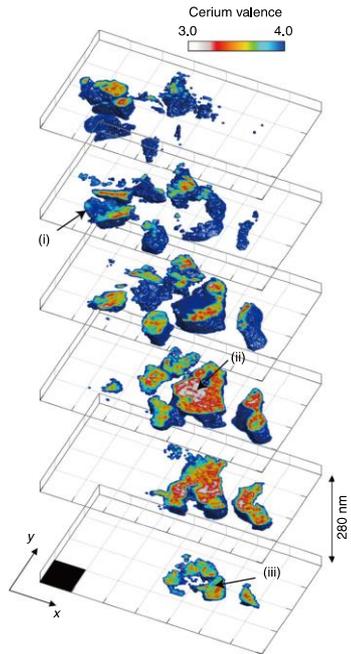
4種類の酸化状態の3次元空間分布



バルク内部での酸化状態の分類と軌跡の可視化

多次元イメージングとデータ科学の連携による物性可視化

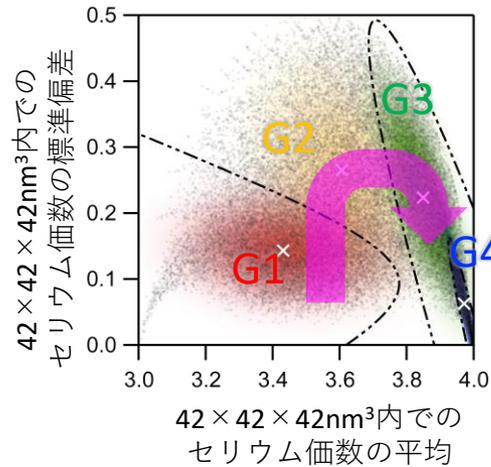
実空間：
多次元イメージング



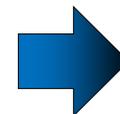
記述子の設定



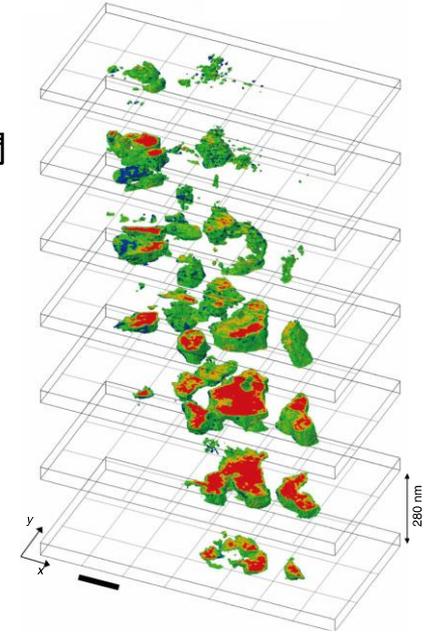
記述子空間：
教師なし学習による分類



実空間に展開



実空間：
未知の相関性の可視化



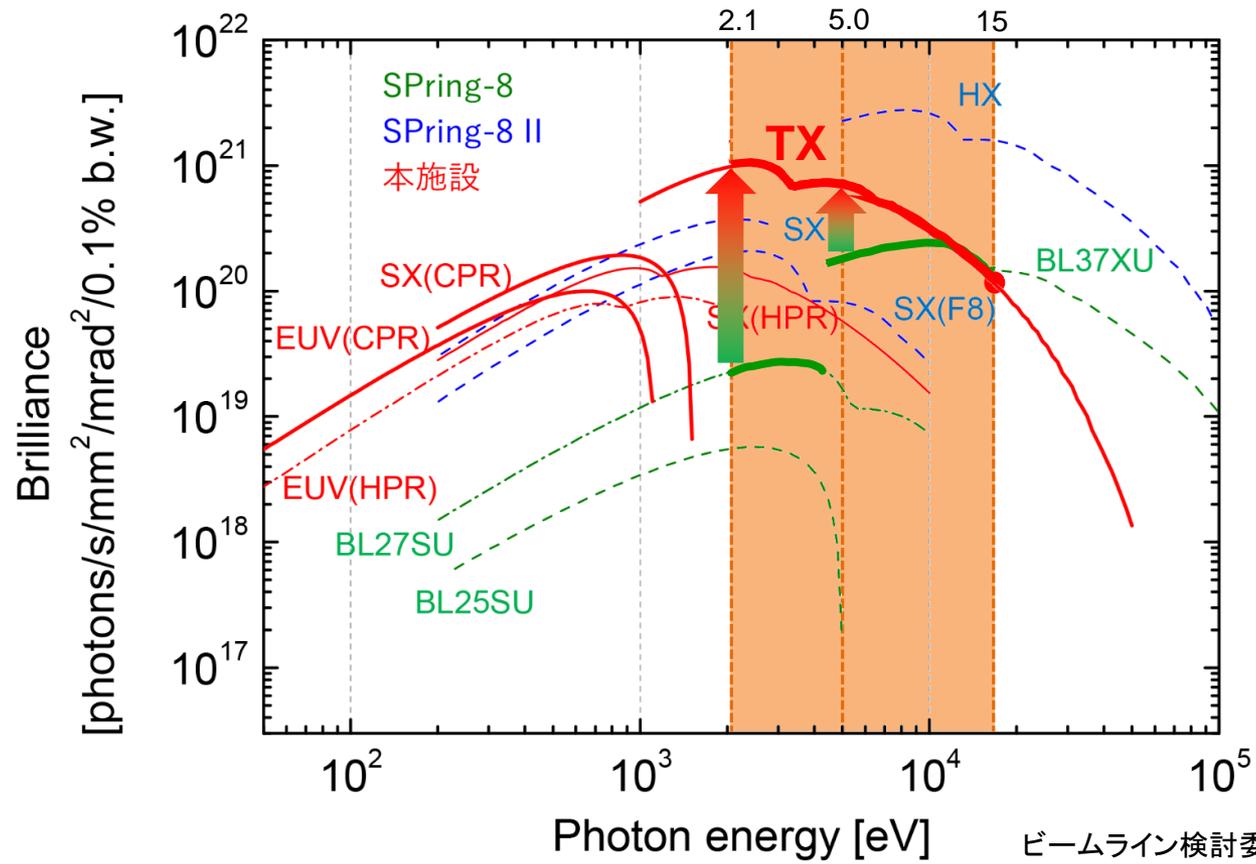
- ✓ 多次元イメージングデータ(ビッグデータ)がデータベースの役割
- ✓ 研究者の主観・先入観を排除した解析により、ボクセル間に潜む未知の相関性の発掘
- ✓ 研究者の理解できるイメージに転換(機能可視化)

実用材料のメソスケールでの構造-機能相関の解析

コヒーレントX線イメージングビームライン(BL10U)の光源性能

光源: 真空封止型アンジュレータ(IVU:TX)
 分光器: 液体窒素冷却型Si二結晶分光器

2.1 ~ 15.0 keVの範囲の単色X線を供給



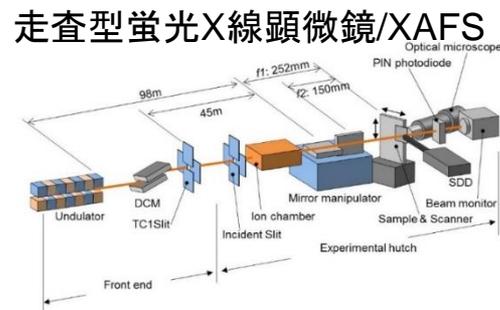
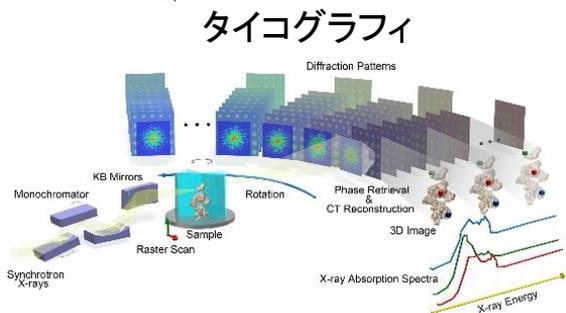
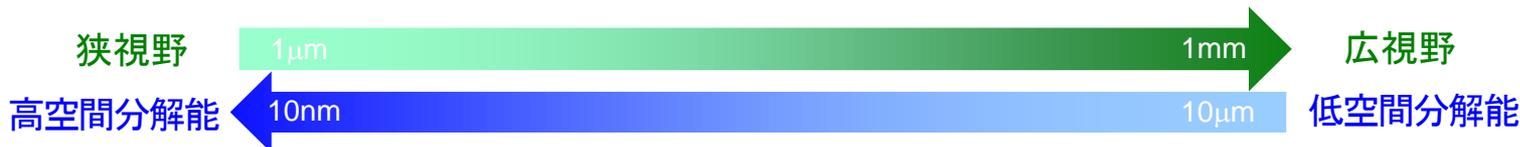
ビームライン検討委員会報告書 別添資料8より

- 2.1 keV : SPring-8 BL27SUの約40倍
- 5.0 keV : SPring-8 BL37XUの約3倍
- 15 keV : SPring-8 BL37XUと同等

2.1~5.0keVのエネルギー範囲
 (テンダーX線領域)において
 SPring-8,SPring-8 II と比べて優位

コヒーレントX線イメージングビームライン(BL10U)の特徴

1. タイコグラフィ、走査型蛍光X線顕微鏡/XAFS法の連携による 広視野・高空間分解能マルチモーダルイメージング



2. 物質・生命科学で重要な元素の機能可視化



まとめ

□ 高分解能X線タイコグラフィ法の開発：X線レンズの限界を超える

- バルク材料(>厚さ数 μm)のナノスケール非破壊観察

□ タイコグラフィXAFS法：ナノスペクトロスコピーへの展開

- 触媒材料(酸素吸蔵放出材料)のナノ構造・化学状態イメージング

□ データ科学との連携：メソスケール物性可視化への展開

- 教師なし学習による酸化反応傾向グループの分離
- 酸化反応傾向(軌跡)の三次元空間分布の可視化

□ 次世代放射光施設コヒーレントX線イメージングビームライン

- テンダーX線領域(2.1keV \sim 5keV)に吸収端をもつ元素機能の可視化
- 実用機能性材料の実環境下観察に基づくメソスケールサイエンス

謝辞

理研放射光センター

- 石川哲也 センター長

大阪大学

- 山内和人 教授

名古屋大

- 唯美津木 教授

北陸先端大

- ダム ヒョウ チ 教授



東北大SRIS/多元研/理研

- 石黒 志 助教
- 姜 正敏 助教
- 阿部 真樹 (M1)
- 上松 英司 (M1)
- 高澤 駿太郎 (M1)

東北大多元研/住友ゴム工業

- 金子 房恵 助教

住友ゴム工業

- 岸本 浩通 博士

高輝度光科学研究センター

- 為則 雄祐 主席研究員

理研放射光センター

- 香村 芳樹 チームリーダー

科研費 KAKENHI

□ 基盤研究(S)

「多次元X線タイコグラフィによる次世代放射光顕微分光プラットフォームの構築」(H30-)

□ 新学術領域研究

「蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの科学」(R1-)

□ 挑戦的研究(開拓)

「シングルショットX線タイコグラフィによる放射光動画撮像の革新」(R2-)

ご清聴ありがとうございました