

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 中間評価用〕

平成30年度採択分  
令和2年3月31日現在

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

Creation of platform for the next generation synchrotron radiation  
microspectroscopy by multi-dimensional X-ray ptychography

課題番号：18H05253

高橋 幸生（TAKAHASHI, YUKIO）

東北大学・多元物質科学研究所・教授



研究の概要

放射光ナノ構造可視化技術であるX線タイコグラフィ法とX線吸収微細構造(XAFS)法を融合したタイコグラフィ-XAFS法の計測技術ならびに解析技術を高度化することで、X線タイコグラフィ法を多次元化する。そして、多次元X線タイコグラフィを様々な実用機能性材料の構造-機能相関解析に応用し、次世代放射光の利用に向けた顕微分光プラットフォームを構築する。

研究分野：材料工学、量子ビーム科学

キーワード：放射光、X線タイコグラフィ、位相回復、X線吸収分光

1. 研究開始当初の背景

実用材料の多くは、ナノメートルからサブマイクロメートルスケールでのドメイン構造を有する不均質・複雑系である。したがって、新材料を設計・開発する際、ナノ・メソスケールでの微細構造と機能の相関を解明することが極めて重要である。

我々は、これまで、放射光コヒーレントX線回折と位相回復計算に基づくナノ構造可視化技術であるX線タイコグラフィ法の高分解能化・高感度化に関する研究を推進し、世界最高水準の性能を実現してきた。更に、X線タイコグラフィ法を入射X線のエネルギー軸方向に発展させることで、ナノスケールでの試料のX線吸収微細構造(XAFS)の空間分布を取得する「タイコグラフィ-XAFS法」を実証し、不均質な触媒材料の構造-機能相関解析に応用してきた。

2. 研究の目的

本研究課題では、タイコグラフィ-XAFS法を高度化することで、多次元X線ナノイメージング技術とする。そして、様々な機能性材料のマルチスケール構造-機能相関解析に応用することで、次世代の放射光顕微分光の共通基盤技術として確立することが目的である。

3. 研究の方法

本研究課題では、X線光学的アプローチ、情報科学的アプローチにより、目的の空間分解能を達成するために必要なタイコグラフィ-XAFS法の計測時間を大幅に短縮する。そして、タイコグラフィ-XAFS法に計算断層撮影(CT)法を組み合わせることで、タイコグラフィ-XAFS法を三次元空間に拡張した多次元X線タイコグラフィ法として確立する。そして、大型放射光施設 SPring-8 の放射光を活用して、触媒材料、高分子材料、蓄電池正極材料など様々な機能性材料の構造-機能相関解析に関する共同研究を推進する。

研究項目は以下の3つに大別される

- ① X線タイコグラフィ計測技術の高度化
- ② タイコグラフィ位相回復計算法の高度化
- ③ 多次元X線タイコグラフィ法による実用機能性材料のナノ構造・化学状態イメージング

4. これまでの成果

研究項目ごとに以下に述べる。

- ① X線タイコグラフィ計測技術の高度化  
複数の開口を持つスリットを用いて互いに干渉しないX線マルチビームを形成することで、放射光の利用効率が開口の数に比例して向上し、観察視野が拡大される「マルチビームX線タイコグラフィ」を実証した。これにより、放射光X線の利用効率が3倍程度向上し、測定時間が半分程度に短縮された。また、光学素子として位相モジュレーターを用いることで位相回復計算の収束性を向上させ、ビームの数を10以上に増やすことが可能であることが分かった<sup>2)</sup>。

X線集光素子として Advanced Kirkpatrick-Baez(KB)集光鏡を備えたX線タイコグラフィ用照明光学系を開発した。

Advanced KB 集光鏡はコマ収差がなく、従来の KB 集光鏡と比較し、集光点の位置安定性が向上する。7 時間での集光点の位置ドリフトが垂直方向 65.1nm、水平方向 43.3nm であり、タイコグラフィ測定におけるドリフト修正の頻度を半分程度に減らすことで、KB 集光鏡使用時と比較して測定時間を半分程度に短縮させることが可能になった。また、集光ビームの波面が長時間安定していることから、タイコグラフィ-XAFS 測定を EXAFS 領域まで拡張することが可能となった。MnO 粒子のタイコグラフィ-XAFS 測定を行い、微小領域 (48nm×48nm)からの EXAFS 振動を取得し、Mn 元素周囲の第一、第二近接の原子位置を決定することができた<sup>1)</sup>。

### ② タイコグラフィ位相回復計算法の高度化

マルチビーム照射で計測される多重回折強度パターンから試料像を再構成する際、単一ビームを用いた場合と比べて位相回復計算の収束性が悪くなるため、新たな拘束条件が必要であった。そこで、全変動正則化(試料構造が滑らかであることを先験情報として解析に利用すること)を位相回復計算に組み込むことを提案した。この位相回復アルゴリズムを用いることで、像再構成計算の収束性が向上することを計算機シミュレーションにより確認した<sup>2)</sup>。

タイコグラフィ-XAFS 法に CT を組み合わせる際、被写体深度を拡張することが課題となっていた。課題解決のために、マルチスライス位相回復計算と CT 再構成を組み合わせた新しい三次元再構成アルゴリズムを考案し、多層配線基板の像再構成で、その有効性を実証した<sup>4)</sup>。

### ③ 多次元 X 線タイコグラフィ法による実用機能性材料のナノ構造・化学状態イメージング

試料として、セリウム-ジルコニウム酸化物固溶体 ( $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ : 以下 CZ-X と略) に触媒活性種となる白金ナノ粒子を担持させた触媒粒子 ( $\text{Pt}/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ : 以下 Pt/CZ-X と略) を用いた。セリウム元素の  $L_3$  吸収端を含む複数のエネルギーでタイコグラフィ測定を行い、セリウムの価数分布像を 13nm のピクセル分解能で取得した<sup>5)</sup>。さらに、酸化を途中で止めた試料について、タイコグラフィ-XAFS-CT 測定を行い、合計 11 万枚を超える回折強度パターンを収集した。これら全てに対して、独自に開発した位相回復計算と CT 再構成計算を実行することで、3 次元試料像を取得した。そして、3 次元振幅像のエネルギー依存性から、ナノスケールの 3 次元空間分解 XAFS スペクトルを抽出し、それを解析することで、3 次元セリウム価数分布 (酸素吸蔵状態) 像を取得した。粒子表面から内部に向かうにつれて、セリウム価数が 4 価から 3 価に変化する ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) ことが分かり、粒子表面から酸素吸

蔵反応が進行している様子が可視化された。さらに、この 3 次元可視化されたセリウム価数分布のビッグデータから反応の鍵となる因子を抽出するために、教師なし学習によるデータマイニングの解析を行ったところ、セリウムの酸化反応は統計的に四つの相関グループに分けられた。そして、各グループに属するドメインを 3 次元空間に再描写したところ、粒子の表面から内部へ伝播・進行していく様子が捉えられた<sup>3)</sup>。

## 5. 今後の計画

次年度以降、位相モジュレーター、高温化その場 X 線タイコグラフィ測定システム等を開発し、ナノスケールで構造・化学状態の変化の様子を可視化できるようにする。そして、多次元 X 線タイコグラフィによる実用機能性材料(触媒材料、電池材料、高分子材料)の観察に関する共同研究を推進し、次世代放射光利用に向けた多次元 X 線タイコグラフィのプラットフォームを構築する。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

[1] M. Hirose, K. Shimomura, T. Higashino, N. Ishiguro, Y. Takahashi, “Nanoscale determination of interatomic distance by ptychography-EXAFS method using advanced Kirkpatrick-Baez mirror focusing optics”, *Journal of Synchrotron Radiation* **27**, 455-461 (2020).

[2] M. Hirose, T. Higashino, N. Ishiguro, Y. Takahashi, “Multibeam ptychography with synchrotron hard X-rays”, *Optics Express* **28**, 1216-1224 (2020).

[3] M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, D.-N. Nguyen, H. Matsui, H. C. Dam, M. Tada, Y. Takahashi, “Oxygen-diffusion-driven oxidation behavior and tracking areas visualized by X-ray spectro-ptychography with unsupervised learning”, *Communications Chemistry* **2**, Article number 50 (2019).

[4] K. Shimomura, M. Hirose, T. Higashino, Y. Takahashi, “Three-dimensional iterative multislice reconstruction for ptychographic X-ray computed tomography”, *Optics Express* **26**, 31199-31208 (2018).

[5] M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, H. Matsui, M. Tada, Y. Takahashi, “Nanoscale Chemical Imaging of Three-Way Catalyst Pt/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> particles by Ptychographic-XAFS”, *Microscopy and Microanalysis* **24**, 12-13 (2018)

## 7. ホームページ等

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/takahashi-y/html/index.html>