

# X線顕微鏡で 化学状態を識別・イメージングする

SATテクノロジー・ショーケース2019

## ■ はじめに

電池、触媒、構造材料(特に複合材料)[1] に代表されるように、材料の階層構造や様々な不均一性(heterogeneity)が、材料全体の機能を決めているケースは非常に多い。さらに材料の不均一性は作りたての材料の特性を決めるだけでなく、実環境で使用する際の寿命や信頼性をも左右する。そのため、機能発現のための材料設計やその機能の経時変化(劣化、寿命)の制御のためには、そうした材料中の空間および時間の階層構造や不均一性を理解することが必要になる。

その理解ためのアプローチ法のひとつとして、様々なX線顕微鏡による観察技術が注目され、様々な材料系に利用されている。高エネ機構・物質構造科学研究所としても外部資金(SIP[1]や新学術[2]などの国プロ)を活用して、マルチスケールX線顕微鏡の整備を進めている [3]。

## ■ KEK物質構造科学研究所のX線顕微鏡

### 1. X線吸収を利用したX-CT顕微鏡

高エネ機構・物質構造科学研究所では、Photon Factoryで放射光を用いたX-CTの研究が進められており、BL-14の縦型ウィグラーを活用して大型試料の屈折イメージング等が行われてきた。最近ではアスペクト比の大きな薄膜の構造評価を行うLaminographyについて報告[4]している。

### 2. X線分光を活かした新たなX線顕微分光

従来のX線吸収だけを利用した顕微鏡では、材料の組織のみの情報に限られていた。放射光の最大の特徴であるエネルギーの可変性を活かすことにより、**組織+化学状態を同視野で二次元、三次元(2D/3D)観察**することが可能になる。これが**X線吸収分光顕微鏡**であり、我々はnm~mmの広いマルチスケールで観察が可能な複数の顕微鏡の整備と様々な材料展開に取り組んでいる(図1)。

分光顕微鏡としては、BL-4Aでセミマイクロビーム(5~20 $\mu$ m)を用いたXAS/XFにより、元素濃度や化学状態の二次元マッピングが行われてきた。

同様にセミマイクロビーム(20 $\mu$ m)を用いて、さらにXRDによる構造情報を含めたXAS/XF/XRD mappingがBL-15A1で可能となっている[5]。BL-15A1では、数10mm角以上の大きな試料にも対応可能で、バルク状の試料の場合には、試料からの蛍光X線をSDD検出器でエネルギー分光して測定することにより、(1)蛍光X線分析(XF)による照射部の元素の種類と濃度の定量分析、(2)X線吸収分光(XAS: XAFS, XANES)による照射部の特定元素の化学状態を観察することができる。薄片試料を準備できる場合には、透過法によるXF, XASの測定が可能であり、高濃度の元素についても定量的な測定が可能になる。

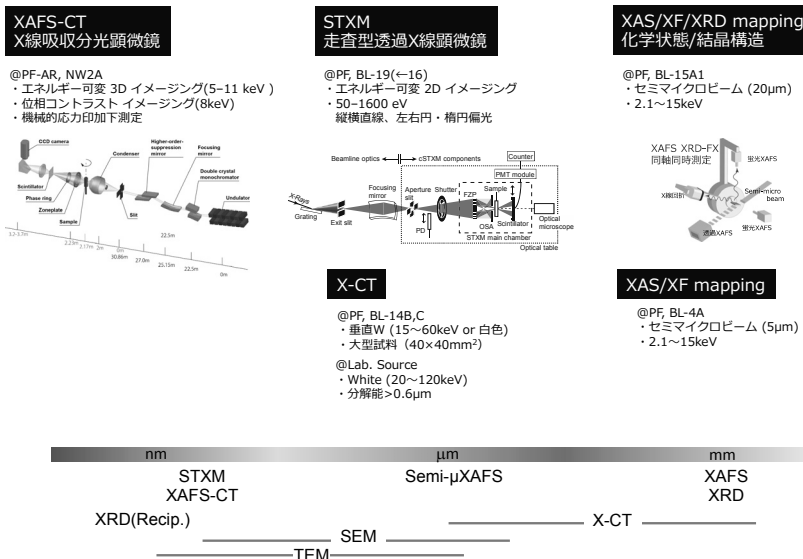


図1 KEK 物質構造科学研究所で整備を進めている X 線顕微鏡

代表発表者 **足立伸一(あだちしんいち)**  
 所属 **高エネルギー加速器研究機構(KEK)  
 ・物質構造科学研究所(IMSS)**  
 問合せ先 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
 TEL: 029-879-6022 FAX: 029-864-3202  
 E-Mail: shinichi.adachi@kek.jp

■キーワード: (1)放射光  
 (2)X線顕微鏡  
 (3)X線吸収分光

■共同研究者:  
 木村正雄、武市泰男、小野寛太、丹羽尉博、君島堅一、渡邊稔樹、平野馨一、兵藤一行、飯田厚夫

例えば、還元過程の異なる焼結鈷(Fe-Ca-O複合酸化物)について鉄の化学状態の不均一変化を可視化することができる[6]。BL-15A1ではXRDによる結晶構造の同視野測定が可能な点が特徴であり、化学状態と合わせた総合的な材料中の不均一性(heterogeneity)の計測が可能になる(図2)。こうした不均一性を人間の経験によらず解析するための新たな試みにも取り組んでいる[7]。

さらにこうした顕微鏡で観察できた材料の不均一性が、実際の高温でのマクロ特性にどのように影響するかを、(試料の平均ではあるが)1500°Cの高温でXAFS/XRDの同視野観察するための計測技術開発を進めている[8]。

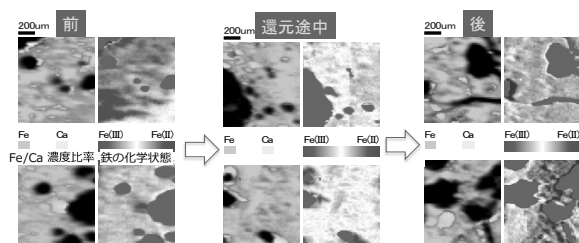


図2 焼結鈷の還元過程における組織と化学状態の変化

高い空間分解能の分光顕微鏡としては、BL-13で、**c-STXM (走査型透過X線顕微鏡)**が自作・設置されている[9]。X線吸収分光により30nm以下の高い空間分解能での計測が可能であり、K吸収端を用いた軽元素、L吸収端を用いた遷移元素、等、複数の元素の化学状態が同視野で計測可能であり、様々な材料系の観察が行われている[10,11]。今年度にPFに新BL-19が建設され、STXMを中心とした軟X線による計測のためのビームラインとして来年度より稼働予定である。

同様に、高い空間分解能の分光顕微鏡として、**X線吸収分光顕微鏡(XAFS-CT)**がPF-ARのNW2Aに設置されている。アンジュレーターからの放射光をガラスキャピラリーで集光し試料に照射する。試料を透過したX線を Zone Plate で拡大した後、scintillatorにより光に変換し光学レンズ系で拡大した後CCDにて計測する。この光学系により、CFRPの場合で、数10 $\mu$ mの視野、50nm程度の分解能での測定が可能となる[12,13]。同顕微鏡の特徴は、放射光を利用して、組織や化学状態を高空間分解能で非破壊かつ3次元イメージング(X-CT)観察が可能である点である。さらに位相コントラスト法により密度差が小さな界面を強調した3D像が測定可能であり、機械的応力を印加したin situ

観察も可能である。例えば、CFRP(炭素繊維強化ポリマー)内の破壊挙動を50nm以下の高い空間分解能での観察に成功している[12]。さらに耐環境性のセラミックスコーティング(Yb-Si-O系)内に高温・酸素ポテンシャル勾配下で発生する微細な第二相の化学状態と組織を三次元可視化に成功している[13]。

### ■ おわりに

紹介したX線顕微鏡は、PF放射光のユーザーとして比較的簡単に利用できるものから、当グループとの共同研究としてじっくり取り組むことが前提となる複雑なものまで、色々である。当然測定対象や測定条件によっても大きく異なってくる。

「単に組織だけでなくその化学状態の不均一性を観察し、反応や破壊/劣化等がどのように発生するかを調べてみたい」という方は、一度X線顕微鏡の活用を検討いただいてはどうか？

### ■ 参考文献

- [1] 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(PD:岸輝雄)。KEK担当内容については <http://sip-sm4i.kek.jp/> を参照。
- [2] 新学術領域「水惑星学の創成」(代表:関根康人)のB01班水惑星学創成に向けた分子地球科学分析(班代表:福士圭介)
- [3] M. Kimura, Synchrotron Radiation News **30**, 23 (2017).
- [4] K. Hirano, Y. Takahashi, K. Hyodo, and M. Kimura, J. Synchrotron Rad. **23**, 1484 (2016).
- [5] M. Kimura, Y. Takeichi, R. Murao, I. Obayashi, Y. Hiraoka, and Y. Liu, J. Phys. Conf. Ser. **849**, 012015 (2017).
- [6] M. Kimura, I. Obayashi, Y. Takeichi, R. Murao, Y. Hiraoka, Sci. Rep. **8**, 3553 (2018).
- [7] M. Kimura, I. Obayashi, Y. Takeichi, R. Murao, Y. Hiraoka, Sci. Rep. **8**, 3553 (2018).
- [8] 君島堅一, 木村正雄, 浅原大司, 大西康弘, 特願平2017-219102
- [9] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi, and K. Ono, Rev. Sci. Instrum. **87**, 013704 (2016).
- [10] Y. Moritomo, T. Yasuda, K. Yonezawa, T. Sakurai, Y. Takeichi, H. Suga, Y. Takahashi, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, Sci. Rep. **5**, 9483 (2015).
- [11] T. Ueno, A. Hashimoto, Y. Takeichi, and K. Ono, AIP Advances **7**, 056804 (2017).
- [12] T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa, M. Kimura, Microsc. Microanal. **24**, 432 (2018).
- [12] Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa, S. Kitaoka, M. Kimura, Microsc. Microanal. **24**, 484 (2018).