第10回コアリション・コンファレンス@東北大学
2023年12月5日

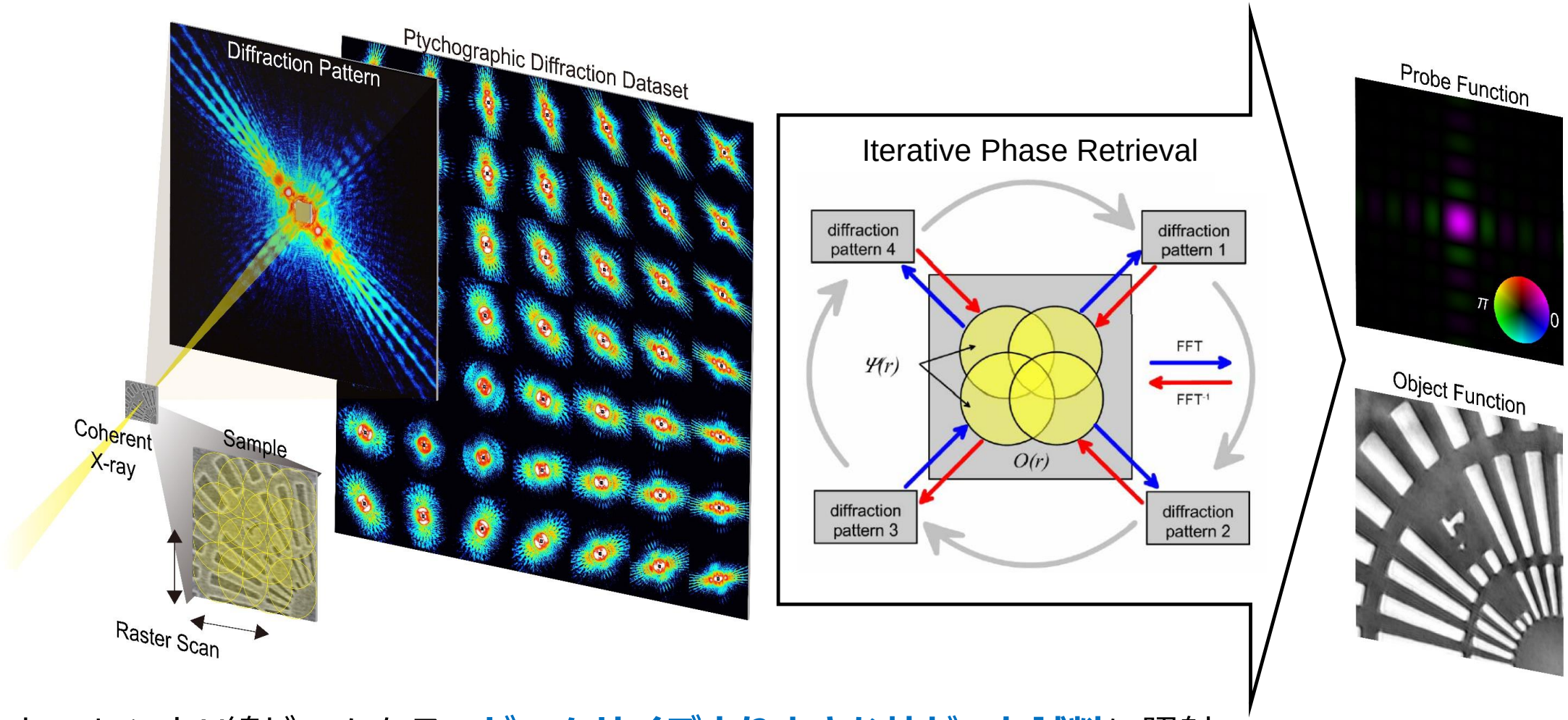
X線タイコグラフィ装置の整備計画と試料・測定・像再生について

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

東北大学

SRIS
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

X線タイコグラフィ：レンズレス顕微X線イメージング法



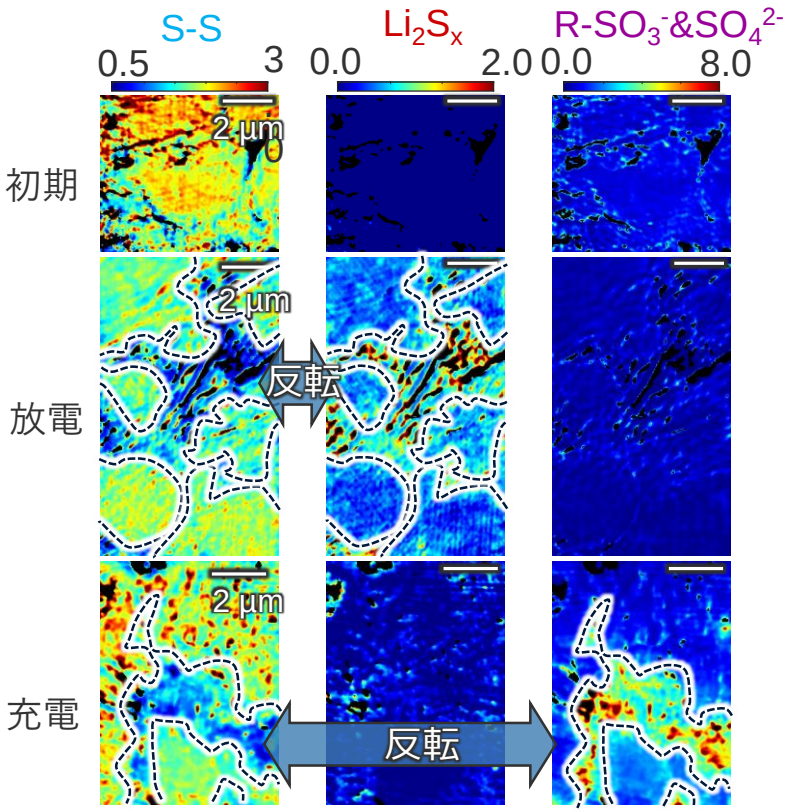
1. コヒーレントX線ビームをその**ビームサイズより大きな拡がった試料**に照射
2. 試料を光軸垂直面内に**ビームの一部が重複する**ように二次元走査し、走査各点で回折強度パターンを取得
3. 回折強度パターンに**反復的位相回復計算**を実行し、プローブ、試料像を再構成

マイクロメートルオーダーの広い視野とナノメートルスケールの高い空間分解能

X線タイコグラフィによる観察例@SPring-8

真空中(～2.5keV)@BL27SU

リチウム硫黄電池正極材料

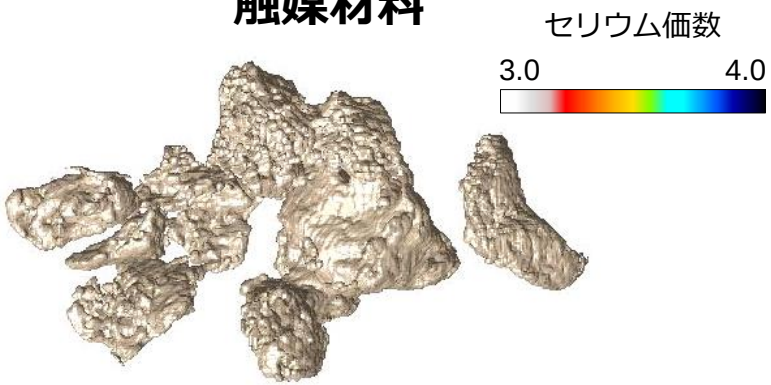


M. Abe *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 14047–14057 (2022)

反応生成物の分布

真空中(5keV～8keV)@BL29XU

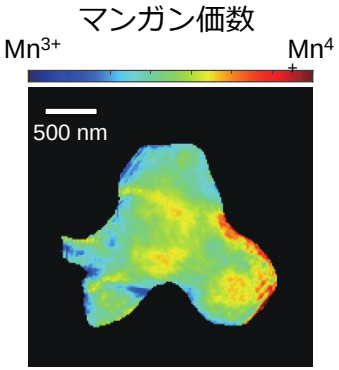
触媒材料



M. Hirose *et al.*, *Commun. Chem.* **2**, 50 (2019)

元素の価数分布

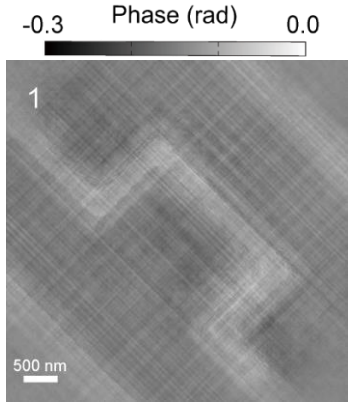
蓄電池正極活物質



H. Uematsu *et al.*, *J. Phys. Lett.* **12**, 5781–5788 (2021)

粒子内部の化学状態不均一性

多層配線回路

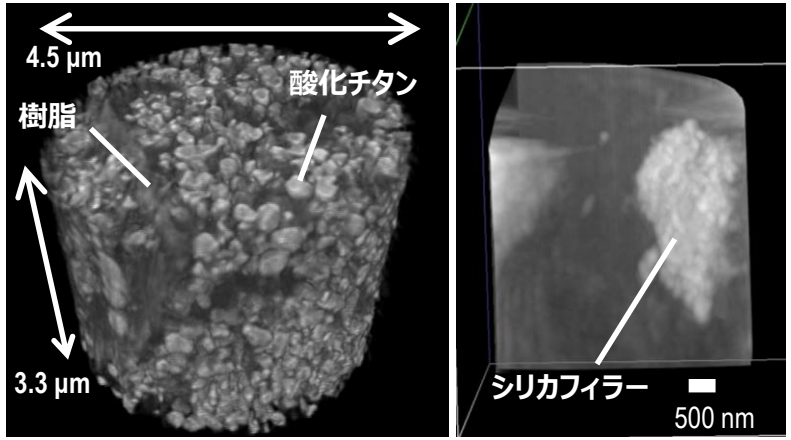


K. Shimomura *et al.*, *Opt. Express* **26**, 31199-31208 (2018)

配線中の欠陥

大気開放型(8keV)@BL24XU

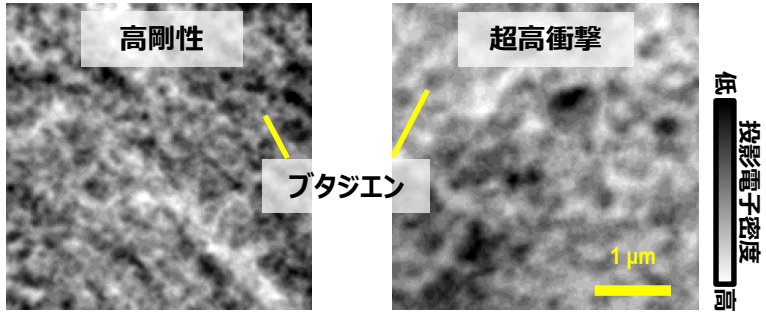
粒子充填材料



末広ら, 塗装工学 56, 204-210 (2021);
砂川ら, SPring-8/SACLA利用研究成果集11, 153-155 (2023)

粒子の分散状態

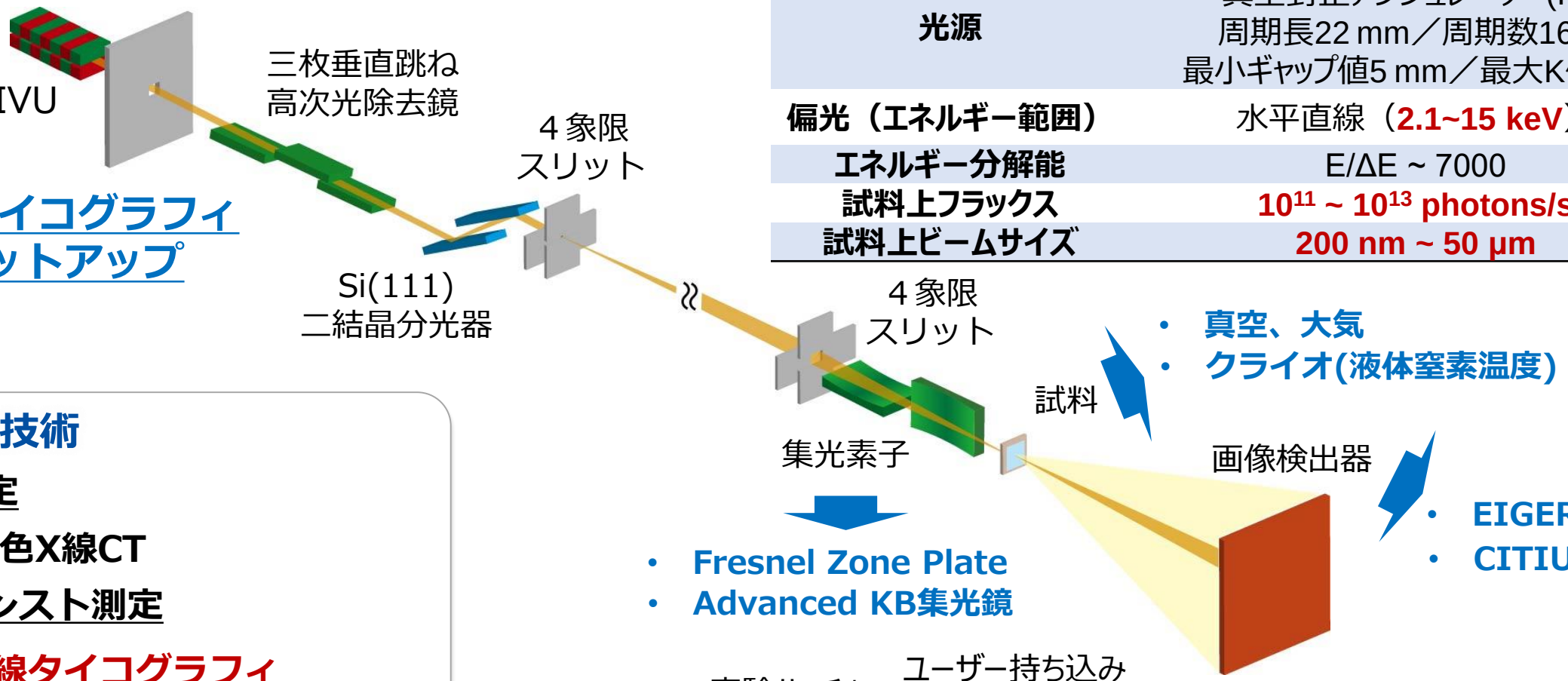
ポリマーブレンド(ABS樹脂)



相分離構造

BL10U：X線コヒーレントイメージングビームライン

光源	真空封止アンジュレーター(IVU) 周期長22 mm／周期数166／ 最小ギャップ値5 mm／最大K値2.51
偏光（エネルギー範囲）	水平直線（**2.1~15 keV**）
エネルギー分解能	E/ΔE ~ 7000
試料上フラックス	**10^{11} ~ 10^{13} photons/s**
試料上ビームサイズ	**200 nm ~ 50 μm**



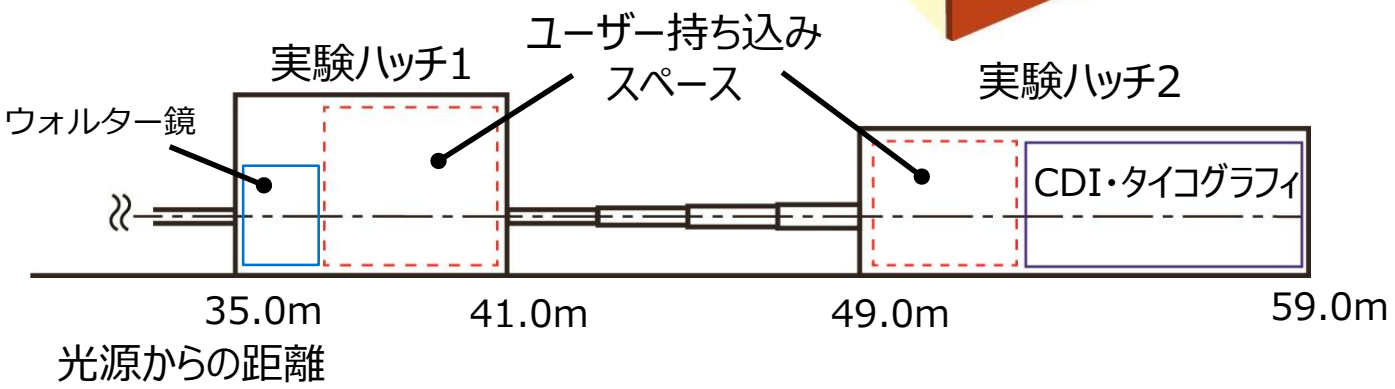
▶ 実験技術

標準測定

- **単色X線CT**

アドバンスト測定

- **X線タイコグラフィ**
- **極小角X線散乱（USAXS）**
- **X線光子相関分光（XPCS）**
- **マイクロビームXRF/XRD**



X線タイコグラフィ装置整備計画

2023年度　2024年度　2025年度

12月　4月　8月　12月　4月　8月

整備計画1

- Fresnel Zone Plate(FZP)集光光学系, EIGER検出器

移設 → 立ち上げ・調整 → 利用

- 高空間分解能化
- 簡易的･湿潤環境試料

整備計画２

- 全反射集光光学系、大気開放型

設計・製作 → 立ち上げ調整 → 利用

- テンダーX線領域の測定（S K端、Pt M端）

整備計画３

- CITIUS検出器

仕様検討・調達 → 立ち上げ調整 → 利用

- 耐放射線耐性の低い試料（生物･高分子試料）

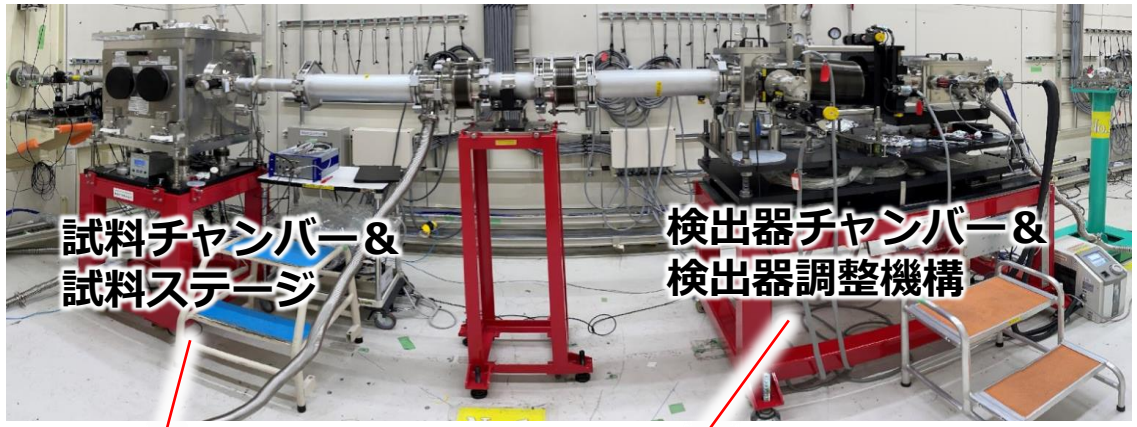
整備計画４

- クライオシステム

設計・製作 → 立ち上げ・調整 → 利用

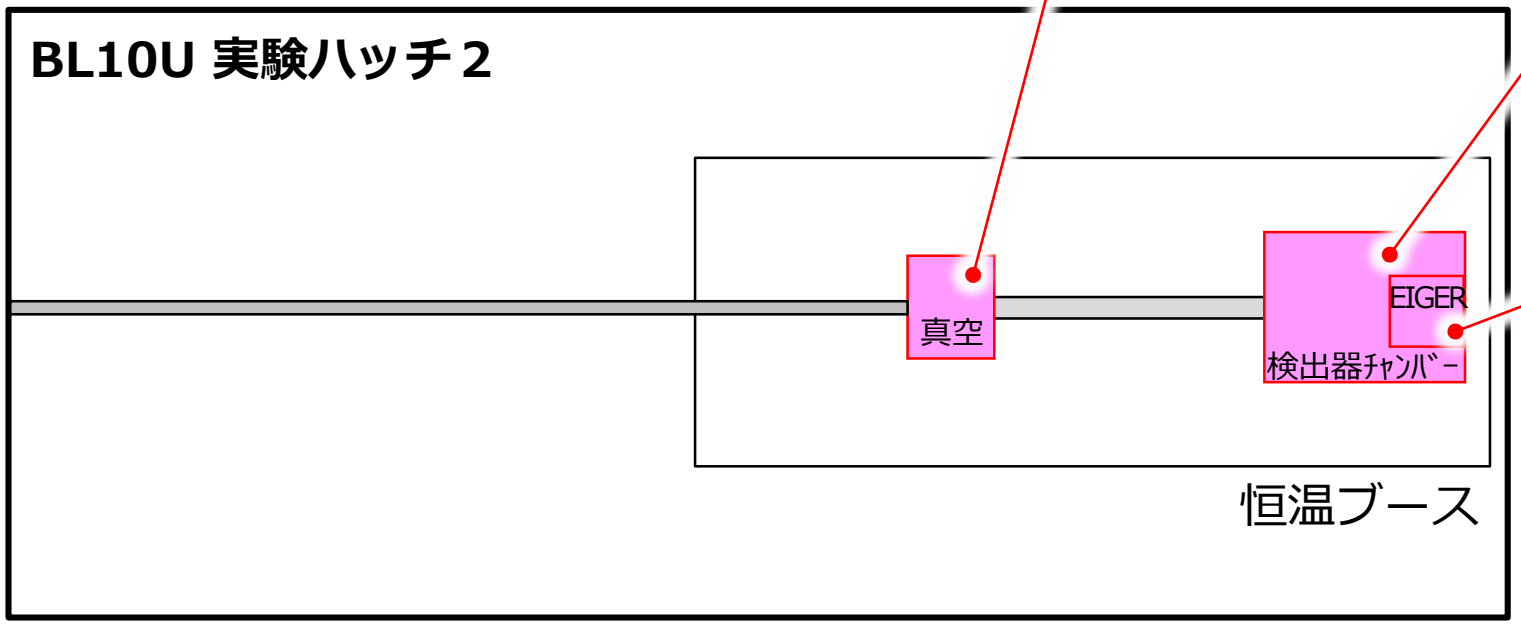
X線タイコグラフィ装置整備計画1：利用開始予定2024年5月頃～

2023年12月2日　試料チャンバー&ステージ、検出器チャンバー&調整機構をSPring-8より移設



2023年12月～2024年5月　装置調整

- 集光素子：FZP
- 試料：真空中
- 画像検出器：EIGER 1M



EIGER 1M

2024年5月頃～　単一エネルギー(5keV～8keV)での２次元タイコグラフィ測定

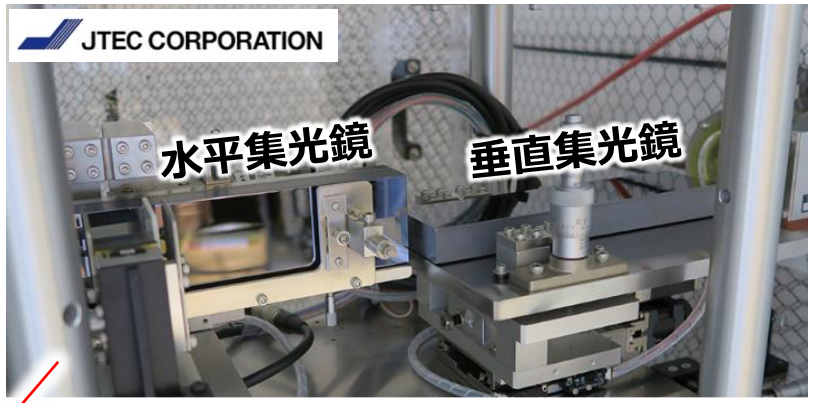
X線タイコグラフィ装置整備計画2：利用開始予定2024年10月頃～

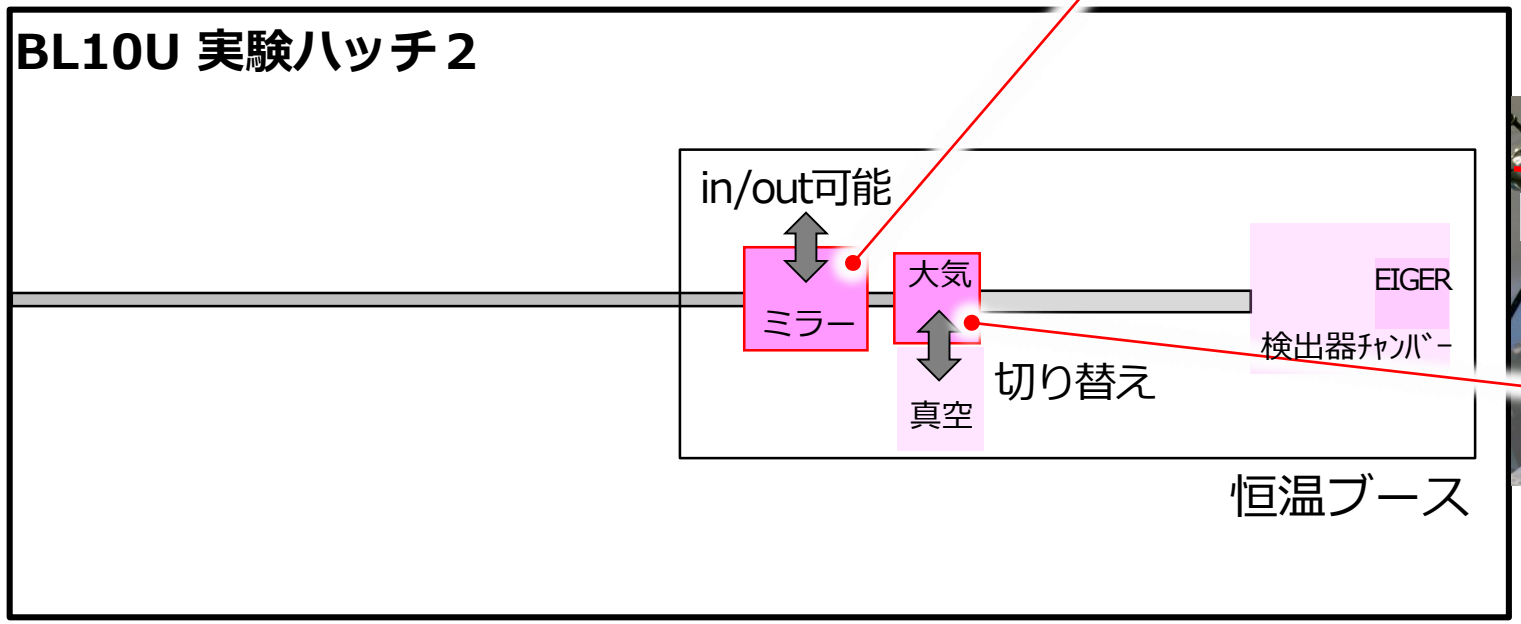
2024年8月　全反射集光鏡(高橋)、
大気開放型試料ステージ(高山)の導入

2024年8月～9月　装置調整

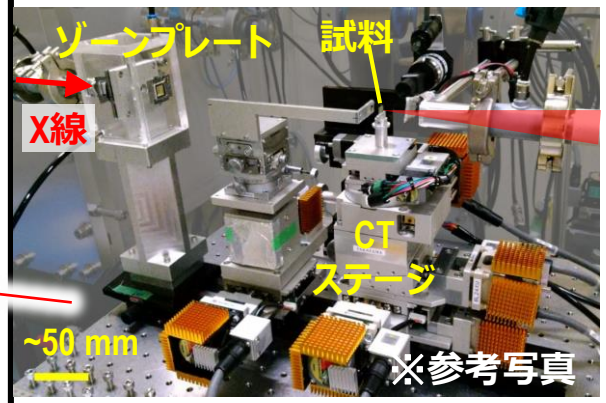
- 集光光学系：FZP or 全反射集光鏡
- 試料：真空中 or 大気
- 画像検出器：EIGER 1M

Advanced KB全反射集光鏡





大気開放型試料ステージ



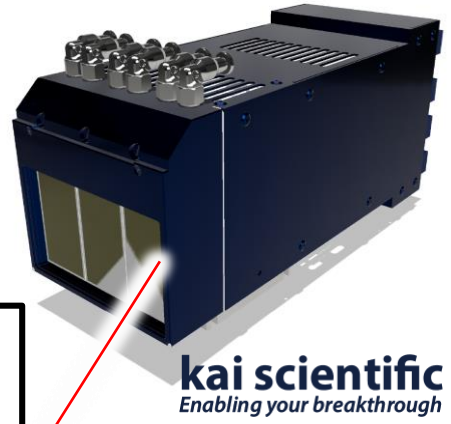
2024年10月頃～　可変エネルギー(5keV～8keV)での２次元/3次元タイコグラフィ測定

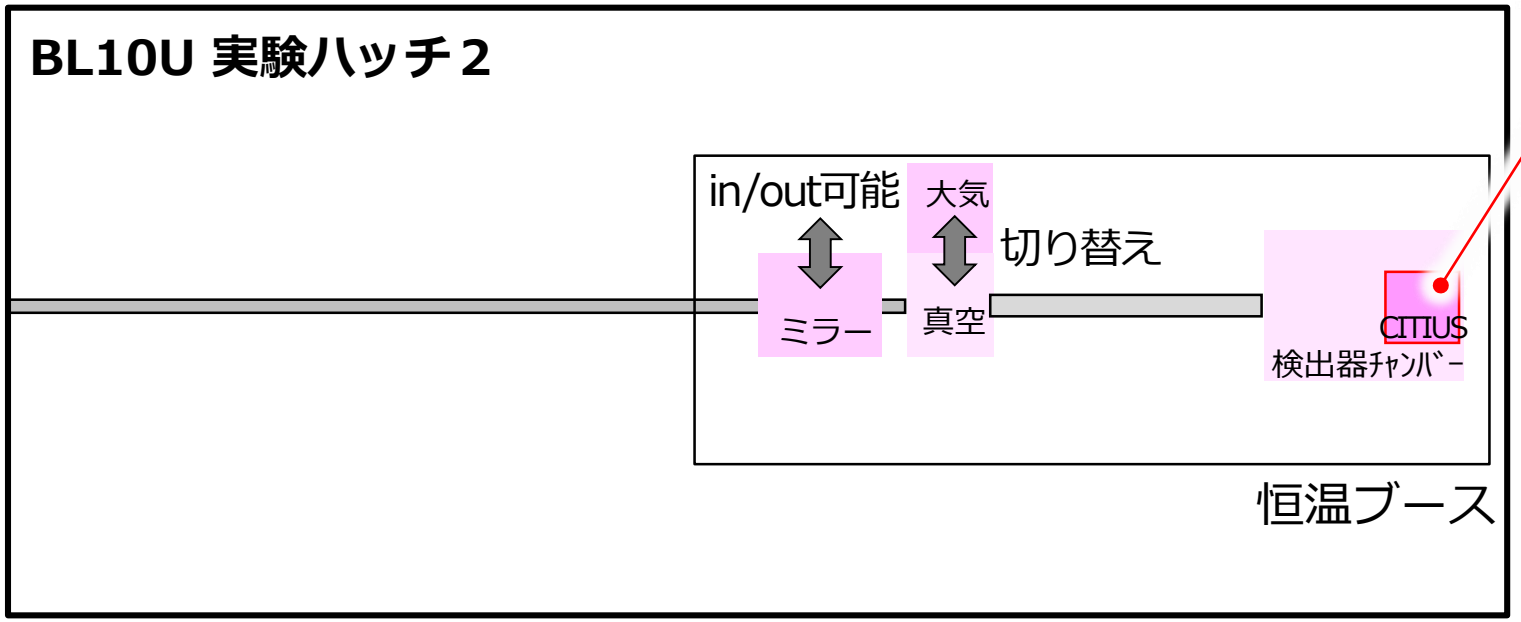
X線タイコグラフィ装置整備計画3：利用開始予定2025年1月頃～

2024年12月末　画像検出器CITIUSの導入・立ち上げ(高橋)

- 集光光学系：フレネルゾーンプレート or 全反射集光鏡
- 試料：真空中 or 大気
- 画像検出器：CITIUS 840K

CITIUS 840K



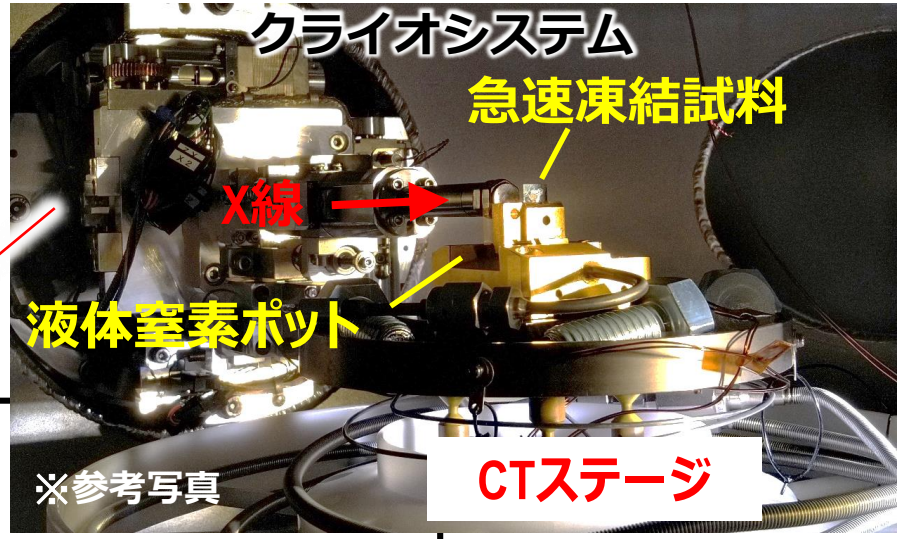


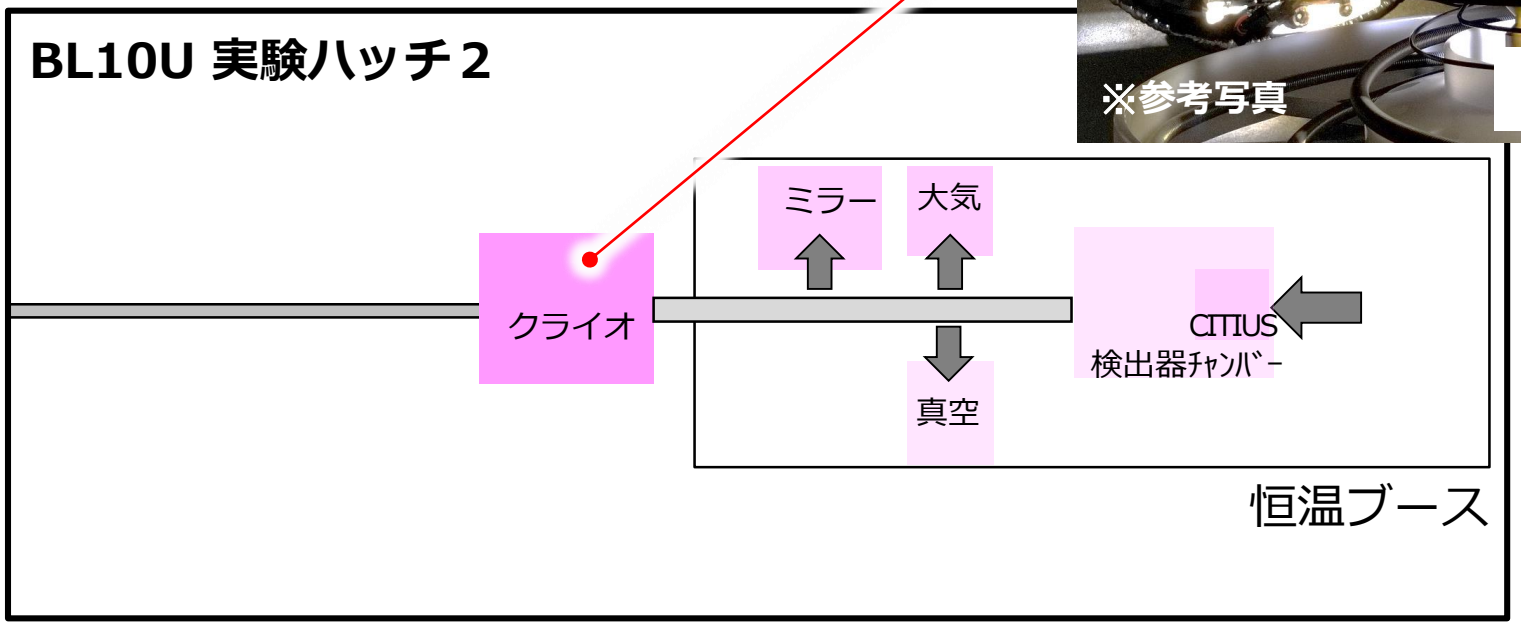
2025年1月頃～　可変エネルギー(2.1keV～8keV)での２次元/3次元タイコグラフィ測定

X線タイコグラフィ装置整備計画4：利用開始予定2025年度～

2024年6月～　クライオシステムの導入・立ち上げ(高山)

- 集光光学系：FZP
- 試料：真空中・液体窒素温度
- 画像検出器：CITIUS 840K



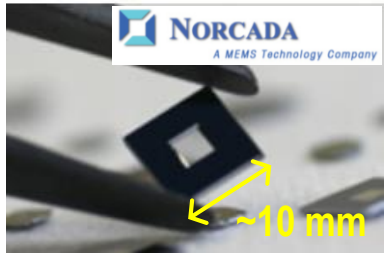


2025年度～　単一エネルギー(2.1keV～8keV)での２次元/3次元タイコグラフィ測定

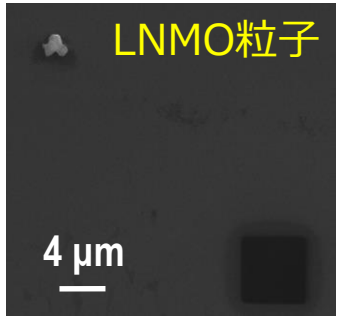
試料加工および標準的な測定条件

試料加工例

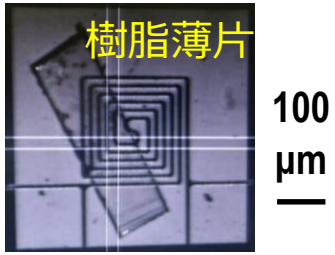
窒化ケイ素膜基板支持



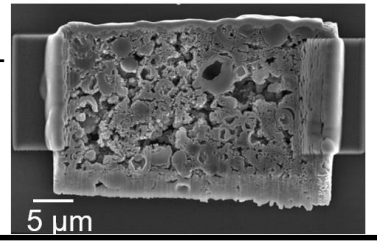
粉末試料を散布

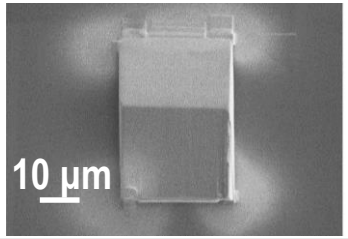


ミクロトーム/精密研磨薄片 (数μm～1 mm厚)



FIBマイクロサンプリング



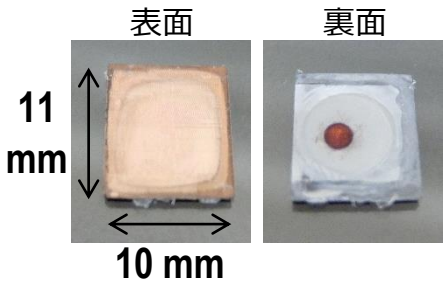


(左) 硫黄正極材小片
(右) GaN小片

自立可能な試料

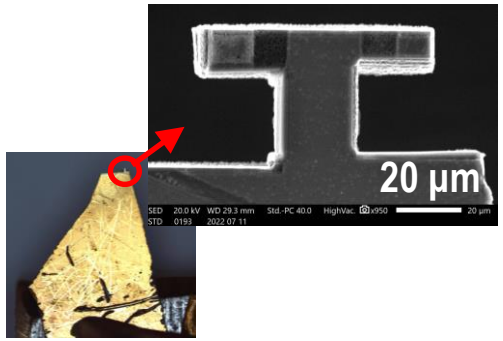
板状試料をイオンミリングで局所的に薄化

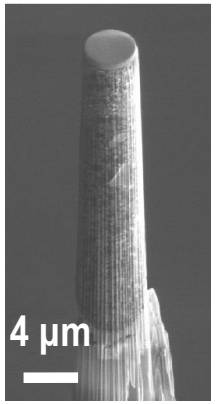
Intel CPU



FIBによる柱状加工

(右) 自動車塗膜
(下) 全固体薄膜型電池





標準的な測定条件

	2D投影	3D CT	2D XANES
試料形状	基板支持・薄片等	柱状加工・キャピラリー封入等	基板支持・薄片等
観察視野	10 μm～(150 μm)	数μm～10 μm強	数μm～5 μm強
計測時間	1分～(1時間)	3時間～10時間	3時間～
画素サイズ	20 nm～(6 nm)	20 nm～	20 nm～

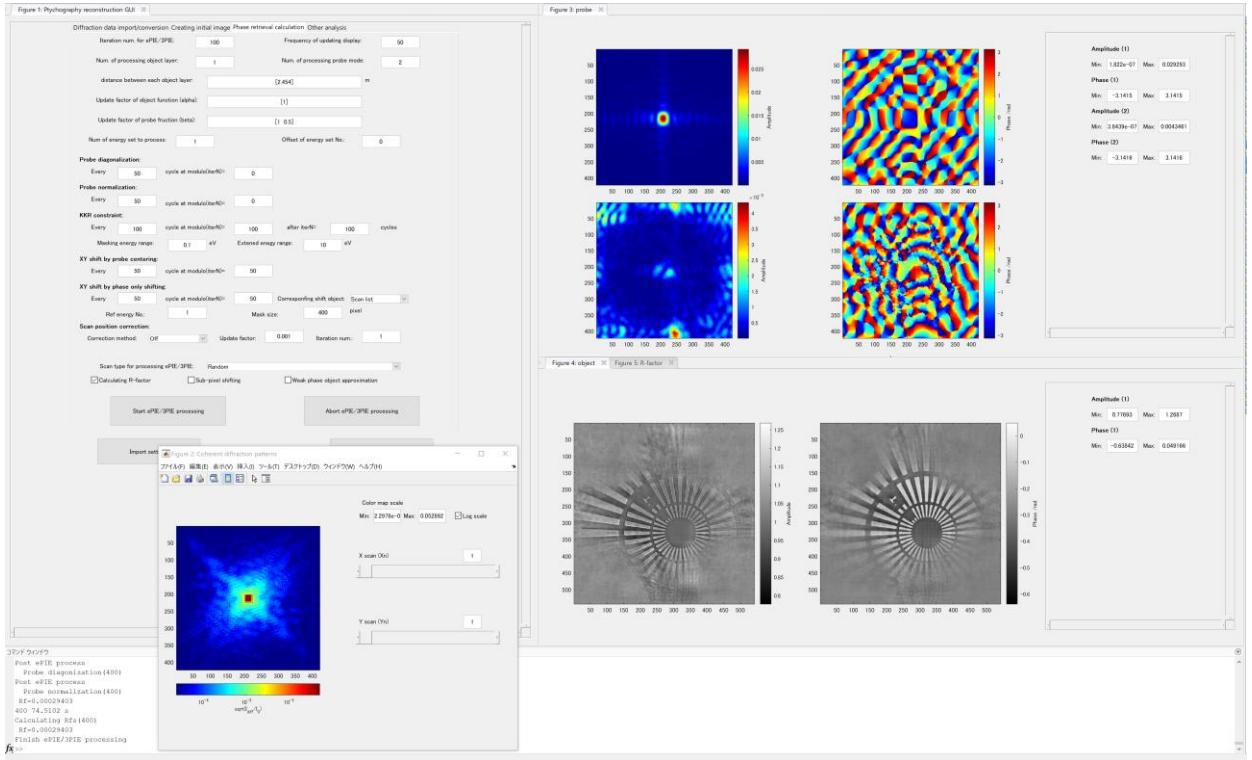
※今後の性能向上で計測時間短縮や空間分解能向上の見込みがあります。

像再生ソフトウェアについて

- 基本的なタイコグラフィ像再生ソフトウェアはビームラインに整備する予定である（ソフトウエアの外部持ち出し不可）。専門家の技術的な指導は必要となる。

- コヒーレンスモードを考慮した再構成計算、試料位置ドリフト補正する再構成計算、XAFSのスペクトルフィッティング解析、CT再構成など高度な解析は専門家との共同研究で進める必要がある。

MATLABで作成したソフトウェア



最後に

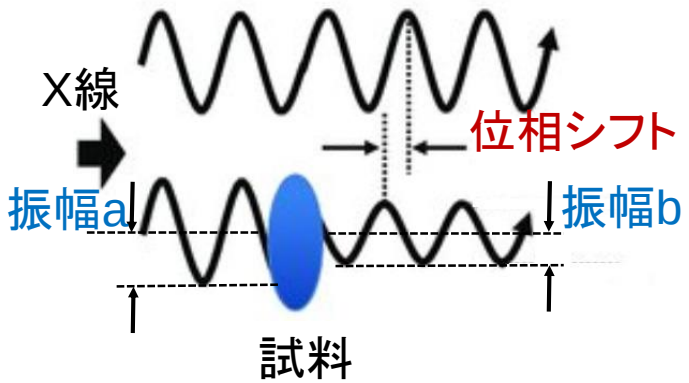
- １回のビームタイムで必ずしも結果が出るものではなく、試料加工形状や測定条件の検討に複数回のビームタイムを費やすことが多い。
- X線タイコグラフィ計測・解析は高度な技術を要するため、東北大SRIS教員との共同研究をお願いします。
  - ✓ 計測・解析を請け負うだけの共同研究は実施いたしません。公表可能な学術的課題の提供をお願いします。
  - ✓ 社内課題解決に継続的にご利用して頂くために、技術を習得可能な共同研究員を派遣して頂くことをお願いします。
  - ✓ 装置立ち上げから参加される共同研究員を大歓迎いたします。

X線タイコグラフィに関心のある方はお気軽にご相談ください

X線タイコグラフィで再構成される試料の物理情報

複素透過関数

$$T(\boldsymbol{r},E) = \underbrace{\exp\left(\frac{-2\pi\beta(\boldsymbol{r},E)t}{\lambda}\right)}_{\text{振幅の減衰率(b/a)}} \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{-2\pi\delta(\boldsymbol{r},E)t}{\lambda}i\right)}_{\text{位相シフト}}$$



λ:X線波長, t:試料厚さ, $1-\delta+i\beta$:複素屈折率

ここで、

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_j (Z_j + f_{1,j})$$

$$\beta = -\frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_j f_{2,j}$$

- r_e:古典電子半径
- n_j:単位体積中のj番目の原子数
- Z_j:原子番号
- $f_{1,j}, f_{2,j}$:原子散乱因子の異常分散項

位相シフト：X線入射方向に対する**試料電子密度分布の投影**を反映

振幅の減衰率：試料によるX線の吸収を反映

吸光度 $\boxed{\mu t(\boldsymbol{r},E) = -2\ln|T(\boldsymbol{r},E)|}$ μ:線吸収係数

元素吸収端で振幅の大きさのエネルギー依存性を調べることで

X線吸収微細構造(XAFS)を取得できる⇒スペクトロタイコグラフィ