

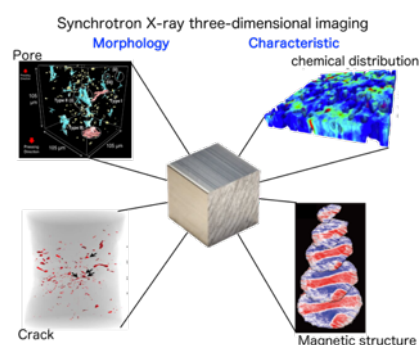
# Accounts of Materials & Surface Research

## Frontiers in materials evaluation using synchrotron X-ray three-dimensional Imaging

Yusuke Tamenori<sup>1,\*</sup>

Spectroscopy and Imaging Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute,  
1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo, 679-5198 Japan  
[tamenori@spring8.or.jp](mailto:tamenori@spring8.or.jp)

For many years, X-ray computed tomography (CT), as a non-destructive three-dimensional imaging technique, has played an important role in material characterization. With the advent of highly-brilliant third generation synchrotron X-ray source, the spatial resolution has been enhanced down to the sub-micrometer scale. Presently, nano-CT using novel X-ray optics is developed creating more possibilities for the precise materials analysis. Furthermore, the shortest scan time for micro-CT is now in sub-second range with newly developed high-efficiency fast X-ray image detectors. These high spatial and temporal resolutions provide an opportunity to perform real-time imaging for the characterization of dynamic phenomena in materials science. In this review, frontiers in materials evaluation using synchrotron X-ray three dimensional imaging introduced with examples performed in SPring-8. Synchrotron X-ray three-dimensional imaging is indicated to be a promising non-destructive analytical technique with many possibilities in material research.



**Keyword:** Synchrotron X-ray, multiscale-CT, 4D-CT, CT-XAFS, Magnetic tomography

**Yusuke Tamenori** is a director of Spectroscopy and Imaging division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI). He received his Ph.D. degree in 1999 from the Department of Materials science, Himeji Institute of technology. His research interests are developments of novel analytical method using soft X-ray, and paleoenvironmental chemistry.



# 放射光X線イメージングを利用した材料評価技術の進展

為則 雄祐

(公財)高輝度光科学研究センター 分光・イメージング推進室

## 1. はじめに

放射光X線は、高輝度・高指向性・連続スペクトルなど、他の光源で発生するX線とは異なる特徴を持っている。このような放射光X線をプローブとして用いることにより、物質の構造や物性の分析評価において、他の手法では得ることのできないユニークな情報を得ることができる。今日では、基礎科学研究にとどまらず、材料分野や製薬など、産業界にも放射光X線利用の裾野は拡大している。

従来の放射光X線を利用した分析評価は、主として”静的な状態にある均質な材料”を対象として利用されてきた。SPring-8に代表される第三世代と呼ばれる高輝度放射光光源が登場したことにより、特に、X線の輝度が飛躍的に向上した。<sup>1,2</sup>加えて、X線領域における光学技術<sup>3</sup>や検出器<sup>4</sup>の技術発展、データ処理能力の向上なども合わさって、放射光X線を用いたイメージングや分光計測における分析感度・分解能が大きく向上すると同時に、計測時間も大幅に短縮された。この様な技術発展を背景として、放射光X線を利用した最近の分析評価では、”材料内で不均質に進行する微視的な動的変化”を、直接的に追跡することが可能となってきた。それにとまって、測定対象も”モデル試料”から”実材料”へと進展しつつある。

本稿では、放射光計測技術の一つであるX線三次元イメージング(X線トモグラフィー)をテーマとして、SPring-8において共用利用されている高精細・高速イメージング計測、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)を組み合わせた分光イメージング、光の偏光を制御しながら測定する磁気トモグラフィーなどについて、利用事例を交えながら紹介する。材料を評価する上で最も基本的な、”試料の形状や生じる現象を見る”という技術に焦点を当て、最先端の放射光X線計測技術の一端をご紹介したい。

## 2. 放射光X線三次元イメージングの最前線

X線イメージングは、医療用レントゲンや空港の手荷物検査など、一般にも馴染み深い手法である。X線を利用したイメージング観察では、その高い透過性を利用することで、物体内部の構造を非破壊で観察することが可能である。高輝度で単色性が高い放射光X線をイメージング計測の光源に利用すると、より高精細なイメージング像を高速に得ることができる。<sup>5</sup>X線三次元イメージングには様々な手法があるが、本稿ではSPring-8で利用されている代表的な手法の中から、以下の3種類のイメージング法を紹介する。

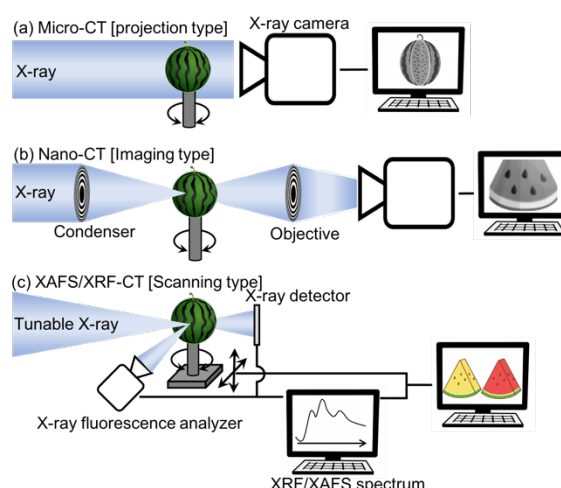


Figure 1. Conceptual diagram of three types of imaging techniques using in SPring-8.

### ①. 投影型X線イメージング

投影型イメージング[図1(a)]では、試料を透過したX線を、X線画像検出器で直接観察し、吸収コントラストや位相コントラストに現れる濃度差から画像を得る。<sup>5</sup>数百 $\mu\text{m}$ ～数 $\text{cm}$ の比較的大きな視野を持ち、X線のエネルギーの選択に自由度があることから、200 keVのエネルギーの高いX線においても利用されている。一方で、空間分解能は $1\mu\text{m}$ 程度までに限られることから、主にマイクロCTと呼ばれるミクロン分

解能の試料観察に利用されることが多い。

## ②. 結像型イメージング

結像型イメージングは、フレネルゾーンプレート(FZP)などのX線光学素子を使用し、試料像を拡大して観察する、いわゆるX線顕微鏡である[図1(b)]。<sup>5</sup> 100 nm以下の高い空間分解能での試料観察が可能であることから、こちらの手法はナノ-CTと呼ばれる観察で使用されることが多い。

FZPは一種の回折格子であり、格子の最外輪帯幅が空間分解能を決定し、その厚みがX線の回折効率を決定する。すなわち、高効率で空間分解能が高いFZPを製作するためには、より高いアスペクト比の素子を製作することが必要であり、その加工の困難さが技術的な障壁となり、従来のナノ-CTでは利用可能なエネルギーが10 keV程度以下に限られていた。そのため、金属やセラミックス材料など硬い試料を観察する際には、X線の十分な透過率を得るために、試料側を直径約100  $\mu\text{m}$ 程度に切り出して計測する必要があった。この課題に対して、近年、竹内らは図2に示すアポダイゼーションFZPと呼ばれる素子を開発した。<sup>6</sup> この素子は比較的パタン幅の広い素子中心部の厚みを増やすことで高エネルギー領域の効率を改善し、高効率と高分解能を両立させることに成功している。アポダイゼーションFZPの実用化により、ナノ-CT計測は20~30 keV程度のX線まで適用が可能となってきた。金属材料などの硬い材料に対しても、約200 nmの高い空間分解能でバルク状態の試料が観察できるようになっている。

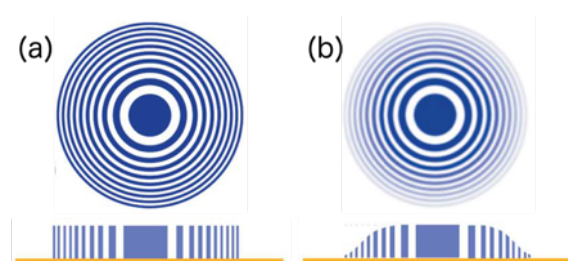


Figure 2. Top and side views of (a) conventional and (b) apodized FZP [6].

一般に、顕微鏡では小さくて肉眼では見えないものを大きく拡大して、人間の眼で見えるよう

にする。光学顕微鏡では、観察対象物の大きさに合わせてレンズを切り替えて倍率を調整し、観察物の大きさや、見たい構造のスケールに拡大率を最適化して使用される。X線イメージング装置でも、複数の手法や装置を切り替えることで、観察対象に合わせて倍率や分解能を最適化しながら観察することが可能となってきた。SPring-8のBL20XUやBL47XUなどのイメージングビームラインでは、図1に示した(a)マイクロ-CTと(b)ナノ-CTを同一の装置に搭載し、自動的に両者を切り替えて利用できるよう整備されている。<sup>7</sup> 本装置を利用することで、広い視野を持つマイクロ-CTによって試料の全体像を観察した後、ナノ-CTによる関心領域の精緻な観察が可能である。この様な測定はマルチスケール-CTと呼ばれ、光学顕微鏡と同様に視野と分解能を切り替えながら試料観察を行うことが、X線イメージングにおいても可能となっている。

また、X線光源として輝度が高いSPring-8を利用することによって、計測信号強度も飛躍的に向上している。高速で画像取得可能な検出器を用いることで、数ミリ秒程度での試料観察も可能になってきた。X線を利用した分析法は基本的に非破壊であるため、連続してイメージング測定を行うことで、時間的な構造変化を追跡することができる。イメージングにおけるその様な連続撮影方法は、三次元的な試料の観察(3D)に時間変化(1D)を加えて、4Dトモグラフィー(4D-CT)計測と呼ばれている。<sup>8,9</sup> 計測時間の短縮は、試料の形状変化の動的観察を可能とし、特に、試料に様々な外場を加えながら4D-CT計測を行うことで、材料の変形や破壊などの評価において、盛んに利用されるようになっている。

## ③. 走査型イメージング

本手法は、X線を光学素子によって集光し、集光点で試料位置を走査させながら試料像を得る、いわゆるマッピング型の試料観察法である[図1(c)]。集光・走査型の三次元イメージングは主に、分光計測を組み合わせた、分光イメージングと呼ばれる計測を中心に利用されている。集光光学系を利用した三次元計測の場合、試料の回転に加えて試料位置の操作が必要とな



るため、投影型や結像型と比較して測定に時間を要するという欠点はあるものの、試料の関心領域に集光したX線を照射することが可能であるため、ピンポイントで吸収分光などの分光情報が高精度で得られるという利点がある。蛍光X線分析と組み合わせた元素分布の測定や、XAFSを組み合わせた化学状態分布の測定などが広く利用されている。現在では、100 nm程度に集光されたX線ビームを汎用的に利用することが可能となっており、100 nm～サブ $\mu\text{m}$ の空間分解能で分光イメージング測定が行われている。

次章では、SPring-8において、これらのイメージング法を利用して実施された利用事例を4件紹介する。

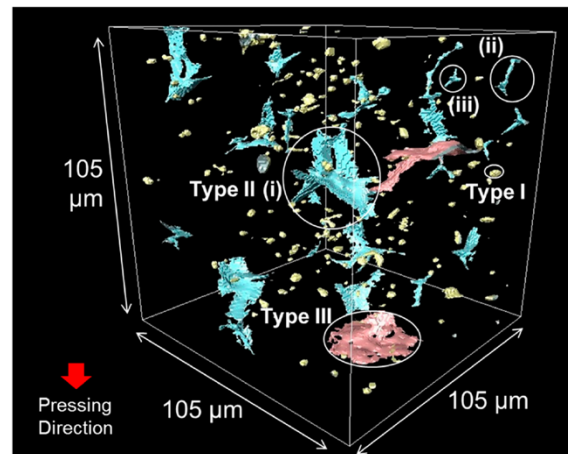
### 3. マルチスケールCT\_材料内部の欠陥評価

多くの材料においては、原子・分子レベルの基本構造が集まって高次構造を作り、さらにその高次構造が集まってより高次の構造を作るといった階層性を持っている。ある階層の構造体が集まってより上位の階層構造を作る際には、欠陥や構造の乱れが生じ、その様な特異構造が材料の特性や寿命に影響していることも多く、階層性の理解は材料分野において重要な課題の一つとなっている。

ここでは、セラミックス内部の欠陥の評価に、マルチスケールCTが利用された事例を紹介する。<sup>10</sup> セラミックスは、エレクトロニクスを始め、さまざまな分野で利用されている産業材料である。一般に、セラミックスはアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などの超微粒子を原料とし、顆粒の原料を成型型に充填した後加圧して成形体を作成し、焼き固めて製造する。顆粒は流動性を高めるために球形をしており、顆粒を充填・成形した材料は内部に空隙を生じやすい。さらに、このような成形体は階層構造となり、顆粒内部や顆粒間に沿って亀裂状の欠陥が形成され、焼結後も残留する。製造過程でこの様な内部欠陥が生じると、部材の強度や信頼性の低下を引き起こす要因となることから、材料の信頼性を担保するためには内部欠陥を低減する製造プロセス技術が重要となる。その指針を得るためには、破壊を

誘起する欠陥を確実に見つける評価技術が、重要な鍵となっている。

大熊らは、SPring-8・BL20XUに整備されたマルチスケールCT装置を使用してアルミナ・セラミックスの複雑な三次元欠陥形成過程を観察し、製造プロセスに起因する内部欠陥の寸法や形状、分布状況を詳細に調査した。<sup>10</sup> 測定には、一次粒子径が150 nmの $\alpha$ アルミナで構成された、10～120  $\mu\text{m}$ 程度の顆粒を成形・焼結したセラミックス試料が使用された。測定に使用したX線のエネルギーは20 keVであり、マイクロ-CTの画素サイズと視野は、それぞれは0.5  $\mu\text{m}$ と約1 mm、ナノ-CTにおいてはそれぞれ60 nmと60  $\mu\text{m}$ であった。

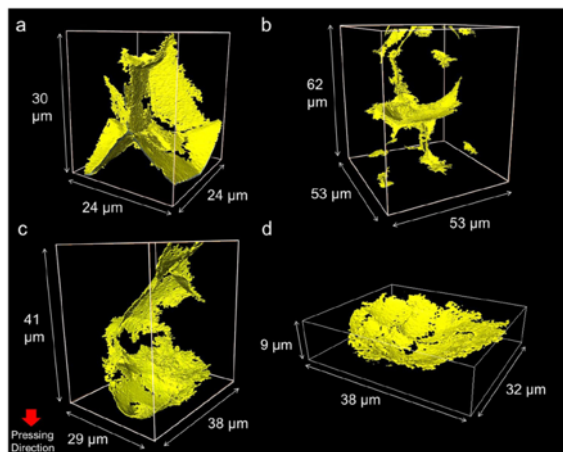


**Figure 3:** 3D micro-CT images of defects in sintered alumina ( $\rho = 98\%$ ). Coarse round-shaped pores (Type I), branched crack-like defects (Type II), and circular crack-like defects (Type III). [10] (The figure has been reprinted with the permission of Springer Nature.)

分析ではまずマイクロ-CTを使用して、部材内部に存在する微小欠陥の形状や空間分布の全体像が調査された。図3は、観察された三次元イメージング像をもとに、アルミナ内部欠陥の三次元空間分布を可視化したものである。赤い矢印は成形時の加圧方向を示している。測定結果より、試料の相対密度は98%と見積もられ、内部には様々な形状を持つ欠陥が混在している様子が確認された。個々の欠陥の形状の解析から、内部欠陥は主に直径10  $\mu\text{m}$ 程度の丸い欠陥(I型-黄色)、分岐した亀裂状欠陥

(II型-水色)、加圧方向に対して垂直に配向をした円形亀裂状欠陥(III型-赤色)の三種類に分類され、詳細にその形成過程が議論された。

I型の空隙は、試料全体にランダムに分散していたことから、顆粒内部にある丸い気孔から生じたものであると推測された。また、その近傍にクラックなどが存在しないことから、空隙が連結することによる亀裂の伸長への寄与が小さいと考えられるため、本試料のようなアルミナ焼結体の強度を支配する欠陥ではないと判断された。



**Figure 4.** Nano-CT images of defects. (a–c) Branched crack-like defects (Type II), (d) shallow bowl-shaped crack.[10] (The figure has been reprinted with the permission of Springer Nature.)

II型とIII型の空隙については、個々の欠陥の三次元形状がナノCTによってより詳細に観察された。図4に、ナノCTで観察されたII型、III型の空隙の三次元構造を示した。(a)から(c)は、図3の(i)から(iii)の各空隙を高精度で観察したもので、(d)は下部にある円板状のIII型空隙を観察したものである。解析の結果、II型の分岐した亀裂状欠陥は顆粒間の境界から形成され、III型の円形の亀裂状欠陥は中空顆粒内部の空隙、あるいは、窪みから形成されると推測された。本研究では、セラミックス製品の強度信頼性を予測する上で不可欠な欠陥の寸法・形状・配向・分布などの情報を実験的に取得し、破壊強度を推定して製造工程にフィードバック可能であることが示された。マルチスケールCTは、従

来はブラックボックスであった”材料内部の欠陥”を可視化し、その生成過程を評価するために有効な手段となりうることを示された。

#### 4. 4D-トモグラフィー\_材料の破壊を追跡する

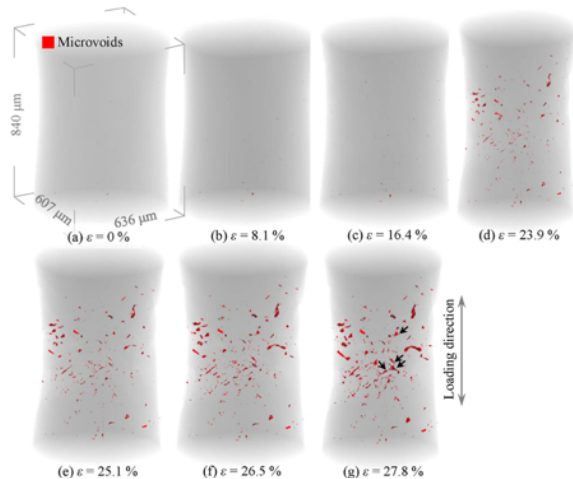
材料に応力などを加えながら4D-CT観察を行うことで、先に紹介した材料中の欠陥の拡大やボイドの発生・成長など、材料が破壊する現象をリアルタイムで追跡することが可能である。従来は断面などを事後に観察して推測するしかなかった破壊現象を、微視的な構造変化の視点から理解し、ミクロな組成変化と破壊の関係を直接的に知ることができるようになってきた。

ここでは、複合組織鋼(Dual phase steel, 以下DP鋼)の破壊メカニズムを4D-CTにより明らかにした研究例を紹介する。<sup>11</sup> DP鋼は、シリコンやマンガンなどの元素を鋼に添加することにより、軟らかいフェライト中に硬いマルテンサイトが分散した複雑な組織を形作ることで、強度と加工性を兼ね備えた鋼材である。そのため、鋼板として自動車の車体などに広く利用されているが、DP鋼はフェライトとマルテンサイトが三次元的に複雑に絡み合う組織を持つことから、そこに破壊が生じるメカニズムとして様々な説が提案されており、破壊過程に関する統一した理解が得られていないという問題があった。

戸田らは、SPring-8・BL20XUに整備された4D-トモグラフィー装置を利用し、DP鋼の破壊の様子を詳細に観察した。<sup>11</sup> 測定試料には、化学組成がC(0.01%)・Mn(0.1%)のDP鋼を作製し、圧延板を加熱(1373 Kで100 s、続いて1073 Kで100 s)した後に水焼入れして、マルテンサイト相が再結晶したものが用いられた。測定には37.7 keVのX線が使用され、試料を光源から約240 mの位置に配置し、位相コントラストならびに吸収コントラスト法を利用した投影型のイメージング測定によって試料の破壊過程が観察された。

図5には、試料片の引張りにともなって、試料内部で破壊が進行する様子を示した。この図では、鉄鋼の部分を透明にし、内部の損傷部分に赤い色を付けて、試料が破断する様子を可視化して表示している。試料を引っ張るにつれ

て試料片が引き伸ばされて形状が変化し、それに伴って内部に空隙が生じている様子が分かる。23.9 %ほど引張った時に高密度な空隙が急激に発生し、その後、幾つかのものが成長して連結しながら拡大することで、材料全体が破壊に至る経過が鮮明に捉えられている。

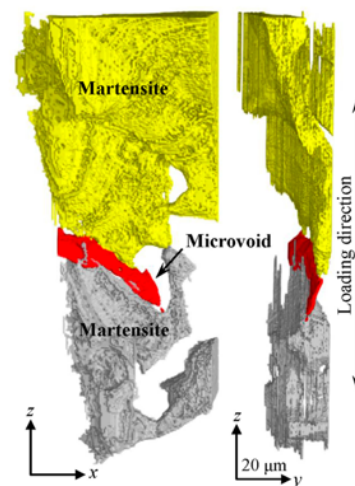


**Figure 5.** 3D perspective views of microvoids at different load levels.[11] (The figure has been reprinted with the permission of Elsevier B.V.)

図6は、図5で見られる大きな空隙近辺を拡大したものである。もともと一つだったマルテンサイトがくびれた部分で破断し、黄色および灰色で示された部位に分裂して空隙が伸長する様子が観察されている。同じ部分を横から観察すると(右図)、くびれて非常に薄くなった部分が折れ曲がり(赤)、分裂の起点となっている様子が分かる。このように、引張り応力の伸長によってマルテンサイトに割れが生じ、空隙が急激に成長することでDP鋼の破壊につながる様子が可視化された。特に、引張りに対して斜めに伸びる空隙が破壊を支配していることが実験的に明らかとなっている。DP鋼の破壊のメカニズムが理解できれば、その破壊メカニズムを制御するように材料の組織を設計することで、より強く、より成形性に優れた鋼板を作ることができると期待され、破壊現象の基礎的理解のためにも4D-CTは有効な分析手段であることが示された。

他にも4D-CTを利用した研究として、金属の凝固過程の観察が盛んに行われている。金属材料の製造過程を対象とし、熔融した金属の

凝固・ casting課程を4D-CTによって観察すれば、金属材料の凝固・結晶成長を追跡して観察することができる。金属材料のマイクロからメゾスケールの凝固組織や偏析の形成メカニズムを定量的に把握でき、欠陥の抑制や組織の制御など、材料の物性制御に不可欠な情報を得ることができる。これまでに、Fe-C合金<sup>12</sup>、Al-Cu合金<sup>13</sup>といった合金において、三次元凝固その場観察が行われている。こちらの研究例については、文献を参照していただきたい。



**Figure 6.** 3D perspective views of a typical micro-void. The underlying ferritic phase is not displayed, and only the micro-void and the martensitic phase are shown. [11] (The figure has been reprinted with the permission of Elsevier B.V.)

## 5. CT-XAFS\_不均一な化学状態分布を可視化する

先に述べた通り、多くの材料はその構造に不均一性や階層性を有するとともに、元素組成や化学組成にも不均一性を持っている。電池材料に代表例されるように微視的な化学的不均一性が材料全体の機能を決定しているケースは非常に多い。また、材料の不均一性は材料の特性を決めるだけでなく、使用する際の寿命や信頼性も左右する。そのため、機能発現のための材料設計に加えて、その機能の劣化を抑制するためには材料中の空間および時間の階層構造に加えて、元素組成や化学組成の不均一性を理解することも重要な課題となっている。



XAFS法はX線を励起源とする吸収分光法であり、励起される内殻電子が特定の元素近辺に局在化していることから、スペクトルは元素選択的であるという特徴を持っている。X線CTとXAFSを組みあわせることで、吸収コントラストから特定の元素分布が、またXAFSスペクトルとの相間から対象元素の価数や官能基といった化学状態の三次元分布を可視化することができる(CT-XAFS法)。近年では特に、リチウムイオン電池や燃料電池の電気化学反応セルを利用して、CT-XAFS法によって試料内部の観察を行うことで、電極内で進行する不均一反応を可視化して捉えようとする試みが盛んに行われている。<sup>14-17</sup>

ここでは、全固体リチウムイオン電池の材料開発に、XAFS法とCT計測を組みあわせた分光イメージング測定が利用された例を紹介する。<sup>18,19</sup> 液体電解質を使用しない全固体電池は、従来の電池と比較して安全性が高く、小型化・高容量化が可能であることから、次世代の電池として、活発な開発が行われている。固体電解質を用いる全固体電池では、電極と固体電解質が接する界面の面積を増加させるために、電極活物質と固体電解質を複合化した材料が用いられる。このような複合電極体の内部では、活物質および固体電解質の粒子が三次元的に不均一に分布するとともに、空隙なども存在することから、イオンや電子伝導経路は複雑な形成となってしまう。電気化学特性のような巨視的な評価手法だけでは、充放電中に電極内部で生じる微視的な電気化学反応がどのように進行していくの理解することが難しく、微視的視点からの電池動作機構の理解が進まないことが課題であった。

木村らは、複合電極体内部で進行する電気化学反応における活物質の化学状態変化を、CT-XAFS法を用いて直接観察することを試みた。<sup>18,19</sup> 測定では、活物質として $\text{LiCoO}_2$ (LCO)を、また固体電解質として $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (LCBO)を使用し、LCOとLCBOを8:2(重量比)で混合した複合電極材が使用された。それらを用いて電気化学反応セルを製作し、充放電反応中の電池を観察するオペランド測定によって、複合電

極材内部の反応分布を評価した。測定は、SPring-8・BL37XUにて行われた。CoのK殻吸収端近傍(約7700 eV)のエネルギーのX線を使用し、CoのXAFSスペクトルから活物質の化学状態が評価された。また、三次元像は、投影型CT計測が使用された。XAFSスペクトルを構成する各エネルギー点において、試料を回転させながら透過X線像が取得された。さらに、角度情報を持った二次元透過像を三次元再構成することによって、三次元のX線吸収強度分布、すなわち活物質の化学状態分布が評価された。イメージングデータの有効ピクセルサイズは $0.5\ \mu\text{m}$ で、視野は $1 \times 1\ \text{mm}^2$ であった。

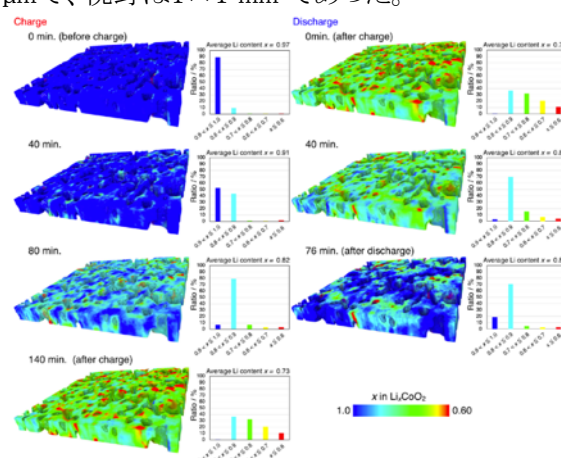


Figure 7: 3D charging state maps of active material during (dis)charge. The blue and red regions indicate completely discharged ( $x = 1.0$ ) and charged ( $x = 0.60$ ) state, respectively. The bar graph on the right-hand side of each 3D charging state map represents the proportions of active material with Li contents.[18] (The figure has been reprinted with the permission of American Chemical Society)

図7に、充電/放電にともなう活物質の化学状態変化を示した。図の青ならびに赤の領域は、それぞれ完全に放電した状態( $x = 1.0$ )ならびに充電した状態の活物質( $x = 0.60$ )を示し、透明な領域は固体電解質または空隙が存在している場所に相当する。セルの面積は $517 \times 517\ \mu\text{m}$ であり、厚みは $49\ \mu\text{m}$ である。LCO中のLi含有量は、XAFSスペクトルのピーク位置の解析から決定され、その分布は各3Dイメージの右側

に表示された棒グラフで示されている。電極内のLi含有量は、充電にともなって徐々に減少し、また放電によって増加して行く様子が観察されている。測定から決定された充電および放電後の平均Li含有量は、それぞれ約 $x = 0.73$ および $0.85$ であり、充放電容量から推定される値とよく一致したことから、CT-XAFSによって化学状態変化を定量的に評価可能であることが確認された。

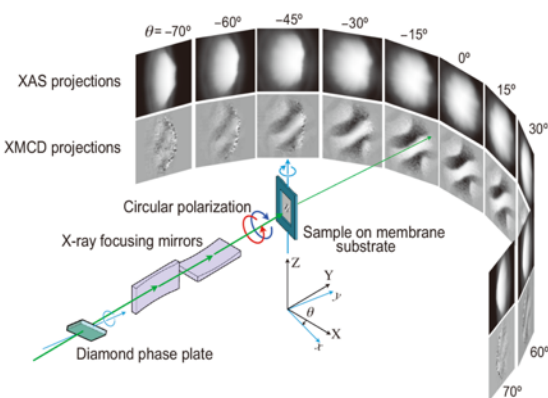
また、高い充電状態(赤色)を持つ領域の大部分は、固体電解質/活物質の界面近くに存在することが三次元イメージから分かる。イメージの断面の解析から、低い充電状態( $0.8 < x < 0.9$ )の領域は凝集した活物質の内部に存在しており、さらに、Li含有量が中間の領域は、活物質の充電状態が高い領域と低い領域の間に位置していることなども明らかとなっている。反応分布は固体電解質からの距離に依存する一方で、電極の厚さ方向には依存しないことから、活物質粒子内のイオン輸送が、複合電極材の性能に大きく影響していることが示唆された。本研究結果により、オペランド計測とCT-XAFSを組み合わせた手法は、電池内部で進行する時空間的に不均一な電気化学反応を、化学状態変化の視点から直接評価可能であることが示された。本研究に代表されるように、放射光X線を光源とする測定は試料環境の自由度が高く、全固体電池のみならず、その他の電池や動作中のデバイスなど、反応に不均一性を持つ材料の微視的な化学変化の時空間評価に広く応用されるものと期待される。

## 6. XMCD-CT\_深部に隠れた材料特性を可視化する

最後に、X線三次元イメージングに偏光を利用した材料解析例を紹介する。放射光が持つ光源特性の一つに偏光がある。物質を透過する光の吸収係数が光の偏光状態によって異なる性質を二色性と呼び、磁石など磁化した試料のX線吸収係数が、左右の円偏光に対して異なる応答を示すことを利用した計測法をX線磁気円二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism; XMCD)と呼ぶ。磁性材料に対して、

XMCDとトモグラフィー測定を組み合わせた磁気トモグラフィー評価を行うことにより、磁性材料深部の磁区構造を非破壊で可視化することができる。

磁性材料の性質は、内部に存在する磁区構造と深く関わっている。そのため、磁区の観察は磁性研究において欠かすことができない分析評価である。しかしながら、従来の方法では主として磁性材料の表面の磁区観察しか行えず、材料内部の磁区を評価することが困難であった。鈴木らは、透過力が高い放射光X線を用いることで、試料内部の三次元的な磁区構造を直接観測可能とする磁気トモグラフィー法を開発し、立体的な三次元磁区構造と磁性との関係を解明することが試みた。<sup>20, 21</sup>

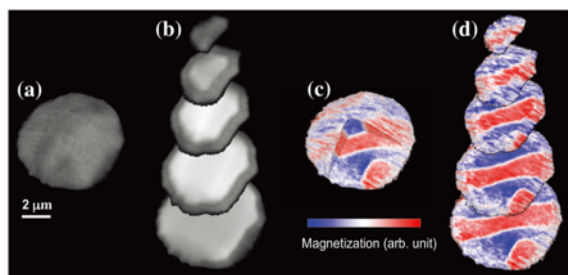


**Figure 8:** Experimental setup of scanning hard-X-ray magnetic tomography. A cartoon scheme of a collection of XAS projections and magnetic contrast via XMCD projections at various angles is also shown. [21]

測定はSPring-8・BL39XUにおいて行われた。図8に、本測定で用いられたX線磁気トモグラフィー測定のレイアウトを示した。試料の三次元イメージは、集光X線を利用した走査型イメージング測定によって取得された。試料には、 $\text{SiN}(60 \text{ nm}) = \text{Gd}_{22.00}\text{Fe}_{68.25}\text{Co}_{9.75}(5,000 \text{ nm}) = \text{SiN}(5 \text{ nm})$ の磁性膜をマグネトロンスパッタリングによって厚さ $1 \mu\text{m}$ のSiN膜基板上に成長させ、光リソグラフィーとArイオンミリングによってディスク状に成形されたものが使用された。ディスクの直径と厚さは、それぞれ約 $7 \mu\text{m}$ と $3 \mu\text{m}$ であった。測定にはGd-L<sub>3</sub>殻の共鳴励起エネルギー



一(約7247 eV)のX線を使用し、単色X線は130×140 nmに集光された。マイクロディスクサンプルは、X-Y平行移動と垂直(Z)軸回転を備えた高精度ステージにマウントして集光位置に配置し、入射X線ビームに垂直な平面で試料を2次元的にスキャンすることによって、吸収像が撮影された。偏光の切り替えには、SPring-8で開発されたダイヤモンド移相子を使用したヘリシティ変調技術を使用し、XMCD信号を検出することにより、試料のX線吸収コントラストと同時に磁気コントラストの情報を取得した。<sup>22</sup> 投影されたXASおよびXMCD画像は、サンプルの回転角 $\theta$ の関数として測定され、再構成を行うことでX線吸収コントラストから密度分布像を得るとともに、XMCD画像から磁区構造の三次元分布が得られた。



**Figure 9:** 3D images of GdFeCo microdisk. (a, b) density distribution and cross section obtained by X-ray absorption tomography. (c, d) Magnetization distribution and cross section obtained by XMCD tomography. [21]

図9には、吸収コントラストから得られた(a)密度分布ならびに、(c)XMCD再構成から得られたGdFeCoディスク内の磁化の三次元分布像を示した。カラースケールは、ディスクに垂直な磁化の方向と振幅に対応している。(b)ならびに(d)は、三次元像から求められたそれぞれの断層画像である。密度像は試料表面・内部ともにほぼ一様な分布を示す一方で、XMCDで測定された磁化の分布では、5つの縞模様の磁区が明確に観察された。本測定は、X線三次元イメージングに偏光制御という技術を組みあわせることで、磁区という物理量を定量的に可視化したことに相当する。本技術は、強力な永久磁石をはじめとして、軟磁性および硬磁性材料に適用することが可能である他、外場として磁場印

可しながら試料観察を行うことも可能であり、機能磁性材料における磁区の新しい評価技術として今後の発展が期待される。

## 7. まとめ

本稿では、放射光X線を利用した三次元イメージング法に注目し、SPring-8を利用して実施された最新の研究事例を交えて紹介した。近年では高性能なCT装置を実験室でも利用可能になってきている。しかしながら、放射光X線の高輝度・高指向性・連続スペクトルなどの特性を利用することにより、実験室レベルでは実施できない高精細な計測や、様々な応用計測が可能である。本稿で紹介したイメージング計測技術が、さまざまな材料の分析評価の一助になれば幸いである。

## 7. 謝辞

本稿を執筆するにあたり、(公財)高輝度光科学研究センターの上杉 健太郎博士、竹内 晃久博士、鈴木 基寛博士、新田 清文博士、関澤 央輝博士には、多くの助言をいただいた。ここにお礼を申し上げる。

## 参考文献

- 1) H. Kamitsubo, *AIP Conference Proceedings*, **1990**, 215, 109.
- 2) D. H. Bilderback, P. Elleaume and E. Weckert. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2005**, 38 S773-S797.
- 3) L. Mino, E. Borfecchia, J. Segura-Ruiz, C. Giannini, G. Martinez-Criado, C. Lamberti. *Rev. Mod. Phys.*, **2018**, 90, 025007.
- 4) T. Hatsui, H. Graafsma. *IUCrJ*, **2015**, 2, 371-383.
- 5) A. Takeuchi, Y. Suzuki. *Microscopy*, **2020** 69, 259-279.
- 6) A. Takeuchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, S. Itabashi M. Oda. *J. Synchrotron Rad.* **2017**, 24, 586-594.
- 7) A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka, T. Nakamura. *Microsc. Microanal.* **2018**, 24, 106-107.

- 8) M. Hoshino, K. Uesugi, N. Yagi. *Rev. Sci. Instrum.*, **2016**, 87 093705.
- 9) M. Hoshino, K. Uesugi, N. Yagi. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2017**, 849, 012054.
- 10) G. Okuma, S. Watanabe, K. Shinobe, N. Nishiyama, A. Takeuchi, K. Uesugi, S. Tanaka, F. Wakai. *Sci. Rep.* **2019**, 9, 11595.
- 11) H. Toda, A. Takijiri, M. Azuma, S. Yabu, K. Hayashi, D. Seo, M. Kobayashi, K. Hirayama, A. Takeuchi, K. Uesugi. *Acta Mater.* **2017**, 126, 401-402.
- 12) H. Yasuda, K. Morishita, N. Nakatsuka, T. Nishimura, M. Yoshiya, A. Sugiyama, K. Uesugi, A. Takeuchi. *Nature Communications*, **2019** 10, 1-5.
- 13) T. Narumi, T. Nakata, H. Yasuda, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **2020**, 861, 012065.
- 14) C. G. Schroer, M. Kuhlmann, T. F. Günzler, and B. Lengeler. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3360.
- 15) K. Higashi, S. Takao, G. Samjeské, H. Matsui, M. Tada, T. Uruga, Y. Iwasawa. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 18919-18931.
- 16) H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima, M. Tada. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 9371-9375.
- 17) J. Timoshenko, B. R. Cuenya. *Chem. Rev.* **2021** 121, 882-961.
- 18) Y. Kimura, A. Tomura, M. Fakkō, T. Nakamura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, T. Okumura, M. Tada, Y. Uchimoto, K. Amezawa. *J. Phys. Chem. Lett* **2020**, 11, 3629-36367.
- 19) Y. Kimura, M. Fakkao, T. Nakamura, T. Okumura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, M. Tada, Y. Uchimoto, K. Amezawa. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 8, 7782-7793.
- 20) M. Suzuki, K-J. Kim, S. Kim, H. Yoshikawa, T. Ton, K. T. Yamada, T. Taniguchi, H. Mizuno, K. Oda, M. Ishibashi, Y. Hirata, T. Li, A. Tsukamoto, D. Chiba, T. Ono. *Appl. Phys. Express* **2018**, 11, 036601.
- 21) M. Suzuki, T. Ono. *SPRING-8 Research Frontiers*. **2018**, 44-45.
- 22) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, T. Ishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L1488.