

## 直線偏光を利用した走査型透過 X 線顕微鏡による炭素材料中 $\pi$ 軌道配向マッピング

原野貴幸<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所,

<sup>2</sup> 総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻

### Mapping of $\pi$ -orbital orientation in carbon materials using scanning transmission X-ray microscopy with linearly polarized synchrotron radiation X-rays

Takayuki HARANO<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Advanced Technology Research Laboratories, Research and Development, Nippon Steel Corporation,

<sup>2</sup> Department of Materials Structure Science, School of High Energy Accelerator Science, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI)

#### Abstract

吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) において、注目する分子軌道への励起に伴う吸収強度がその分子軌道の向きと放射光の直線偏光 (電場ベクトル) の相対関係により変化することを応用し、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いて、炭素繊維中黒鉛微結晶の  $\pi$  軌道の 2 次元配向分布が、その原料 (polyacrylonitrile, ピッチ) 由来の差異を反映して異なることを明らかにした。また、連続的な  $\pi$  軌道配向角度の 2 次元マップを計測するため、PF BL-19A に常設している compact STXM (cSTXM) 専用の試料回転ホルダーを開発し、複数の試料面内回転角で撮像した X 線吸収像から炭素材料 (天然球状黒鉛) 内部の配向角の 2 次元マップを算出する画像解析手法を確立した。

#### 1. はじめに

構造材料のほとんどは広い意味で複合材料である。そのマクロな物性 (強度, 弾性, 成形性 *etc.*) は、構成する各相の結晶性, 結晶構造や、それらの微細組織 (microstructure), 元素組成の分布だけでなく、価数, 化学結合種, 官能基, 分子軌道配向といった化学 (電子) 状態の分布 (不均一性) により大きな影響を受ける。炭素繊維強化プラスチック (carbon-fiber-reinforced plastic: CFRP) も、炭素繊維 (carbon fiber: CF) と樹脂 (主にエポキシ樹脂) から構成される複合材料であり、CF と樹脂の接着性・密着性が、物性の支配因子のひとつであることが知られている [1]。CF と樹脂の境界部やそれぞれの材料内部の微細組織を観察する場合、CF と樹脂はいずれもその元素成分の殆どが炭素であるため、単なる“元素由来の”コントラストのマップのみでは有用な情報を得ることは困難であり、両者を明瞭に区別できる“化学 (電子) 状態由来の”コントラストで、その分布 (不均一性) を調べることが重要である [2, 3]。

化学 (電子) 状態の計測は、従来バルク測定として、赤外分光 (Infrared spectroscopy: IR) や X 線光電子分光 (X-ray photoemission spectroscopy: XPS), 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Near edge X-ray absorption fine structure: NEXAFS), 走査透過電子線顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope: STEM) の電子エネルギー損失分光 (Electron

Energy Loss Spectroscopy: EELS) が一般的である [4]。サブミクロン以下の微細な構造を観察するには、プローブとして電子線が優れている。しかし、炭素材料や有機物に対しては、試料によって程度の差はあるが、超高真空の試料環境や (クライオ機構を用いたとしても) ビーム照射による試料へのダメージが大きいことが課題となっている。一方、X 線は電子線に比べて、ビーム照射時の試料へのダメージが小さい。加えて、電子線より低真空環境で計測できることや、基底準位から励起準位への遷移確率を考慮しても、X 線の方が、吸収スペクトルを得るプローブとして電子線より優位である。1990 年代から、軟 X 線を用いた顕微分光計測技術の開発が進み [5], リソグラフィ技術の発展より、超微細加工が必要な光学素子の開発が可能になり、X 線ビームを 10 nm のオーダーで集光できるようになった。走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning transmission X-ray microscopy: STXM) は、“STEM-EELS の X 線版”と言える計測手法である。STXM は、集光した放射光を用いて、試料表面を走査して原則透過法により NEXAFS スペクトルの 2 次元マップを得る手法である。STXM は、特に、50-100 nm 程度の空間分解能での化学 (電子) 状態分布計測に適した手法である [6]。STXM は、1980 年頃から開発が進み、世界的に主流になっているいわゆる“ALS (Advanced Light Source) デザイン”が 2000 年前後に確立した。現在では、世界中の第 3 世代放射光施設 (専用の加速器にアン

ジュレータ主体の挿入光源を多数設置できるように設計された施設)で一般的に利用されている。2013年頃から、高エネルギー加速器研究機と分子科学研究所でほぼ同時にSTXMの開発および導入が実施され、日本でも学术界はもちろんのこと、産業界でもそれを利用した研究が盛んになっている [7, 8, 9]。

CFの種類は、原料によりPAN系とピッチ系に大別できる。PAN系CFは、原料であるpolyacrylonitrileを焼成し、黒鉛化したものである。PAN系CFは主に、高引張強度の特長を活かし、航空機材料として広く利用されている。一方、ピッチ系CFの原料は、石油、石炭の乾留時に生成するコールタールである。ピッチ系CFは、コールタールピッチや石油ピッチを精製、改質、熱処理して得られたピッチを紡糸し、不融化後、所定の温度で炭素化、黒鉛化することにより製造される。ピッチ系CFは、原料の芳香属性を引き継ぎCF中の黒鉛結晶がPAN系に比べて発達していることから、高弾性、高熱伝導性、低熱膨張性の特長を有しており、宇宙、土木、工業機械、レジヤ等用途に多く使われている [10]。

本報では、炭素材料中の $\pi$ 軌道配向の分布(不均一性)をSTXMで計測した結果について述べる。特にNEXAFSにおいて、注目する電子(分子)軌道への励起に伴う吸収強度(本報では、C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$ )が、その軌道の向きと放射光の直線偏光(電場ベクトル)の成す角度の相対関係により変化することを応用して、CF中黒鉛微結晶に由来する $\pi$ 軌道配向の分布(不均一性)が、その原料の差異を反映して異なることを報告する [3, 11]。また、PF BL-19Aに常設しているcSTXM専用の試料面内回転ホルダーを開発し、複数の光軸周りの回転角で撮像したX線吸収像から天然球状黒鉛内部の $\pi$ 軌道配向角度の2次元マップを算出した結果についても報告する [3, 12]。

## 2. 走査型透過X線顕微鏡(STXM)の原理

Fig. 1にSTXMの概念図を示す。放射光をピンホールで、円形ビームに成形した後、フレネルゾーンプレート(Fresnel Zone Plate: FZP)と呼ばれる光学素子によって、1次回折光を50 nm程度のビーム径に集光した光を用いる。薄片試料(edge jump前後での線吸収係数 $\mu$ と試料厚み $t$ の積の差が1程度に調整)を集光ビームに対して走査し、NEXAFSスペクトルを測定(原則、透過法)することで、50-100 nm程度の空間分解能で元素選択的な化学(電子)状態の2次元マップの取得が可能である。透過法に加えて、蛍光収量法や転換電子収量法、電子収量法を併用することで、バルク敏感や表面敏感な情報を同時に取得することも原理上可能である。元素選択的にNEXAFSを測定するため、IRには不向きな赤外光領域に吸収がほとんど無い無機物であっても、価数、配位数、化学結合種などの局所構造情報を得ることが可能である。また、円偏光した放射光を用いれば、X線磁気円二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD)から元素選択的な磁区構造やスピン・軌道磁気モーメントなどの磁気状態の2次元マップも取得

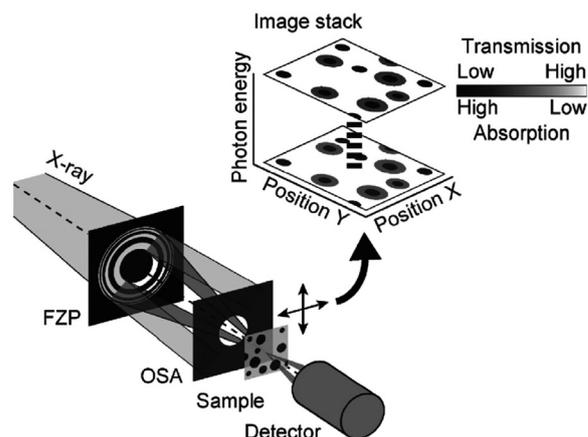


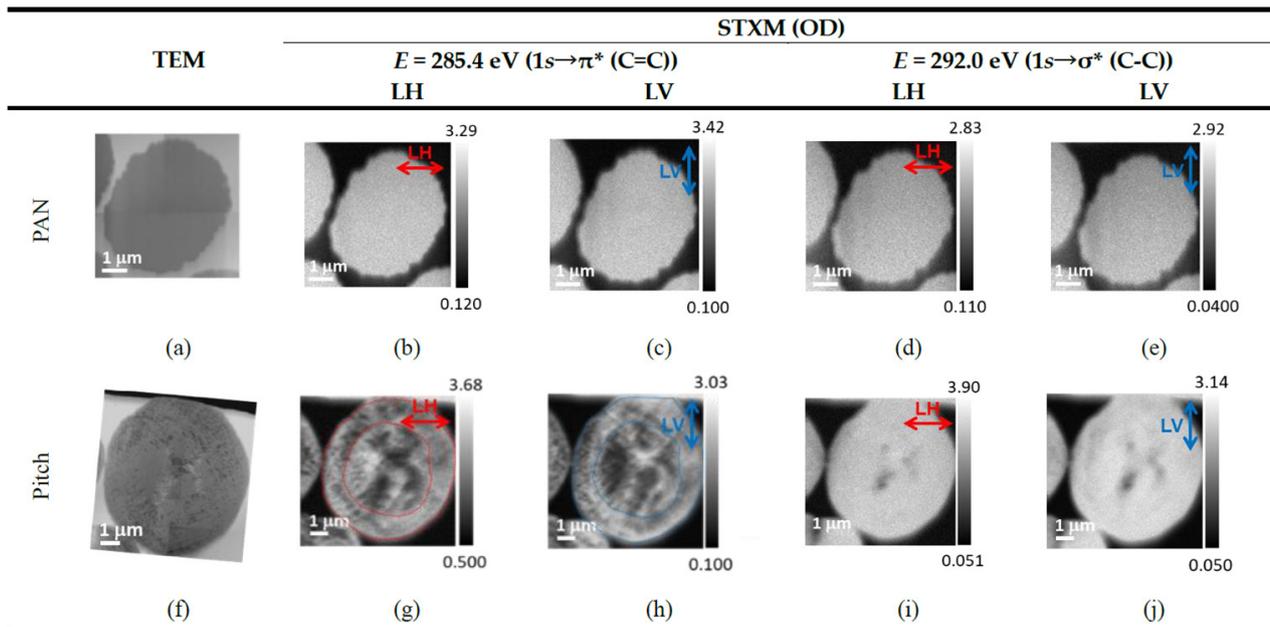
Figure 1 Schematic figure of scanning transmission X-ray microscopy [7, 8].

可能である。なお、本報の3, 4章の内容は、武市らが開発したcSTXM [13]を用いてそれぞれPF BL-13A, BL-19Aで実験した結果である。

## 3. 原料による炭素繊維中 $\pi$ 軌道配向の不均一性の差異

本章では、原料(PAN, ピッチ)の差異によるCF中の $\pi$ 軌道が配向した集合体(ドメイン)の組織構造の差異を調査することを目的に、STXMを用いて、同程度の物性(引張強度、弾性率)を有するPAN系CFとピッチ系CFのCross section(C断面)及びLongitudinal section(L断面)のC K-edge NEXAFSマッピングを行った結果について述べる。それぞれの試料を集光イオンビーム(Focused ion beam: FIB)で薄片化し、Arイオンで、FIBによる表面のダメージ層を除去しつつ、膜厚を約100 nmになるように調整した。それぞれで、C断面とL断面の観察用に1枚ずつ薄片試料を作製した。NEXAFSスペクトルの測定は、C K-edge (280-315 eV)のエネルギーを選んだ。一般に、注目する電子(分子)軌道と入射する放射光の偏光(電場ベクトル)の向きが平行な時に、その軌道由来の吸収が最大になり、垂直な時に最小(理論上ゼロ)にことが知られている。そこで、 $\pi$ 軌道(C=C由来)と $\sigma$ 軌道(C-C由来)の電子(分子)軌道の配向分布を調べるため、直交する2種類の偏光を用いて、1s  $\rightarrow$   $\pi^*$ と1s  $\rightarrow$   $\sigma^*$ の励起エネルギーに相当する $E=285.4$  eVおよび $E=292.0$  eVで、C断面全体のX線吸収像を測定した。

Fig. 2にPAN系CFおよびピッチ系CFの $E=285.4$  eVおよび $E=292.0$  eVにおけるX線吸収像を示す。一般に、X線の吸収強度は、物質毎に決まる線吸収係数( $\mu=\rho\mu_m$  ( $\rho$ :密度,  $\mu_m$ :質量吸収係数))と試料厚みの積で決まる。さらに、特定の化学結合由来の吸収は、その結合の量にも比例する。つまり、X線吸収強度のコントラストは、線吸収係数 $\mu$ 、試料厚み $t$ 、化学結合の量で決まる。本実験で用いた放射光の直線偏光をFig. 2中に赤(linear horizontal(LH))および青両矢印(linear vertical(LV))で示す。各像は、150  $\times$  150 pixelで、ピクセルサイズは40 nm<sup>2</sup>



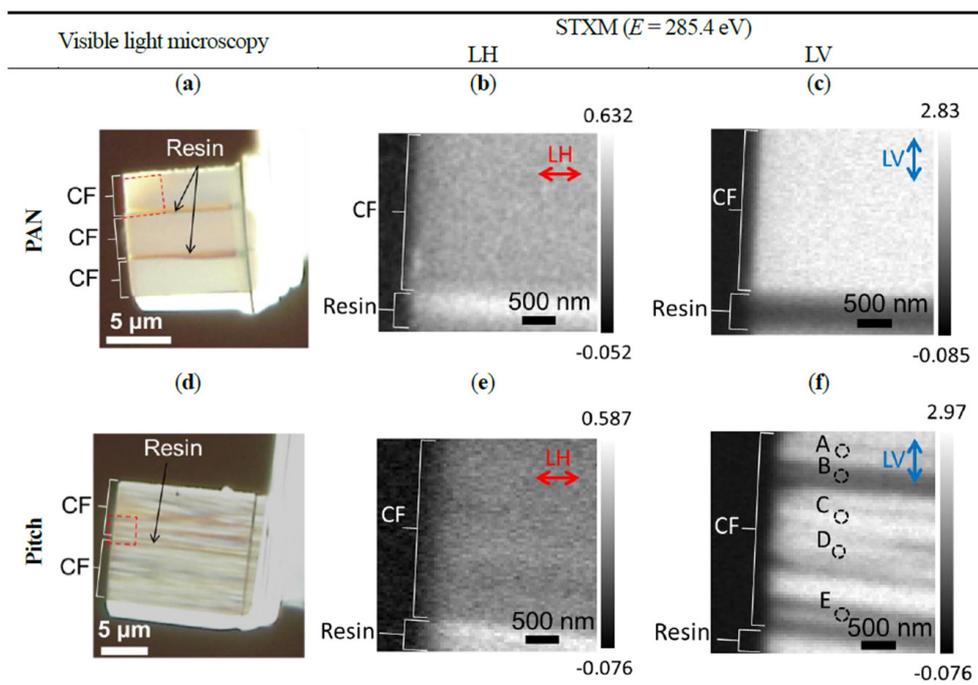
**Figure 2** (a), (f) TEM (bright field) images of the cross sections of the PAN- and pitch-based CFs; (b-e), (g-j) Optical density (OD) images obtained using STXM at the energies 285.4 eV ( $1s \rightarrow \pi^*$ ) and 292 eV ( $1s \rightarrow \sigma^*$ ) with LH and LV polarized X-ray beams. (f) is rotated to align with another X-ray absorption images (g-j) [3, 11].

であった。なお比較のため、それぞれの観察視野に対応する TEM 像（明視野）も Fig. 2(a), (f) に示す。PAN 系 CF では、 $1s \rightarrow \pi^*$  と  $1s \rightarrow \sigma^*$  両方の励起エネルギーの X 線吸収像（Fig. 2(b), (c) と (d), (e)）で CF 内に明瞭なコントラスト差は確認できなかった。つまり、 $\pi$  軌道が配向したドメインが、少なくとも STXM の解像度である 40 nm 以下の大きさで C 断面内にランダムに分布していると推測される。また、他の PAN 系 CF でも同様の傾向が確認されており、この  $\pi$  軌道配向の分布は、原料の PAN 由来の特徴を反映したものであると考えられる [2, 3]。一方、ピッチ系 CF では、 $1s \rightarrow \sigma^*$  の X 線吸収像（Fig. 2(i), (j)）では、PAN 系 CF と同様、C 断面内にコントラストは確認されなかったが、 $1s \rightarrow \pi^*$  の励起エネルギーでは、偏光によって X 線吸収像（Fig. 2(g), (h)）のコントラストが逆転していることが確認された。これは PAN 系 CF と異なり、ピッチ系 CF の内部には、 $\pi$  軌道の特定の配向を有する領域（ドメイン）が存在し、そのドメインの集合体として 1 本の CF を形成していることを示唆している。なお、粉末 X 線回折の  $d_{\text{graphitic}}(002)$  のピークの半値幅から算出したピッチ系 CF の黒鉛の結晶子サイズは、約 10 nm 程度であり、STXM で観測された 100 nm–1  $\mu\text{m}$  のドメインの大きさとは整合しない。この差異は、粉末 XRD では、Bragg の回折条件を満たす“集合体”（結晶子）を見ているのに対し、STXM では、数°程度以下の方位差の結晶子はひとつの“集合体”として観測しているためであると考えられる。つまり、ピッチ系 CF の内部構造を観察するためには、平均的な情報が得られる粉末 XRD や汎用的な NEXAFS では不十分であり、ナノスケールでの化学（電子）状態のマッピングをして初めて characterize されることが明らかになった。

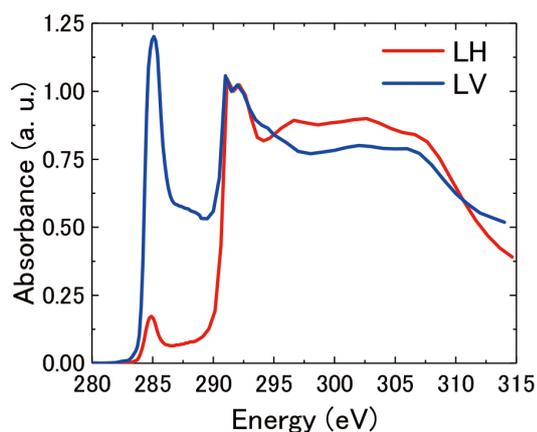
また、ピッチ系 CF の C 断面では、C 断面の中心から外径に伸びる様にドメインが分布している一方で、C 断面外周部は Fig. 2(g), (h) の点線の様に外周を囲む様なドメインが存在していることが観測された。

一方、Fig. 3 に PAN 系 CF およびピッチ系 CF の繊維軸に平行な断面（L 断面）の光学顕微鏡画像、及び、 $E=285.4 \text{ eV}$  および  $E=292.0 \text{ eV}$  での X 線吸収像を示す。PAN 系 CF では、両偏光で CF 内に X 線吸収強度のコントラスト差は確認されなかった。Fig. 4 に Fig. 3(b) と (c) の CF 領域の平均 NEXAFS スペクトルを示す。 $1s \rightarrow \pi^*$  励起由来の  $E=285.4 \text{ eV}$  の吸収強度が Fig. 3 (b) と (c) で異なり、CF 中で黒鉛結晶中の  $\pi$  軌道は C 断面内に配向していることがわかった。ピッチ系 CF については、LH で計測した X 線吸収像（Fig. 3(e)）では、PAN 系同様 CF 内部にコントラストが確認されないことから、CF 軸方向の  $\pi$  軌道の配向は揃っていると考えられる。しかし、LV で計測した X 線吸収像では、200-300 nm の縞状のコントラストが観測された。これは、C 断面で観測されたドメインが繊維軸方向にも伸びていることを示唆している。このことを確認するため、Fig. 3(f) に示した A ~ E の領域における平均 C K-edge NEXAFS スペクトルを比較した結果を Fig. 5 に示す。なお、各スペクトルは、 $E=292.0 \text{ eV}$  の X 線吸収強度で規格化している。各領域によって、 $1s \rightarrow \pi^*$  の励起由来のピーク強度が異なることがわかり、Fig. 3(f) で確認された X 線吸収コントラストは、繊維軸方向に伸びた  $\pi$  軌道配向ドメイン（ $\pi$  軌道は C 断面内に配向）の存在によるものであることを確認した。

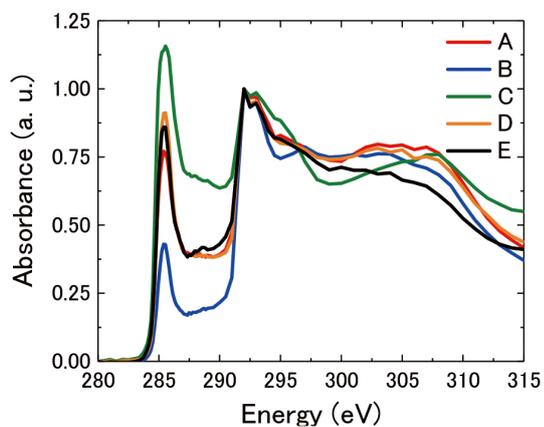
以上の結果から、原料により、CF 内の  $\pi$  軌道配向分布が大きく異なることがわかった（Fig. 6）。PAN 系 CF に



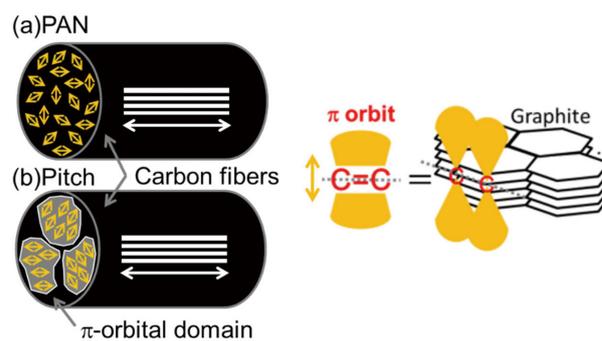
**Figure 3** (a), (d) Visible light microscopy images of the longitudinal sections of PAN- and pitch-based CFs, which contain the field of view of STXM (OD) images (red dotted areas); (b-c), (e-f) The STXM images are the OD of the X-ray absorption [3, 11].



**Figure 4** Average C *K*-edge NEXAFS spectra of the CF areas in Figs. 3(b) and (c) [3, 11].



**Figure 5** Average C *K*-edge NEXAFS spectra of the areas A to E shown in Fig. 3(f) [3, 11].



**Figure 6** Schematic figure of the distribution of the  $\pi$ -orbital-oriented domains and the stacks of graphene sheets in a single (a) PAN- and (b) pitch-based CF, respectively. The white and yellow two-way arrows represent the directions of the graphene sheets along the fiber and within the fiber cross section, respectively [3, 11].

ついては、CF 軸方向にグラフェンシート積層構造の網面が伸び、C 断面は、少なくとも 40 nm 以下の  $\pi$  軌道が配向したドメインがランダムに分布していることがわかった。この特徴は、原料である PAN 由来のものであると考えている。一方、ピッチ系 CF は、C 断面においては、100 nm–1  $\mu$ m 程度の  $\pi$  軌道が配向したドメインの集合体で形成されていることがわかった。さらに、このドメインは、繊維軸方向 (L 断面) に、200–300 nm の縞状に伸びていることを確認した。この特徴は、原料であるピッチの芳香属性が PAN 系 CF に比べて高いことから、CF を構成する黒鉛の結晶子の大きさが PAN 系のそれに比べて大きいことを反映していると推測される。

#### 4. 2次元電子（分子）軌道配向計測のための試料回転ホルダーの開発

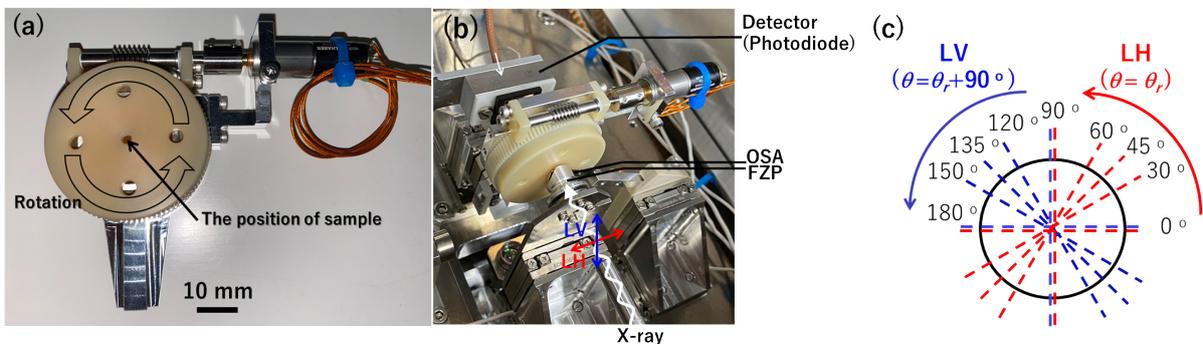
前章では、直交する直線偏光を用いて、電子（分子）軌道の定性的な配向分布を議論した。本章では、定量的に分子軌道の配向角度の2次元マップを計測するために開発した試料回転ホルダーの詳細について報告する。また、その性能を評価するために、二次電池の負極材等に用いられている天然球状黒鉛の  $1s \rightarrow \pi^*$  および  $1s \rightarrow \sigma^*$  励起由来のX線吸収強度の回転角依存性を測定し、 $\pi$  軌道 (C=C 由来) が配向したドメインの分布 (不均一性) を調査した結果についても述べる。

本ホルダーは、分子研 UVSOR BL4U で大東らが開発したホルダー [14, 15] を参考に作成した。Fig. 7(a) に開発したホルダーを示す。なお、本ホルダーの設計及び制作は、神津精機株式会社と共同で実施した。モーターは、真空対応の AM1020RC018008+10/1 (Faulhaber Co., Ltd. 製) を採用した。回転部にはクロスローラーベアリング (REV2008CC0P5S, THK Co., Ltd. 製) を採用し、試料回転時にホルダー回転軸と光軸の平行度の変化を軽減するように設計した。本ホルダーの回転精度は  $0.1^\circ$  以下で、 $360^\circ$  回転させた際のホルダーの試料位における高さずれは、 $5 \mu\text{m}$  以下であった。回転軸と光軸の平行度は、X線吸収像の焦点合わせに大きな影響を与える。従来報告されているホルダーの構造では、サンプルの回転中にスリップすることが多く、試料位置が  $100 \mu\text{m}$  以上大きくずれることがある。

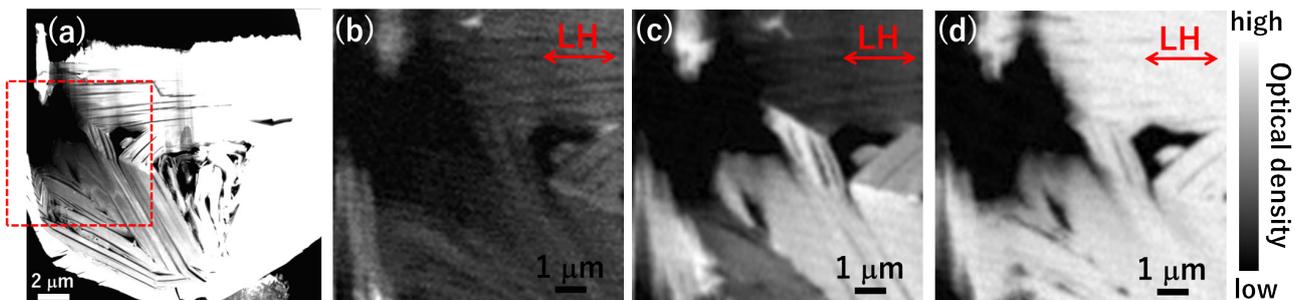
本実験では、検出器にフォトダイオードを検出器として採用した。現在は、本ホルダーから小型化を図り、シンチレーション検出器で計測できる様になっている。Fig. 7(b) に、cSTXM に装着された試料回転ホルダーの写真を示す。BL-19 の APPLE-II タイプのアンジュレーターは、水平および垂直の直線偏光モードの放射光X線を生成できる (円偏光、楕円偏光も生成可能)。本実験は、試料回転角  $\theta$  は  $0^\circ$  から  $90^\circ$  の範囲で、2つの直交した直線偏光X線 (LH, LV) を使用した (Fig. 7(b) 中に図示)。つまり、実質的に試料が感じる放射光の偏光 (電場ベクトル) の角度は  $0^\circ$  から  $180^\circ$  の範囲である。Fig. 7(c) に、回転測定時に試料が感じる (検出器側から見た) 偏光 (電場ベクトル) の方向を示す。また、画像解析には、aXis2000 を用いた [16]。

Fig. 8 に、天然球状黒鉛の TEM 像 (暗視野) および X線吸収像を示す。TEM 像 (Fig. 8(a)) の赤い点線内の領域は、回転角  $0^\circ$  での X線吸収像と同一視野である。Fig. 8(b), (c), (d) は、それぞれ  $280.0 \text{ eV}$  (pre-edge),  $285.7 \text{ eV}$  ( $1s \rightarrow \pi^*$ ), および  $292.0 \text{ eV}$  ( $1s \rightarrow \sigma^*$ ) での LH での X線吸収像である。像のコントラストは、上述の様に、直線偏光された放射光の電場ベクトルの方向と天然球状黒鉛中の  $\pi$  軌道の方向との相対関係によって変化する。

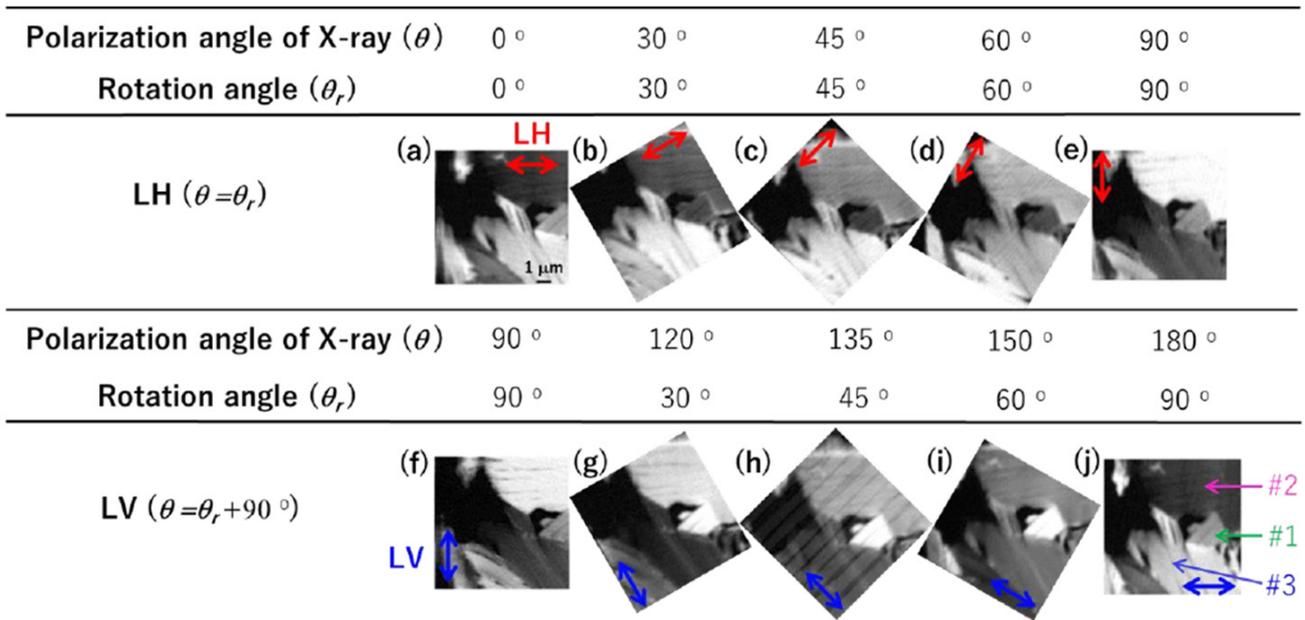
Fig. 9 に、各偏光と回転角に対応した  $285.7 \text{ eV}$  での X線吸収像の変化をまとめた。視野は  $9 \mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$ 、ピクセルサイズは  $90 \text{ nm}^2$  であった。各ピクセルにおける信号検出の dwell time は  $40 \text{ msec}$  であった。各像は、最初に測定し



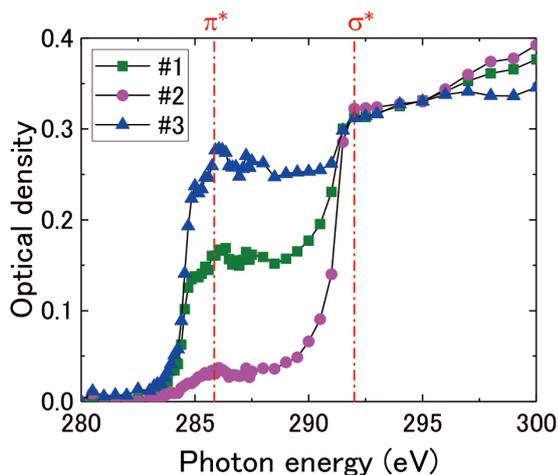
**Figure 7** (a) Azimuthal-rotation sample holder developed for cSTXM. (b) Photograph of the holder used in cSTXM. (c) Direction of the electric field in the LH and LV modes applied to the sample during the measurements (viewed from the detector side) [3, 12].



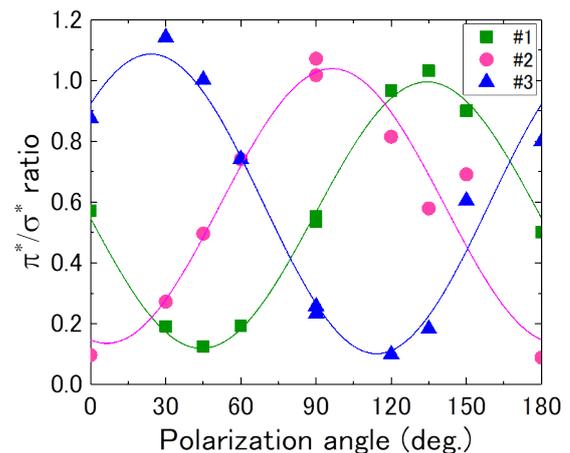
**Figure 8** (a) TEM (dark field) image of natural spherical graphite. The red dotted line shows the FOV of an X-ray absorption image obtained via cSTXM with a rotation angle of  $\theta = 0^\circ$  in the LH mode. X-ray absorption images at  $\theta = 0^\circ$  (LH) with energies of (b)  $280.0$ , (c)  $285.7$ , and (d)  $292.0 \text{ eV}$ . When the intensity of OD increases, the color of the image changes from black to white [3, 12].



**Figure 9** X-ray absorption images of natural spheroidal graphite at 285.7 eV, measured at a wide range of polarization angles,  $\theta = 0^\circ\text{--}180^\circ$  for the LH and LV modes; the FOV is  $9\ \mu\text{m} \times 9\ \mu\text{m}$  with a pixel size of 90 nm [3, 12].



**Figure 10** C *K*-edge NEXAFS spectra in domains #1, #2, and #3 for condition in Fig. 9(j) [3, 12].



**Figure 11** Rotational dependence of  $\pi^*/\sigma^*$  ratio (absorbance ratios at 285.7 and 292.0 eV) in areas #1, #2, and #3 shown in Fig. 9(j). The three solid-line curves are the results of the nonlinear fitting based on equation (1) [3, 12].

た観察視野とほぼ同じ視野 ( $0^\circ$ ) で測定した。  
 Fig. 10 に、Fig. 9(j) の吸収コントラストが異なる 3 つの領域 (# 1, # 2, および # 3) での C *K*-edge NEXAFS スペクトルを示す。また、Fig. 11 に、Fig. 9(j) の領域 # 1, # 2, および # 3 の 285.7( $1s \rightarrow \pi^*$ ) および 292.0 eV( $1s \rightarrow \sigma^*$ ) の X 線吸収強度の比 ( $\pi^*/\sigma^*$  比) の回転依存性を示す。285.7 eV での X 線吸収強度は、各領域の  $\pi$  軌道の向きと、放射光 X 線の偏光 (電場ベクトル) との相対関係に応じて変化した。Fig. 9 の (a) と (j), (e) と (f) は、試料と偏光の相対関係が同じのため、その X 線吸収強度はそれぞれでほとんど同じであった。一般に、放射光の偏光 (電場ベクトル) と  $\pi$  軌道の向きのベクトルとの間の角度が  $\theta$  の場

合、X 線吸収の強度は  $\cos^2\theta$  に比例することが知られている [17]。本報では、292.0 eV ( $1s \rightarrow \pi^*$ ) の強度で 285.7 eV ( $1s \rightarrow \sigma^*$ ) の強度を規格化した比強度を以下の (式 1) で、フィッティングすることで、各領域の平均配向角を算出した。Fig. 11 に示す 3 つの曲線の非線形フィッティングにより、Fig. 9(j) の # 1, # 2, # 3 の各領域における平均配向角度は、それぞれ  $134.2^\circ$ ,  $89.5^\circ$ ,  $29.8^\circ$  と算出された。

$$\frac{\pi^*}{\sigma^*} \text{ ratio} = \frac{I(1s \rightarrow \pi^*: 285.7 \text{ eV})}{I(1s \rightarrow \sigma^*: 292.0 \text{ eV})} = A \times \cos^2(\theta - \theta_{\text{ori}}) + B \quad (\text{式 1})$$

上記のような画像解析を平均領域で無く、各 X 線吸収像のピクセルで行うことにより、90 nm 刻みの連続的な配

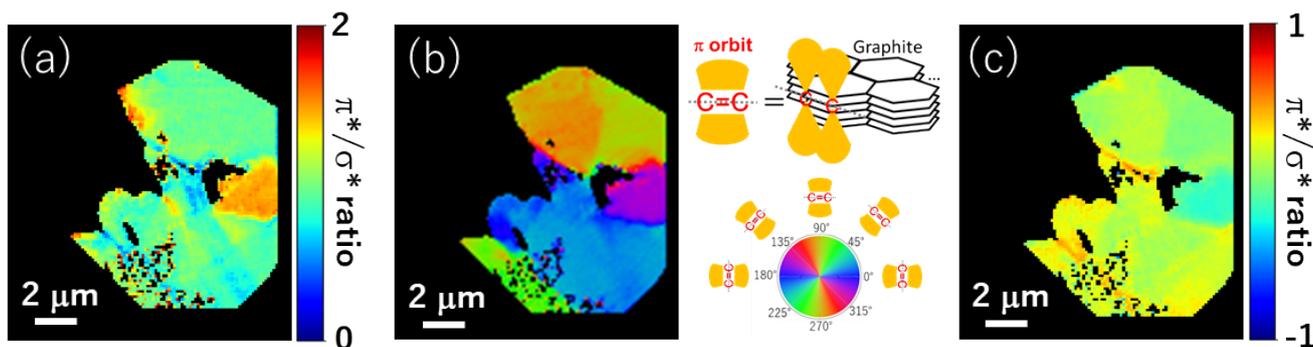


Figure 12 Maps of (a) amplitude ( $A$ ), (b) orientation angle ( $\theta_{0n}$ ), and (c) background ( $B$ ) of natural spheroidal graphite [3, 12].

向角マップを得た。Fig. 12 に、(a) 振幅  $A$ 、(b) 配向角  $\theta_{0n}$ 、(c) バックグラウンド  $B$  の 2 次元マップを示す。

以上の様に、ナノスケールで炭素材料の分子軌道配向の分布（不均一性）を計測するために、光軸回りに試料回転が可能で cSTXM に対応した試料回転ホルダーを開発した。ホルダーの性能を評価するために、天然球状黒鉛の各領域の  $\pi^*/\sigma^*$  比の角度依存性を調査し、各試料位置（ $90 \text{ nm}^2$  角）においてそれぞれの平均配向角度を決定した。また、LH と LV の直交する直線偏光を用いて、試料と偏光方向の相対関係が同じであれば、ほぼ同じ X 線吸収強度を得られることを確認した。

## 5. おわりに

本報で述べたように、STXM は、炭素材料の電子（分子）軌道の数  $10 \text{ nm}$  のスケールの配向分布解析に適した手法である。材料中の化学（電子）状態の分布（不均一性）がマクロな物性（引張強度、弾性率 *etc.*）に与える影響が明らかになると期待される。今後、既存の放射光施設や東北に建設が予定されている次世代放射光施設において STXM 計測の環境が整備され、炭素材料に限らず、様々な分野（材料科学、地球惑星科学、生命科学、物理学 *etc.*）での STXM の利用が国内でさらに促進されることを期待したい。STXM で学位を取らせていただいた者として、微力ながらその啓蒙活動の一翼を担いたい。

## 謝辞

本研究は、高エネ研 武市泰男助教、若林大佑助教、山下翔平助教、木村正雄教授、分子研 UVSOR 大東琢治助教、神津精機 信藤大祐氏、根本英治氏、日鉄ケミカル & マテリアル株式会社（日本グラファイトファイバー株式会社）荒井豊博士、日本製鉄 村尾玲子博士、白井雅史氏、禰宜教之氏との共同研究である。また、本研究は、課題番号 2015C206、2019C202 の下で実施した。

## 引用文献

- [1] S. Chand, *Journal of Materials science*, **35**, 1303 (2000).  
 [2] T. Harano, R. Murao, Y. Takeichi, M. Kimura, and Y. Takahashi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **849**, 012023 (2017).

- [3] T. Harano, Doctoral thesis (2021).  
 [4] J. A. Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, 2nd Edition (2001).  
 [5] J. Kirz, H. Ade, E. Anderson, D. Attwood, C. Buckley, S. Hellman, M. Howells, C. Jacobsen, D. Kern, S. Lindaas, I. McNulty, M. Oversluizen, H. Rarback, M. Rivers, S. Rothman, D. Sayre, D. Shu, *Phys. Scr.* **12** (1990)  
 [6] A. P. Hitchcock, *Handbook of Nanoscopy*, 745 (2012).  
 [7] 武市泰男, *日本放射光学会誌*, **29**, 6, 282 (2016).  
 [8] 武市泰男, *応用物理*, **89**, 9, 509-514 (2020).  
 [9] 大東琢治, 小杉信博, *日本放射光学会誌*, **29**, 6, 287 (2016).  
 [10] P. Soo-Jin, *Carbon Fibers*, Springer (2018).  
 [11] T. Harano, Y. Takeichi, M. Usui, Y. Arai, R. Murao, N. Negi, and M. Kimura, *Appl. Sci.* **10**(14), 4836 (2020).  
 [12] T. Harano, Y. Takeichi, T. Ohigashi, D. Shindo, E. Nemoto, D. Wakabayashi, S. Yamashita, R. Murao, and M. Kimura, *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 1167-1171 (2020).  
 [13] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi, K. Ono, *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 013704-1 (2016).  
 [14] T. Ohigashi<sup>1</sup>, M. Nagasaka, T. Horigome, N. Kosugi, S. M. Rosendahl, A. P. Hitchcock, *AIP Conference Proceedings*, **1741**, 050002 (2016).  
 [15] D. Hernández-Cruz, A.P. Hitchcock, T. Tyliczszak, M. E. Rousseau and M. Pézolet, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 033703 (2007).  
 [16] <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>.  
 [17] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer (1992).

(原稿受付日：2021 年 7 月 11 日)

## 著者紹介

原野貴幸 Takayuki HARANO



日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員  
(現 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 総合研究所 基盤技術センター 研究員)

〒 293-00021 千葉県富津市新富 20-1

e-mail: harano.ya6.takayuki@jp.nipponsteel.com

略歴：2011年3月 慶應義塾大学 理工学部 物理学科卒業（指導教員：白濱圭也教授），2013年3月 東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻 修士課程修了（指導教員：藤森淳教授），2013年4月 新日鐵住金株式会社（現 日本製鉄株式会社）入社，2019年4月 日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員，2021年3月 総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻 博士課程修了（指導教員：木村正雄教授，武市泰男助教）。2021年4月 日本製鉄株式会社 技術開発本部 人事室 主査（社外勤務休職 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 出向）。博士（理学）。  
最近の研究：放射光・X線を用いた構造材料の結晶構造及び化学（電子）状態解析（特に，XRD，XAFS（STXM））。  
趣味：ドライブ，旅行，料理