

# UVSOR-III の走査型透過 X 線顕微鏡における化学状態分析法の開発

大東琢治, 小杉信博

分子科学研究所 極端紫外光研究施設 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺西郷中38

要旨

走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) は高空間分解能で X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) を 2 次元観測する装置であり, STXM 用に最適化した軟 X 線用の試料セルを用いれば in-situ/operando 化学状態マッピングを行うことができる。UVSOR-III の BL4U は国内唯一の STXM 専用アンジュレータラインである。現在, 非常に活発な民間利用や国際共同研究を進めながら, 電気化学反応追跡, 温度・湿度制御, 3 次元 CT (Computed Tomography) 解析, 偏光依存 (配向) 測定, クライオ冷却による試料損傷低減測定などを可能にする各種試料セルの開発を行っている。また, 炭素内殻より低エネルギーの元素内殻も対象にできるように改良を行なっている。これらの方法論の開発により我々の STXM は国際的にも特徴のあるものになっている。

## 1. はじめに

走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) は, フレネルゾーンプレート (FZP) とオーダーセレクトアパーチャー (OSA) の組み合わせにより光軸上で入射単色光を 20–50 nm 程度に集光し, 試料 (あるいは FZP) を走査しながら試料からの透過光を検出することで, 2 次元 X 線透過像を得る装置である。さらに入射単色光のエネルギーを走査することによって, 2 次元 X 線吸収スペクトルが取得できる。この際に吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) から, 2 次元化学状態分析を行うことが可能となる。実用的なところでは Harald Ade や Adam Hitchcock らによってパークレイの ALS (Advanced Light Source) 施設の偏向電磁石ラインにおいて 2002 年ごろから利用が始まっており, 現在では主として, 第 2 世代光源のアンジュレータービームラインや第 3 世代光源の偏向電磁石ビームラインに, FZP と試料の相対位置をレーザー干渉計でモニターする事により, 位置安定性を確保したシステムが導入されている。本誌においても 2002 年に CLS (Canadian Light Source) と ALS の STXM の状況に関して池浦氏による紹介記事が掲載されており, 現在, 広く利用が進んでいる STXM 装置が当時すでに完成されていたことがわかる<sup>1)</sup>。

分子科学研究所の放射光施設 UVSOR においては, 当初は輝度不足を理由に顕微鏡の研究には取り組んでいなかったが, 完成後 20 年を経た 2003 年に UVSOR-II に高度化 (直線部増強及び低エミッタンス化) し, その後, トップアップ入射を実現した。2012 年には, UVSOR-III に高度化して, 水平方向のエミッタンスをさらに 15 nmrad 前後にまで下げることに成功し, STXM を導入する基盤が整った。この高度化計画に合わせて 2012 年度に軟 X 線用の真空封止を光源とした STXM ビームライン BL4U の建設

を行い, アンジュレーター導入から, 分光器, STXM に至るビームライン全ての建設を単年度内で完了させた。BL4U の STXM 装置は 2013 年度初頭より一般ユーザーへの利用開放を行っており, 年間で平均約 40 件の採択課題がある。利用ユーザーの研究分野や対象は非常に広範囲にわたっているが, それらの要望に臨機応変に対応して来た成果が, 徐々に表出し始めている<sup>2–5)</sup>。

国内において, UVSOR はいち早く常設の STXM の導入を図ったが, それでも国際的にはかなり遅れをとってしまった。先に述べたように, STXM は現状の放射光源施設において既に完成された手法であり, 装置本体には開発要素はあまりないが, 海外の利用状況を見ても, STXM における試料設置環境の許容性の高さは未だ発展の余地を大きく残している。具体的には, X 線は透過能が高いため, 例えば電子顕微鏡を用いた Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) などの他の手法では実現が極めて困難な, 水中や大気中といった試料の実環境下での観察を容易にする。もちろん, そのような工夫を行わなくても STXM が対象とする試料は多数あるが, 我々は, 分子科学研究所で蓄積してきた研究手法, 国際的な競争力, 他の顕微手法との相補性等を考え, UVSOR の STXM の国際的位置づけを明確にするための特徴として, 試料環境に様々な条件を付加した in-situ/operando 実験手法の開発を精力的に推進している<sup>6)</sup>。本稿ではこれまで我々が開発を行って来た成果について紹介する。

BL4U に設置されている STXM のシステムは Bruker 社 (現 Research Instruments 社) 開発の製品で, その基礎的な設計は, ALS にて開発されてきた STXM を踏襲している<sup>7)</sup>。そのため, 本稿で開発を行ってきた試料セルは, ALS 型に準拠した同社の他のシステム (導入順は Swiss Light Source, BESSY-II, (UVSOR-III), Pohang Light

Source, Diamond Light Source, SOLEIL, Taiwan Photon Source (予定)においても利用が可能である。UVSOR-IIIより高輝度な光源を利用したこれらのSTXMでは、化学試料や生物試料に顕著に見られる試料損傷がしばしば深刻な問題になっている。そのため、やや低フラックスにもかかわらず同程度の空間分解能で測定できるように最適化したUVSOR-IIIに課題申請を行う海外ユーザーも増えており、試料セルの汎用性・共通化は必須となっている。

なお、以下で示した実験結果の解析は、主にSTXMを対象としてAdam Hitchcockのグループが開発整備している解析用フリーアプリケーション“aXis 2000”を用いている<sup>8)</sup>。

## 2. In-situ 電気化学セル

電気化学のその場観察を行うためのシステムの構築を行った。Fig. 1(a)~(c)にそれぞれ電気化学セルの写真、断面図、システムの概略を示す。セルの設計概念は、UVSORの軟X線アンジュレーターラインの一つBL3U用に長坂らの開発したin-situ電気化学セルのものを踏襲しており<sup>9,10)</sup>、2枚の窓材である窒化シリコン膜(膜厚100 nm)の間の空隙に、外部より任意の溶液を送液できるようにし、この部分を試料として観察を行うものである。2枚の窒化シリコン膜の上流側内部には、金で3本の電極パターンが描画されており(Fig. 1(d)参照)、外部から小型のコネクターを介してポテンシャルを印加することができる。なお、軟X線透過吸収分光は光電子分光や軟X線発

光分光に比べ、光量が2桁以上少なくて済むが、吸収断面積が大きいので、測定部分の厚さを1 μm以下にして吸光度を最適化する必要がある。そこでBL3Uで確立した窒化シリコン膜の弾性を利用する手法に従い、真空のSTXMチャンバー内にヘリウムを導入し、その圧力を調整することで、試料部分となる空隙の厚さの調整を行っている。

STXMではこの電気化学セルのように窒化シリコン膜を窓材として用いる試料セルの多くの場合、窓材の厚み(に加え、抑えパーツの厚み)の分に対応できる十分なワーキングディスタンスが必要となる。STXMのワーキングディスタンスは、OSAとサンプル間の距離によって定義され、一般的には0.3 mm前後としているが、適切なパラメーターのFZPを用いることで、この問題を解決している。

このシステムを利用した測定例として、0.1 M 硫酸鉄水溶液の電気分解のその場観察をFig. 2に示す<sup>11)</sup>。電気化学セルの電極近傍のFe L<sub>3</sub>吸収端の2次元スペクトル(エネルギースタック)に対して、Fe(II)とFe(III)のFe L<sub>3</sub>吸収端スペクトルを参照スペクトルとして用いて(Fig. 2(a))、フィッティングを行った。これによって得られた、それぞれの分布をRGBマップにしてFig. 2(b)に示す。この像において、赤がFe(II)、緑がFe(III)、青が電極(定数部)の分布を示している。この結果は当初の予想と異なってFe(II)とFe(III)の分布が逆転しており、現在検証中である。

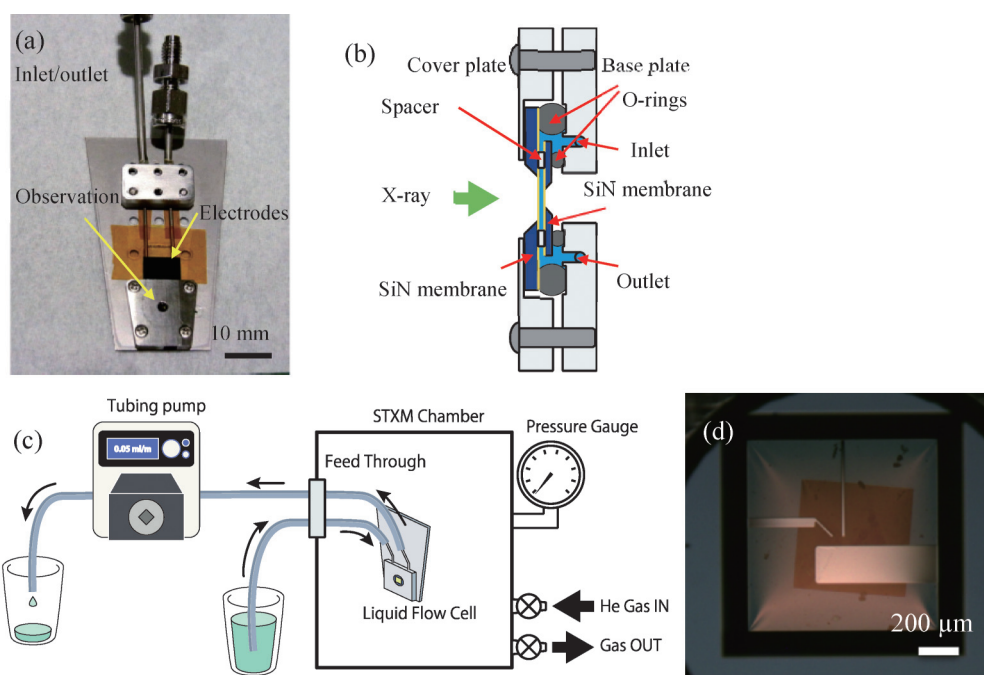


Fig. 1 (Color online) (a) Electrochemical cell, (b) cross sectional schematic of electrochemical cell, (c) schematic of an in-situ electrochemical system and (d) observation area of the electrochemical cell (electrodes on windows).

### 3. 湿度コントロールセル

STXM 内で試料環境の湿度をコントロール可能な試料セルおよびそのシステムの開発を行った。先行した開発例も幾つかあり、基本的な装置構成はほぼ同様である<sup>12-14</sup>。湿度制御試料セルはガスポートを備えた小型チャンパーと、窓材となる 2 枚の窒化シリコン膜から構成され、温度及び湿度をモニターするセンサー (SHT7x, Sensirion AG) を試料近傍に備えている。湿度制御試料セルと制御システムの概略図をそれぞれ Fig. 3(a), (b) に示す。試料セル内部の湿度は、乾燥及び純水をバブリングさせることによって加湿したヘリウムガスを混合して流し、その比率によって調整を行う。我々の試料セルでは、8~84% RH までの乾燥・加湿の制御が可能である。

このシステムを用いて、多孔質ポリマーである燃料電池の電極部の観察を行った。試料は 100 nm 厚に薄片化したものを、フォルバル膜支持付きグリッドに固定したものを利用した。Fig. 4(a), (b) にそれぞれ湿度 8% RH から 84% RH へ変化させた際の電極部の Optical Density (OD) 像を示す。これらの OD 像は、入射エネルギー 285.5 eV で得た OD 値に変換したもので、像中の明るい部位が高 OD で、ポリマーを示しており、暗い部位は低 OD、つまりポリマーの空隙となる。図中の赤丸で示した空隙に注目すると、高湿度になるとこの空隙の面積が小さくなってい

ることがわかる。これはポリマーが吸湿し、膨張したためと考えられる。

### 4. Computed Tomography

X 線の利点を活用した応用観察手法の一つは、Computed Tomography (CT) による非破壊 3 次元構造観察である。一般的に測定時間の短さから、結像型や投影型の顕微鏡を用いて行うのが適切な手法であるが<sup>15-18</sup>、走査型顕微鏡である STXM を用いて行われている報告例もある<sup>19-21</sup>。ただし、これらの報告は、いずれも投影角度が制限された条件でのデータ取得であることから、再構成された値に定量性を期待することはできない。STXM の特徴は定量的な 2 次元スペクトルを得られることにあり、定量性を捨てて単に 3 次元構造観察だけ行うのでは、少々勿体ない。そこで我々は、試料の 180°若しくは 360°方向からのデータを取得して定量的な再構成像を得ることで、3 次元スペクトル分布を取得することを目標に<sup>22</sup>、開発を進めてきている<sup>23</sup>。

CT 用試料セルを Fig. 5 に示す。試料の回転には小型ステッピングモーター (AM-1020, Faulhaber) に減速ギア (12/5) を組み合わせたものを利用し、この回転軸に取り付けた試料クランプに、先端に試料を接着したタングステンニードルや、伸長したガラスキャピラリーチューブ等を固定する。

テスト用試料として、タングステンニードルの先端に直

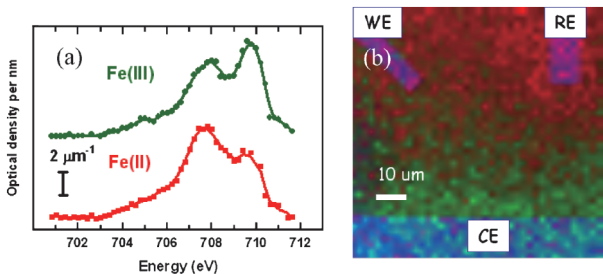


Fig. 2 (Color online) (a) Fe(II) and Fe(III) spectra from an energy stack of 0.1 M FeSO<sub>4</sub> (aq) at 0 V (Fe(II)) and 0.6 V (Fe(III)). (b) RGB composite of component maps of Fe(II) in red, Fe(III) in green and the electrodes in blue.

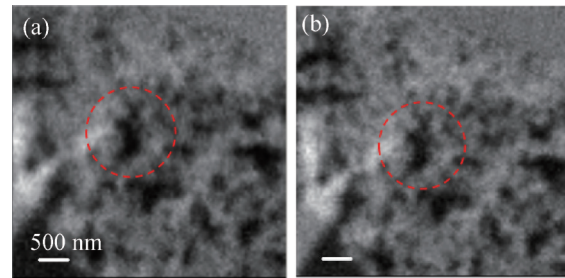


Fig. 4 (Color online) Optical density images at 285.5 eV of a functional polymer at RH of (a) 8% and (b) 84%.

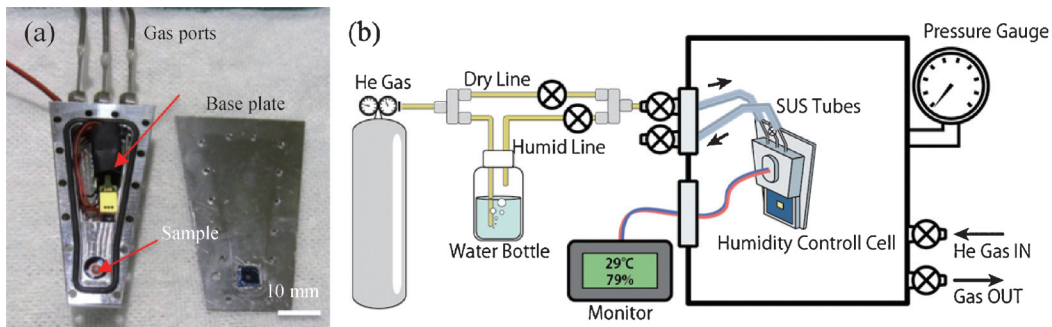


Fig. 3 (Color online) (a) Humidity control cell and (b) schematic of system.

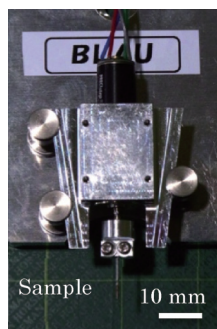


Fig. 5 (Color online) Computed tomography sample cell.

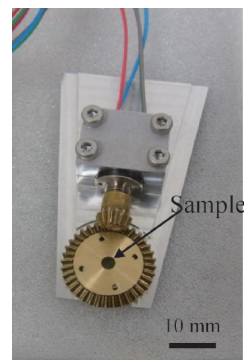


Fig. 7 (Color online) Azimuthal rotatable sample cell.

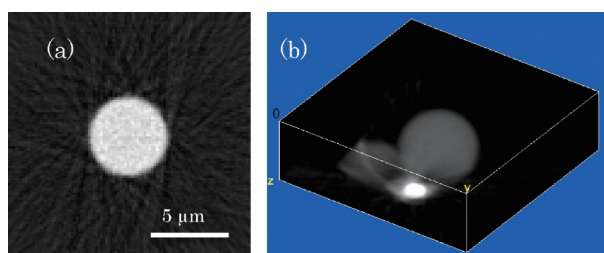


Fig. 6 (Color online) Reconstructed images of polystyrene spheres; (a) a cross sectional image and (b) 3-dimensional volume image.

径  $5\ \mu\text{m}$  のポリスチレン球を接着したものの観察を行った。エネルギーには炭素 K 吸収端下の  $280\ \text{eV}$  を用いて、試料を  $3.6^\circ$  回転する毎に、総計50枚の STXM 像の撮像を行った。この時の Dwell Time は  $3\ \text{ms}$  で、全てマニュアルでデータ取得を行ったため、トータルで約2時間半の測定時間が掛かっている。2次元再構成像を Fig. 6(a) に、3次元ボリューム像を Fig. 6(b) に示す。Fig. 6(a) での再構成値分布より、ポリスチレン球の線吸収計数は  $0.173 \pm 0.008\ \mu\text{m}^{-1}$  となり、その半値幅はピーク値の  $9.3\%$  となる。理論値は  $0.185\ \mu\text{m}^{-1}$  であり、3次元スペクトロスコピーを行うには半値幅が大きいことが問題である。試料セルの回転軸の安定性の向上に伴うデータ取得の自動化や、試料厚に相当する十分な焦点深度をもった光学素子を利用することにより、再構成像の向上につとめるのが今後の課題である。

## 5. 面内回転試料セル

入射 X 線の直線偏光性を使えば分子の配向依存性のコントラストが得られることがよく知られている<sup>24)</sup>。STXM ではこの性質を応用して、分子の2次元配向マッピングを得ることが可能である<sup>25)</sup>。偏光方向可変な挿入光源を用いることが理想ではあるが、BL4U の真空封止アンジュレーターは水平偏光固定である。そこで、試料の面内回転が可能となる試料セル<sup>26)</sup>を作製した (Fig. 7)。面内回転試料セルは小型ステッピングモーター (AM-1020,

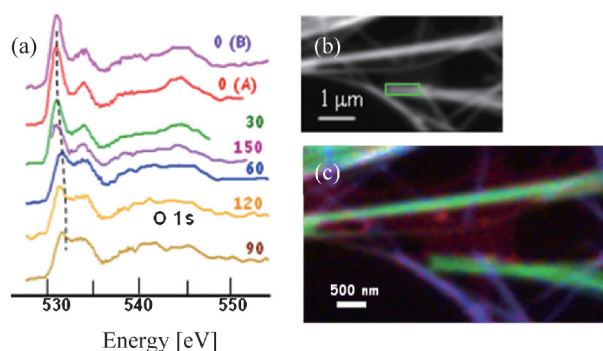


Fig. 8 (Color online) (a) Angle dependence of the O K-edge spectrum of the green highlighted STN. (b) Optical density image of several STNs. (c) Color composite mapping (carbon support as red, parallel component as green and perpendicular component as blue).

Faulhaber) とピニオンギアで構成されており、ピニオンギアにはベアリングを使用することで、試料回転時の回転精度及び光軸方向の安定性 (誤差  $< \sim 2\ \mu\text{m}$ ) を確保している。

観察例として、チタンナノリボン (STN) の配向性を観察した例を示す<sup>27)</sup>。カーボンマイクログリッド上に散布した試料を面内回転させながら、試料の同じ位置 (Fig. 8(b) に図示) での O K 吸収端スペクトルを得た結果を Fig. 8(a) に示す。これらのスペクトルを参照スペクトルとして、エネルギースタックデータにフィッティングすることで、配向性分布のマップが得られる (Fig. 8(c))。

## 6. クライオ試料冷却システム

X 線は電子線に比べて、3桁程度も照射ダメージが小さいことは特筆すべき特徴ではあるが<sup>28)</sup>、それでも試料が物理的欠損や、化学状態変化としてダメージを生じることが往々にしてある<sup>29)</sup>。電子顕微鏡で1980年代から行なわれているように、試料の冷却を行うことは、測定中のダメージ軽減に非常に有効な手段である。クライオセットアップ時の STXM チャンバー内部の写真を Fig. 9 に示す。

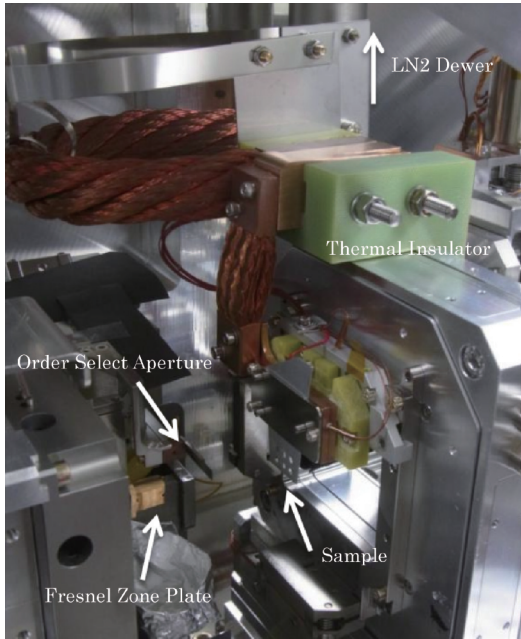


Fig. 9 (Color online) Inside of the STXM chamber with cryo-cooling system.

クライオシステムは、STXM チャンバー上部に設置されたデュワーに液体窒素を入れ、銅ブレードを介して間接的に試料近傍を冷却する一方、温度を Pt 電極でモニターしながら内蔵されたヒーターで加熱することにより指定した温度を維持する装置で、 $-100^{\circ}\text{C}$ 程度まで冷却することが可能である。現状ではまだ、クライオ冷却下での試料搬送機構の開発が完了していないため、高分子材料など、急速凍結を特別に必要としない試料に限って利用を開始している。

## 7. 低エネルギー軟 X 線顕微鏡に向けて

現在 BL4U では、真空封止アンジュレーターと不等間隔刻線回折格子を用いた可変偏角分光器の組み合わせにより  $150\sim 770\text{ eV}$  が利用可能である<sup>30,31)</sup>。利用エネルギー領域を拡張するにあたり、高エネルギー側は光量が落ちる一方であるのに対し、UVSOR は真空紫外から軟 X 線までの領域の利用に適した光源であるため、低エネルギー側にはまだ大きな余地を残している。そこで BL4U では、K 吸収端では Li ( $55\text{ eV}$ )、L 吸収端では P ( $128\text{ eV}$ )、Si ( $98\text{ eV}$ )、Al ( $72\text{ eV}$ ) の分析を目的としてビームラインの整備を行っている。例えば有機物中にこれらの  $150\text{ eV}$  以下の L 吸収端を有する元素が含まれている試料を分析する場合、K 吸収端はいずれも  $1.5\text{ keV}$  以上なので、吸収断面積は小さい。そのため、炭素 K 吸収端 ( $283\text{ eV}$ ) を測定するための試料と同一の試料で、それら炭素以外の含有元素の分析を行なうことができないので、より厚い試料を別途準備する必要がある。そこで L 吸収端を用いる事で、吸収断

面積は同程度となり、同一の試料で分析可能となるのは大きな利点となる。

低エネルギー軟 X 線利用では、高次光除去と適切な FZP が必須である。特に後者について、低エネルギー領域では FZP の支持材である窒化シリコン膜による吸収が顕著になる。またエネルギーに比例して極端に焦点距離が短くなるのに伴い、ワーキングディスタンスもまた著しく短くなるので、新たな FZP の開発が必要となる。

最近、BL4U において  $50\text{ eV}$  までのキャリブレーションを行なうことにより、実際に Li の吸収スペクトルを取得することができた。先に述べた高次光除去の問題や、これに適した FZP の開発を公開利用に向けて、鋭意準備中である。

## 8. 終わりに

現在、上に紹介したものだけに留まらず、嫌気試料を大気非暴露で STXM 分析を行うための、試料ベッセル及び試料搬送システムや、試料表面から発生する 2 次電子を検出するためのシステムも開発中である。先に述べたように、STXM そのものが試料周辺の許容性が高い上に、UVSOR の STXM のサポートを行っている Research Instruments 社にも開発協力の依頼が可能である。

走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) の最初の論文の上梓から 30 余年<sup>32)</sup>、STXM が商業的な製品として、複数の企業から販売されているという現状は、事実上の基本技術開発の完了宣言に他ならない。また FZP の開発においても、数値の上では空間分解能は頭打ち感を見せ始めている。そこで近年、第 3 世代光源のアンジュレーターに接続した STXM との相性の良さから急速に発展しているのが軟 X 線回折を利用した Ptychography であり、空間分解能  $5\text{ nm}$  を達成した報告がなされている<sup>33)</sup>。今後 Ptychography による NEXAFS は、第 3 世代光源における FZP をベースにした STXM での利用のみならず、より高輝度、高 coherence 光源の出現によって、汎用的な軟 X 線顕微分光法になることは間違いない。

近年の STXM における装置開発の方向性は、特殊な目的に特化した STXM の開発<sup>34,35)</sup>や、ここで紹介したような試料周辺デバイスの開発により、“STXM を使ってどのような新しいものを見ることができるか”ということがテーマとなりつつある。今後も我々は国際的な STXM の開発研究を進めていきたい。

## 謝辞

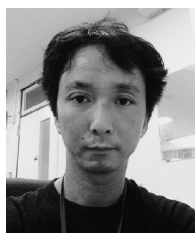
STXM 導入計画に関して、荒木暢博士 (Diamond Light Source) に数々の助言をいただいた。また、導入前の実習訓練や公開直前の性能評価に関しては、20 年以上前からの共同研究者である Adam P. Hitchcock 教授 (McMaster 大) と Tolek Tyliczszak 博士にご協力いただ

いた。特に Adam P. Hitchcock 教授には利用公開後もビームライン及び試料セル作製に関する数々の助言をいただいた。UVSOR 施設の職員には多大な支援を受けており、特に堀米利夫技術職員には試料セル開発において、林憲志技術職員には光源のチューニングについて、稲垣裕一技術支援員には惜しめない実験支援をいただいた。ここに深く感謝申し上げる。

### 参考文献

- 1) 池浦広美: 放射光 **15**, 41 (2002).
- 2) K. Yamamoto, A. Klossek, R. Flesch, T. Ohigashi, E. Fleige, F. Rancan, J. Frombach, A. Vogt, U. Blume-Peytavi, P. Schrade, S. Bachmann, R. Haag, S. Hedtrich, M. Schäfer-Korting, K. Kosugi and E. Rühl: *J. Controlled Release* (2016), accepted.
- 3) M. W. Lin, K. C. Wang, J. H. Wang, M. H. Li, Y. L. Lai, T. Ohigashi, N. Kosugi, P. Chen, D. H. Wei, T. F. Guo and Y. J. Hsu: *Adv. Matr. Interfaces*, 1600135 (2016).
- 4) S. Mitsunobu, M. Zhu, Y. Takeichi, T. Ohigashi, H. Suga, M. Jinno, H. Makita, M. Sakata, K. Ono, K. Mase and Y. Takahashi: *Microbes Environ.* **31**, 63 (2016).
- 5) M. Uesugi, H. Naraoka, M. Ito, H. Yabuta, F. Kitajima, Y. Takano, H. Mita, I. Ohnishi, Y. Kebukawa, T. Yada, Y. Karouji, Y. Ishibashi, T. Okada and M. Abe: *Earth, Planets Space* **66**, 102 (2014).
- 6) T. Ohigashi, M. Nagasaka, T. Horigome, N. Kosugi, S. M. Rosendahl and A. P. Hitchcock: *AIP Conf. Ser.* **1741**, 050002 (2016).
- 7) A. L. D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, W. F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E. G. Rightor, G. E. Mitchell, A. P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick and H. Ade: *J. Synchrotron Rad.* **10**, 125 (2003).
- 8) <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>
- 9) M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock and N. Kosugi: *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343 (2013).
- 10) M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome and N. Kosugi: *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 104105 (2014).
- 11) S. M. Rosendahl, A. P. Hitchcock, M. Nagasaka, Y. F. Wang, T. Horigome, T. Ohigashi and N. Kosugi: *UVSOR Activity Report* **42**, 117 (2015).
- 12) T. Lefèvre, M. Pézolet, G. Cooper, D. H. Cruz, M. M. West, M. Obst, A. P. Hitchcock, C. Karunakaran and K. Kaznatcheev: *J. Phys.: Conf. Ser.* **186**, 012089 (2009).
- 13) T. Huthwelker, V. Zelenay, M. Birrer, A. Krepelova, J. Raabe, G. Tzvetkov, M. G. C. Vernooij and M. Ammann: *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 113706 (2010).
- 14) J. Wang, J. Zhou, H. Fang, T.-K. Sham, C. Karunakaran, Y. Lu, G. Cooper and A. P. Hitchcock: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 296 (2011).
- 15) T. Ohigashi, H. Fujii, K. Usui, H. Namba, H. Mizutani, K. Takemoto and H. Kihara: *AIP Conf. Proc.* **1365**, 124 (2011).
- 16) C. A. Larabell and M. A. Le Gros: *Mol. Biol. Cell* **15**, 957 (2004).
- 17) M. Hoshino and S. Aoki: *Appl. Phys. Express* **1**, 067005 (2008).
- 18) D. Weiss, G. Scheider, B. Niemann, P. Guttman, D. Rudolph and G. Schmahl: *Ultramicroscopy* **84**, 185 (2000).
- 19) M. Obst, J. Wang and A. P. Hitchcock: *Geobiol.* **7**, 577 (2009).
- 20) V. Berejnov, D. Susac, J. Stumper and A. P. Hitchcock: *ECS Transactions* **50**, 361 (2012).
- 21) Y. Wang, C. Jacobsen, J. Maser and A. Osanna: *J. Microsc.* **197**, 80 (2000).
- 22) G. A. Johansson, T. Tyliczszak, G. E. Mitchell, M. H. Keefe and A. P. Hitchcock: *J. Synchrotron Rad.* **14**, 395 (2007).
- 23) T. Ohigashi, Y. Inagaki, A. Ito, K. Shinohara and N. Kosugi, submitted.
- 24) J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, (Springer, Berlin, 2003), pp. 169.
- 25) B. Watts, C. R. McNeill and J. Raabe: *Synth. Met.* **161**, 2516 (2012).
- 26) D. Hernández-Cruz, A. P. Hitchcock, T. Tyliczszak, M.-E. Rousseau and M. Pézolet: *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 033703 (2007).
- 27) X. H. Zhu, T. Ohigashi, A. P. Hitchcock, C. Bittencourt, P. Umek and P. Kruger: *UVSOR Activity Report* **41**, 72 (2014).
- 28) H. Ade, X. Zhang, S. Cameron, C. Costello, J. Kirz and S. Williams: *Science* **258**, 972 (1992).
- 29) J. Wang, C. Molin, L. Li, A. P. Hitchcock, A. Scholl and A. Doran: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **170**, 25 (2009).
- 30) T. Ohigashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi and M. Katoh: *J. Phys.: Conf. Ser.* **463**, 012006 (2013).
- 31) T. Ohigashi, A. Ito, K. Shinohara, S. Tone, M. Kado, Y. Inagaki, Y.-F. Wang and N. Kosugi: *AIP Conf. Proc.* **1696**, 020027 (2016).
- 32) J. Kirz and H. Rarback: *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1 (1985).
- 33) D. A. Shapiro, Y.-S. Yu, T. Tyliczszak, J. Cabana, R. Celestre, W. Chao, K. Kaznatcheev, A. L. D. Kilcoyne, F. Maia, S. Marchesini, Y. S. Meng, T. Warwick, L. L. Yang and H. A. Padmore: *Nat. Photonics* **8**, 765 (2014).
- 34) T. Takeichi, N. Inami, H. Suga, T. Ueno, S. Kishimoto, Y. Takahashi and K. Ono: *J. Phys.: Conf. Ser.* **502**, 012009 (2014).
- 35) Canadian Light Source Research Report 2015, (2016), pp. 6.

著者紹介



**大東琢治**

分子科学研究所 極端紫外光研究施設 助教  
E-mail: ohigashi@ims.ac.jp

専門: X 線光学

**【略歴】**

2003年筑波大学大学院博士課程修了(博士(工学))。筑波大学理工学研究科講師, 東北大学多元物質科学研究所研究支援者, 高輝度光科学研究センター協力研究員, 立命館大学総合理工学研究機構ポスドクトラルフェローを経て2011年8月より現職。



**小杉信博**

分子科学研究所 極端紫外光研究施設 施設長(教授)

E-mail: kosugi@ims.ac.jp

専門: X 線分光

**【略歴】**

1981年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了(理学博士), JSPS 奨励研究員, 東京大学理学部助手, 同講師, 京都大学分子工学専攻助教授を経て, 1993年1月より現職。

## Methodological developments for chemical state analysis based on scanning transmission X-ray microscope at UVSOR-III Synchrotron

Takuji OHIGASHI and Nobuhiro KOSUGI

UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

**Abstract** The Scanning Transmission X-ray Microscope (STXM) is a system to measure 2-dimensional near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) with high spatial resolution. UVSOR-III Synchrotron Facility has an undulator beamline BL4U dedicated to STXM. Through quite active industrial use and international collaboration using our STXM, we have successfully developed several unique sample cells optimized to various kinds of in-situ/operando measurements, such as electrochemistry, temperature and humidity control, 3-dimensional CT (computed tomography) analysis, linear polarization dependence, and cryo-cooling for low radiation damage. Furthermore, we have been improving the beamline to use much lower photon energies than the carbon K-edge. These methodological developments can make our STXM unique from the international point of view.