

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13816

研究課題名(和文) ナノ材料の4次元構造解析を目指した高速X線逆空間マッピング法の開発

研究課題名(英文) Development of a high-speed method for x-ray reciprocal space mapping for the four-dimensional structure analysis of nanomaterials

研究代表者

白澤 徹郎 (Shirasawa, Tetsuro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：80451889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：高速X線3次元逆空間マッピング法の開発を行った。波長分散集束X線を用いて迅速測定した複数の2次元X線散漫散乱画像データから、逐次近似法による繰り返し計算により3次元逆空間マッピングを再生するための解析アルゴリズムを開発するとともに、高詳細マップを得るための集光光学系の改良を行った。これら開発により、単色平行X線と位置敏感型2次元X線検出器を用いた最新の高速法に比べて、少なくとも2倍程度の高測化が達成された。また、解析アルゴリズムの改良によりさらなる高速化が可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：A high-speed method for three-dimensional x-ray reciprocal space mapping was developed. An iterative reconstruction method was developed, which is capable of constructing a three-dimensional reciprocal space map from a series of two-dimensional diffuse scattering pattern recorded by using the wavelength-dispersive diffractometry. To obtain a high-resolution reciprocal space map, we reduced the focus size of the wavelength-dispersive x-rays by optimizing the curvature of the curved crystal polychromator. We succeeded in constructing a three-dimensional reciprocal space map at least two times as fast as the state-of-the-art high-speed method which used a monochromatic x-rays and position-sensitive two-dimensional detector. It is indicated that an improvement of the iterative reconstruction algorithm can make the developed method further faster.

研究分野：X線散乱、表面科学

キーワード：X線散乱 逆空間マッピング 薄膜 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料の用途は電子・磁気・光デバイスや触媒反応など様々であり、将来の省エネルギー社会や超スマート社会の実現に不可欠な材料である。ナノ材料は要求性能に応じて、薄膜、ナノ粒子、ナノワイヤーなど様々な構造をもつ。構造と機能は密接に関連するため、ナノ材料の品質管理やさらなる機能向上には、ナノ材料の精密構造評価が不可欠である。X線逆空間マッピング法は、結晶性ナノ材料の非破壊的構造評価ツールとして広く用いられている方法である。結晶の不完全性や有限サイズ効果に起因して現れる、Bragg 反射の周りの散漫散乱分布をマッピングする方法であり、格子歪み、ドメインサイズ、試料形状、配向分布などの情報を得ることができる。ナノ材料からの散漫散乱は極めて微弱であるため、放射光など高強度X線が用いられる。伝統的には、単色放射光X線とポイント検出器を用い、試料と検出器を角度走査しながら散漫散乱分布を逐次測定する方法が用いられてきたが、この方法では2次元の逆空間マップを得るのに数時間から半日程度の時間を要する。このため、静的な構造の評価法として用いられてきた。他方、ナノ材料の成長中や機能発現中における構造変化を時間追跡することは、材料開発や機能向上のために極めて重要である。しかし従来法では上述のように測定時間が長大になるため、そのような時分割測定は極めて困難である。最近のピクセルアレイ型の位置敏感型2次元X線検出器の普及によって散漫散乱分布の広範囲同時計測が可能になり、測定の高速度が進められ、国内外から、試料や検出器を走査して測定した複数の2次元画像から3次元マップを構築する高速測定法が報告されている[1, 2]。しかし、これら方法でも100回程度(測定時間数分から数10分)の画像測定が必要であり、時分割測定への応用にはさらなるブレイクスルーが必要であった。

2. 研究の目的

上記背景をふまえ、従来法では到達できない3次元逆空間マッピングの高速度を達成することが本研究の目的である。我々はこれまでの研究で、波長が連続変化する集束X線(波長分散集束X線)と2次元検出器を用いることで、投影近似の下で、試料や検出器を一切動かすことなく、広範囲の2次元逆空間マップを同時測定することに成功している[3, 4]。本研究では、本計測法光学系の改良と独自のデータ処理アルゴリズムの開発により、投影近似を打ち破り、数枚の画像から3次元逆空間マップを迅速構築する方法を確立する。これにより、従来高速法に比べ10倍以上の高速度を達成し、ナノ材料構造の時分割測定への道を拓くことを目的とした。

3. 研究の方法

図1に本研究で用いた実験配置図を示す。従来法では単色平行化したX線を用いるのに対し、本方法では、白色放射光を湾曲結晶ポリクロメーターに入射して作り出した波長分散集束X線を用いた。これにより、試料や検出器の回転走査が不要になり、1回の測定で広範囲の散漫散乱分布の取得が可能である。これにより、従来のポイント検出器を用いた方法に比べて1万倍以上の高速度測定が可能であり、かつ、2次元検出器を用いた最新の方法に比べて10倍程度の広範囲測定が可能である。

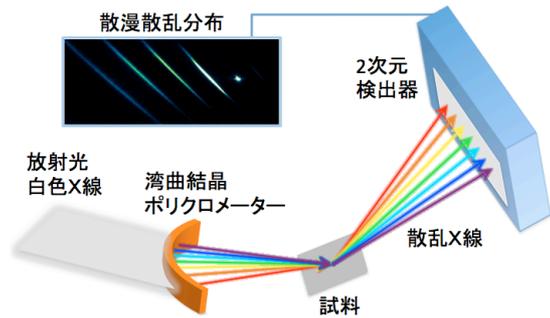


図1. 波長分散集束X線を用いた散漫散乱分布の高効率測定。

この方法では試料を回転させながら測定した数10枚の2次元画像を投影近似の下で並べることで、広範囲3次元逆空間マップを簡便に作成することができる。しかし厳密には、この測定法では1つの実験配置で3次元散漫散乱分布が測定されている。すなわち、異なる波長成分による異なる散漫散乱成分が同一の検出器ピクセルで検出されているため、この重複情報を分解することで、より少数枚の画像データから3次元逆空間マップを構築することが可能である。本研究では、重複情報を分解するための画像解析法の開発を行った。また、高詳細な3次元逆空間マップを得るためには、検出器ピクセルサイズ(0.172 mm)以下まで集光X線の集光サイズを小さくする必要があるため、このための光学系の改良を行った。これら解析法の開発と測定法の改良による、独自の3次元逆空間マップの迅速測定法の確立を目指した。

4. 研究成果

(1) 3次元逆空間マップ構築法の開発

必要最小限の2次元散乱画像データから3次元逆空間マップを構築する方法として、図2に示す方法を開発した。この方法では、逆空間の3次元散漫散乱分布を繰り返し計算によって逐次的に再生する。検出器ピクセル数に画像枚数を乗じた数(本計測系では数10万個)の連立方程式を解く必要があり、解法として、X線コンピュータトモグラフィで用いられるART (Algebraic Reconstruction

Technique) と呼ばれるアルゴリズムを、改良して用いた。

(2) 湾曲結晶ポリクロメーターの集光性能の向上

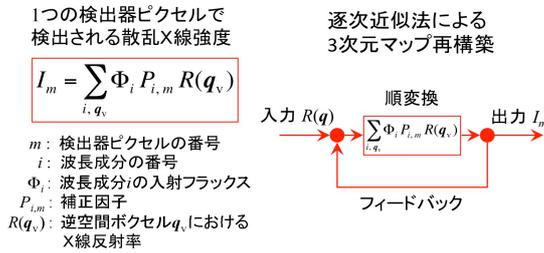


図 2. 2次元散漫散乱データから3次元逆空間マップを構築する方法。

逐次近似法ではフィードバックの際に1つのピクセルからの情報が様々な逆空間ボクセルに振り分けられるため、ビームサイズが検出器ピクセルサイズ (0.172 mm) より大きいと計算の収束性や最終的に得られる逆空間マップの解像度低下が生じる。このため、X線ビームサイズの縮小化を行った。

水平方向のX線集光サイズ縮小化のために、湾曲結晶ポリクロメーターの改良を行った。図3に示すように、色収差が出ないように曲面に沿って曲率半径を連続変化させる微分方程式を導出し、ポリクロメーター結晶を固定する湾曲ベンダーをこの形状に加工した。その結果、集光サイズが半値全幅で0.5 mmから0.15 mmに改善し、上記検出器ピクセルサイズ以下に集光することに成功した。この光学系開発は散乱強度データの質的向上をもたらし、界面原子層からの散乱X線の時分割測定データの向上に繋がり、光化学反応や電気化学反応中の表面構造変化のリアルタイム測定に世界で初めて成功した (雑誌論文②③)。また、関連技術として実験室発散X線の2次元集光光学系の開発に応用した (雑誌論文①)。

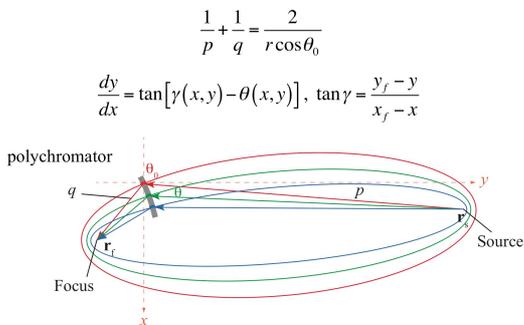


図 3. 無収差湾曲結晶ポリクロメーターによる波長分散集束X線の生成。

鉛直方向の集光については、当初はX線集光ミラーの導入を検討したが、詳細な検討に

より要求性能を満たすミラーの製作が困難であることが判明したため、スリットにより鉛直方向に0.1 mmに切り出したX線を用いた。これらにより、縦横ともに検出器のピクセルサイズ以下の波長分散集束X線を作り出すことに成功した。

(3) 3次元逆空間マップの高効率測定

上記(1)および(2)の開発により、少数個の散漫散乱分布画像データから、3次元逆空間マップを構築することに成功した。実験は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory Advanced Ring, NW2Aにて行い、同ビームラインに設置されたテーパードアンジュレーターを無収差湾曲結晶ポリクロメーターに入射して、エネルギー範囲16-23 keVの波長分散集束X線を作り出した。試料にはGaAs(001)基板表面上に成長させたGaAs-AlAs超格子薄膜を用い、散漫散乱分布を位置敏感型2次元X線検出器 (PILATUS-100K)により計測した。

図4(a)は、試料を面内回転しながら測定した45枚の2次元散漫散乱画像データから構築した、3次元逆空間マップである。単色平行X線と2次元検出器を用いた従来法で測定した100枚の画像データから構築した3次元逆空間マップと同等であり、本方法により、上記最新法に比べても、少なくとも2倍程度の迅速化が可能であることが示唆された。

図4(b)は、本方法で測定した9枚の画像データから構築した3次元逆空間マップである。図4(a)と比べると、1次および2次の超格子反射 (図4(a)中の1stおよび2nd)の概形は同様であるものの、面内散乱分布の詳細までは再現されておらず、数枚の画像データからの3次元マップ構築については課題が残った。課題解決のための解析アルゴリズムの改良として、投影近似から見積もられる散漫散乱分布のスパース性を取り入れて逐次計算の収束性を向上させる方法や、バックグラウンドを適切に差し引く方法などの導入が必要と考えられる。今後はこれら方法論の改良を進めることでより高効率な方法として確立

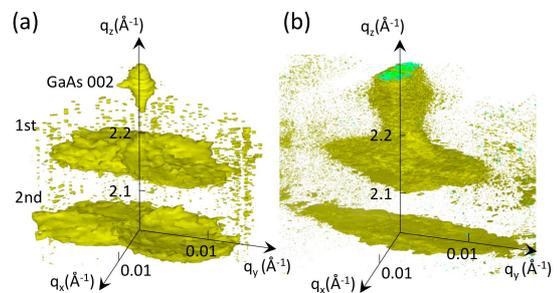


図 4. (a) 45枚、及び、(b) 9枚の2次元散漫散乱画像データから再構成したGaAs(001)基板上的GaAs-AlAs超格子薄膜の3次元逆空間マップ。X線反射率 10^{-6} の等値面を表示。

させ、ナノ材料の成長中や機能発現中における構造変化のリアルタイム追跡に用いることで新たな知見を得て、新規材料や材料機能向上に貢献したい。

<引用文献>

- [1] Mariager et al., Phys. Status Solidi A 206, 1771-1774 (2009).
- [2] Hu et al., J. Appl. Cryst. 45, 1046-1053 (2012).
- [3] T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa et al., J. Appl. Phys. 110, 102209 (2011).
- [4] 白澤徹郎、他 4 名、放射光 25, 229 (2012)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① W. Voegeli, C. Kamezawa, E. Arakawa, Y. F. Yano, T. Shirasawa, T. Takahashi, T. Matsushita, A quick convergent-beam laboratory X-ray reflectometer using a simultaneous multiple-angle dispersive geometry, Journal of Applied Crystallograph, 査読有、Vol. 50、2017、pp. 570-575、doi.org/10.1107/S1600576717002461

② T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki and T. Matsushita, Fast structure determination of electrode surfaces for investigating electrochemical dynamics using wave length-dispersive x-ray crystal truncation rod measurement, Journal of Physical Chemistry C, 査読有、Vol. 121、2017、pp.24726-24732、doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09784

③ 白澤徹郎、V. Wolfgang、荒川悦雄、亀沢知夏、高橋敏男、松下正、光誘起濡れ性変化における TiO₂(110)表面の構造変化、表面科学、査読有、Vol. 38、2017、pp. 620-625、doi.org/10.1380/jsssj.38.620

[学会発表] (計 8 件)

① T. Shirasawa, High-Speed Characterization of Surface, Interface, and Thin-film Structures by Using Multi-Wavelength Dispersive X-ray Diffraction, The 5th Annual Conference of AnalytiX-2017、2017 年 3 月、招待講演

② T. Shirasawa, Tracking of Solid-Liquid Interfaces by a High-Speed Surface X-ray Diffraction, The 5th Ito International Conference, RIKEN Centennial Anniversary, ISSP International

Workshop & Surface and Interface Spectroscopy 2017、2017 年 11 月、招待講演

③ 白澤徹郎、X 線 CTR 散乱の高速測定による相界面現象のその場追跡、第 16 回 SPRUC ナノ材料科学研究会・第 13 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・第 2 回日本表面科学会プローブ顕微鏡研究会合同シンポジウム、2018 年 3 月、招待講演

④ 白澤徹郎、波長分散型表面 X 線回折による固液界面反応のその場追跡、量子ビームで見る原子層と表面、2017 年 11 月、招待講演

⑤ T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, In-situ Structure Determination of the Pt(111) Electrode Surface during Electro-Oxidation of Methanol, The 8th International Symposium on Surface Science、2017 年 10 月、口頭発表

⑥ T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Masuda, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, Structural Change of the Pt(111) Electrode Surface During Electrochemical Reaction Observed Using High-Speed X-ray CTR Measurement, 12th International Conference on the Structure of Surface、2017 年 7 月、口頭発表

⑦ T. Shirasawa, W. Voegeli, T. Masuda, E. Arakawa, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, Dynamics of Methanol Oxidation on Pt(111) Observed by High-Speed Surface X-ray Diffraction, 2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversion、2017 年 5 月、ポスター発表

⑧ 白澤徹郎、増田卓也、Wolfgang Voegeli、荒川悦雄、高橋敏男、魚崎浩平、松下正、時分割 X 線 CTR 散乱法を用いた電気化学反応中の Pt(111)電極表面構造変化の解析、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月、口頭発表

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白澤 徹郎 (SHIRASAWA, Tetsuro)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員
研究者番号：80451889

(2) 連携研究者

高橋 敏男 (TAKAHASHI, Toshio)
東京学芸大学・教育学部・研究員

研究者番号：20107395

松下 正 (MATSUSHITA, Tadashi)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器
研究機構・物質構造科学研究所・名誉教授
研究者番号：40092332