

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03479

研究課題名(和文) X線散乱法による物質表面および埋もれた界面の階層構造の可視化

研究課題名(英文) Imaging hierarchical structures of surfaces and buried interfaces by using X-ray scattering

研究代表者

田尻 寛男 (Tajiri, Hiroo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・主幹研究員

研究者番号：70360831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高輝度放射光による回折・散乱手法をつかって、結晶表面および埋もれた界面のメソスコピックレベル構造から原子レベル構造までの表面階層構造を可視化する手法開発を目的とした。ここ数十年にわたる表面X線回折・散乱の歴史を俯瞰し、計測手法・装置の発展および表面・界面原子の可視化手法を総括した結果を踏まえ、SPring-8にて入射光量を最大2.5倍増大させる非対称結晶光学系を実現、試料の高効率冷却により熱散漫散乱を低減した高信号対雑音比の表面回折・散乱実験を可能とした。コヒーレント散乱実験により数百ナノメートルサイズの微細構造試料の像再生にも成功し、表面階層構造を可視化できる手法開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々が開発した、結晶表面の原子レベル構造に加えてより大きなスケールの秩序構造すなわち階層構造を可視化できる手法は、これまで解析の難しかった腐食やメッキ加工、自己組織化など表面が重要な役割を果たしている広範な分野に対しても適用可能であり意義深い。研究の過程で実現した、入射光量を最大2.5倍増大させる非対称結晶光学系は表面・界面研究にとどまらず高光量を必要とする放射光実験にも活用できるため広い放射光科学分野への波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Hierarchical structures of surfaces from an atomic scale to a mesoscopic level have been gathering much interest for deep understanding of corrosion, plating, and self-assembly and so on, where surfaces play an important role intrinsically. Hence, a mesoscopic probe in combination with surface X-ray diffraction (SXR) has been awaited to provide a new opportunity for studying surface phenomena from the firm basis of its atomic constellation and morphology.

We developed a middle energy-bandwidth monochromator using an asymmetric diffraction geometry at SPring-8, which showed the maximum gain of 2.5. In addition, SXR with high signal-to-noise ratio was realized using an effective sample cooling system. We also succeeded in image reconstruction of a sample having a fine structure with finer than hundreds of nm resolution by using coherent scattering. These results prove that we have successfully developed a method to probe hierarchical structures of surfaces.

研究分野：X線表面結晶学

キーワード：放射光 表面・界面 X線散乱 階層構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生物の研究において、原子レベルから生物圏に及ぶ様々なスケールでの秩序が生命活動と深く関連しているという、いわゆる階層構造の考えは広く浸透しているが、物質表面や界面においてもその階層構造と機能の関係が注目されるようになってきた。これは、ナノテクノロジーの進展によるところが大きい。自己組織化や触媒反応、量子サイズ効果などが良い例で、原子レベルからナノ・ミクロンスケールの秩序構造が化学反応現象と深く関わっている。

これら表面現象を観察する手法は、走査プローブ顕微鏡が代表的であるが、放射光光源の発展により同現象に対してもコヒーレント X 線が活用できる状況が生じつつあり、放射光のコヒーレント性能を活用すれば計測手法のブレークスルーを起こせる可能性がある。これまでの放射光の活用領域であった原子レベル表面構造解析に加えてより大きなスケールの秩序構造解析、すなわち階層構造の解析である(図1参照)。

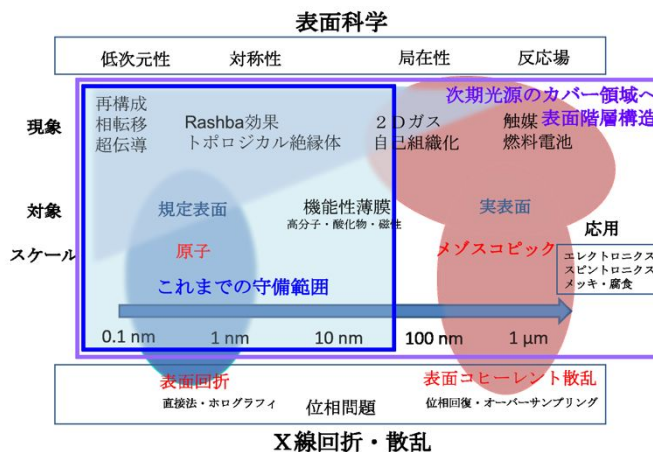


図1: 表面原子イメージングとメゾスコピック構造可視化

2. 研究の目的

コヒーレント散乱および表面回折手法をつかって、結晶表面および埋もれた界面のナノ・ミクロンスケール構造、すなわちメゾスコピックレベル構造から原子レベル構造までの表面階層構造を可視化する手法開発を目的とする。表面におけるメゾスコピック構造としては、表面テラス、ステップ、キック、ドメインの他、吸着物質がつくるナノ構造、超薄膜構造などがある。

本研究で提案する計測手法が実証されれば、通常表面 X 線回折の測定対象である原子レベルでよく規定された表面に加えて、メゾスコピック領域に構造をもつ表面や埋もれた界面の実空間観察が可能となる。表面メゾスコピック領域が重要な研究対象として、たとえば、高分子薄膜、めっき技術、表面吸着物質の自己組織化、表面メゾスコピック磁性体、より基礎的には表面における結晶成長素過程などがあげられる。このように、放射光硬 X 線回折・散乱による表面観察の適用対象を拡大でき、かつ、その各々が広範な研究分野を形成していることから、新たな計測分野を創出できる。ナノビームを使った X 線回折法による原子レベル局所表面構造解析と組み合わせるなどにより、表面構造物性研究を推進する強力な基盤技術となり得る。

3. 研究の方法

(1) シグナル X 線の強度が非常に微小である表面回折・散乱をより高精度で計測できる放射光計測基盤を確立することにより、より高分解能な結晶表面・界面の原子レベル構造解析を可能とする。

(2) ナノスケール構造に由来するコヒーレント散乱を観測し、繰り返し法をもちいた位相回復による実空間像再生を行う。また、その空間分解能を評価する。

4. 研究成果

(1) 表面 X 線回折・散乱は、X 線と物質との相互作用が弱いゆえに、高輝度放射光光源の出現によって初めて実験が実施可能となった研究分野であり、1980 年代頃から発展してきた比較的歴史の浅い研究分野である。しかしながら、この「相互作用が弱い」ことのおかげで、他の手法と比べ 1 桁以上高い解析精度を誇る。そこで、本研究目的に繋がる、ここ数十年にわたる表面 X 線回折・散乱の歴史を俯瞰しつつ、計測手法や実験装置の発展および表面・界面原子のイメージング手法について総括を行った[1]。

この総括結果を踏まえ、以下の 2 点を実現し放射光による表面回折の高精度計測基盤を実現した。まずは、試料の冷却効率を向上させる装置改良を行うことで、試料基板からの熱散漫散乱を低減した高い信号対雑音比の実験が可能となった。次に、表面回折・散乱においては高輝度放射光光源が必須であるが、本研究の目的である表面の階層構造の可視化を実現するにはさらなる光量の増大が求められる。そこで、我々は放射光 X 線分光器に使用されるシリコン分光結

晶に、動力的回折理論に基づく非対称反射を用いる方式を新しく提案した。非対称分光結晶では放射光 X 線ビームの角度発散に何ら変更を加えることなく、分光結晶を通過するビームのエネルギー幅を増大させることができる。さらに、非対称角と呼ばれる回折面と結晶表面のなす角を選択することでエネルギー幅を自由に設計できる利点を有している。この非対称分光結晶を導入することで、実際に大型放射光施設 SPring-8 のビームラインにおける光量を最大 2.5 倍まで増大させることに成功した (図 2 参照) [2]。

この入射光量を最大 2.5 倍増大させる非対称結晶光学系は我々が今回研究対象としている表面・界面にとどまらず高光量を必要とする放射光実験にも活用できるため広い放射光科学分野への波及効果が期待できる。放射光光源の平均輝度は、電子ビームのエミッタンスが回折限界に近づくに従ってその増大幅に限界がある[3]。従って、表面・界面のような高光量を必要とする研究分野では、光源性能だけに頼らない本成果のような各光学素子の最適化が今後必須であると考えられる。

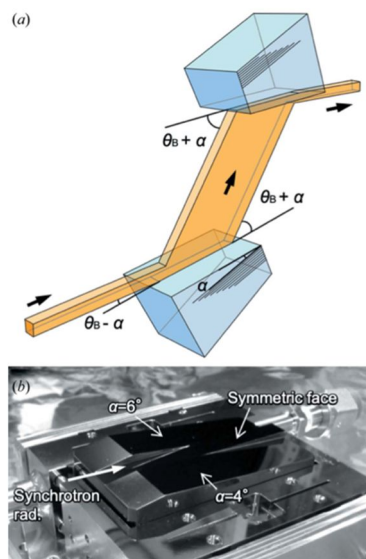


図 2: (a) 二結晶非対称反射配置と (b)非対称結晶

(2) 硬 X 線領域のコヒーレント回折顕微鏡法は発展著しいが、表面や埋もれた界面のモフォロジーおよびメソスコピック構造の可視化に適用することを目指し、数十から数百ナノメートルサイズの微細構造を有する試料からの放射光コヒーレント散乱実験を実施した。

実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL13XU で行い、非対称シリコン結晶を利用した二結晶分光器[2]により単色化したアンジュレータ硬 X 線 (エネルギー 8 keV) をもちいた。厚さ 2 ミクロンの窒化ケイ素膜に支持された線幅 1 ミクロン、ピッチ 2 ミクロンの網目構造をもつ厚さ 500 ナノメートルのタンタル製試料を用いた。直径 10 μm のプラチナ製ピンホール直後に試料を配置し、フラウンホーファー回折近似が成り立つ十分下流で、二次元検出器にて散乱パターンを観測した。得られたコヒーレント散乱強度パターンの対数表示を図 3(a) に示す。我々が開発した解析コードをもちい同実験で得られた散乱像を解析したところ、図 3(b)に示すような明瞭な網目状の再生像が得られた。再生像の空間分解能は数百ナノメートルであった。

我々が開発したデータ収集系と最新の二次元検出器 (Eiger) を組み合わせ、実際の放射光コヒーレント散乱実験に実用することもできた。

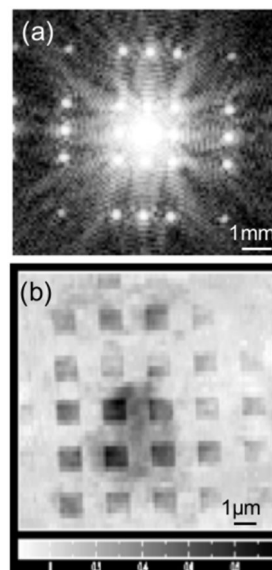


図 3: タンタル網目構造からの(a) コヒーレント散乱と(b)再生像

< 引用文献 >

- [1] H. Tajiri, “Progress in surface X-ray crystallography and the phase problem”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, 020503-(1-12) (2020).
- [2] H. Tajiri, H. Yamazaki, H. Ohashi, S. Goto, O. Sakata, T. Ishikawa, “A middle energy-bandwidth X-ray monochromator for high-flux synchrotron diffraction: revisiting asymmetrically cut silicon crystals”, *J. Synchrotron Rad.*, 26, 750-755 (2019).
- [3] M. Yabashi, H. Tanaka, *Nat. Photonics*, 11, 12-14 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiroo Tajiri	4. 巻 59
2. 論文標題 Progress in surface X-ray crystallography and the phase problem	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 020503-(1-12)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab631e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hiroo Tajiri, Hiroshi Yamazaki, Haruhiko Ohashi, Shunji Goto, Osami Sakata and Tetsuya Ishikawa	4. 巻 26
2. 論文標題 A middle energy-bandwidth X-ray monochromator for high-flux synchrotron diffraction: revisiting asymmetrically cut silicon crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 750-755
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600577519003473	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 H. Tajiri, H. Yamazaki, H. Ohashi, S. Goto, O. Sakata, T. Ishikawa
2. 発表標題 A middle energy-bandwidth crystal monochromator using asymmetric geometry for high-flux synchrotron X-ray diffraction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田尻寛男
2. 発表標題 コヒーレント散乱による硬X線インラインホログラフィの試み
3. 学会等名 第75回日本物理学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Toyokawa, C. Saji, M. Kawase, K. Ohara, M. Yonemura, J. Okada, Y. Watanabe, A. Shiro, T. Shobu, K. Suzuki
2. 発表標題 a CdTe pixel detector for wide energy range X-ray diffractions
3. 学会等名 12th International "Hiroshima" Symposium on the Development and Application of Semiconductor Tracking Detectors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田尻寛男
2. 発表標題 表面X線構造解析ソフトウェアSISReXの現状
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田尻寛男
2. 発表標題 透過X線回折によるシリコン上のピスマス薄膜成長と界面構造のリアルタイム観察
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田尻寛男
2. 発表標題 多重散乱を取り入れた表面X線構造解析ソフトウェアの開発
3. 学会等名 第74回日本物理学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidenori Toyokawa
2. 発表標題 Dual-energy and energy-dispersive X-ray diffractions using CdTe pixel detector
3. 学会等名 International Workshops on Radiation Imaging Detectors (iWoRiD2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 豊川秀訓
2. 発表標題 多波長ビームを用いた次世代型放射光実験と2次元検出器開発
3. 学会等名 高エネルギー加速器研究機構第33回 研究会「放射線検出器とその応用」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊川秀訓
2. 発表標題 多波長弁別型CdTeピクセル検出器開発と放射光応用
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	豊川 秀訓 (Toyokawa Hidenori) (60344397)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・情報処理推進室・ 主幹研究員 (84502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------