

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11942

研究課題名(和文) 広視野ナノ顕微XAFS法の開発

研究課題名(英文) Development of wide field-of-view nanoscopic XAFS method

研究代表者

新田 清文(Nitta, Kiyofumi)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・分光・イメージング推進室・研究員

研究者番号：00596009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は高空間分解能かつ広視野の顕微法であるタイコグラフィ法と物質の化学状態を明らかにするX線吸収分光法を組み合わせたタイコグラフィ-XAFS法の開発を目的として行った。本申請の結果、計測システム及び解析プログラムの構築に成功し、新しい空間分解XAFS法の構築がなされた。しかしながら研究の推進中にビームライン側における問題点等が明らかになり、現在の所目標の空間分解能には達しておらず、今後も引き続き本研究で見いだされた問題点を克服し、高空間分解能かつ広視野のX線吸収分光法の構築及び普及を行う。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は高い空間分解能と広い視野を同時に実現するタイコグラフィ-XAFS法の開発を目的として行った。本研究課題を通じて、計測システム及び解析システムの基本的な構築を行うことができた。同時に研究を行ったビームラインにおける様々な問題も明らかになったが、それを克服することにより、目的としている分解能、視野を達成する見通しがたった。本研究は主として機能性材料のメゾスコピックな挙動を追跡する手法としてXAFSの化学状態に対する敏感さとタイコグラフィ法の優れた顕微性能を利用したものであり、本研究を足掛かりに機能性材料の性能向上に貢献できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to develop the ptychography XAFS, which is a combination of the ptychography method, which is a microspectroscopy with high spatial resolution and a wide field of view, and the X-ray absorption spectroscopy, which reveals the chemical state of substances.

As a result of this study, I succeeded in constructing a measurement system and an analysis program, and constructed a new spatial resolved XAFS.

However, during the promotion of the research, problems on the beamline became clear, and the current target spatial resolution has not been reached. In the future, we will continue to overcome the problems found in this research and construct and disseminate X-ray absorption spectroscopy with high spatial resolution and wide field of view.

研究分野：X線吸収分光法

キーワード：タイコグラフィ法 X線吸収分光法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒や電池に代表されるナノ/メゾ機能性材料・デバイスは、現状では必ずしもその潜在能力をフルに発揮しているとは限らず、微細構造や階層のかつ不均一な反応場を最適化することによりさらに特異的な高機能を発現することが期待できる。放射光 X 線分析法は、X 線の高い透過能を利用して機能性材料の反応過程を直接的にその場観察できることから、最も強力な分析手法の一つとしての地位を確立してきた。第3世代放射光施設では、従来の試料全体に対する平均的な分析から、時間的・空間的な分解能を有する様々な分析が可能となり、機能性材料の機能発現機構の解明に向けた研究が広く行われている。特に X 線吸収分光法と X 線顕微鏡を組み合わせた顕微 X 線吸収分光法は X 線吸収分光法による化学状態分析に空間分解能を付与することで物質の2次元/3次元的な機能発現のメカニズム解明に有用であると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、1 nmの空間分解能と100 μmの視野をもつ顕微X線吸収分光ナノイメージング法(タイコグラフィXAFS法)の解析法と計測システムの開発を行う。またこれを用い、物理・化学反応状態にある機能性メゾ・ナノスケール材料物質やデバイスに対する化学状態・局所構造の変化の様子を、非破壊その場ナノイメージングにより追跡する。これにより、材料物質/デバイス内で空間的に不均一に起こる反応のメカニズムを解明する。得られた情報を、高機能性裁量物質・デバイスの開発に資する情報として開発者に提供することを目的とする。

他の顕微鏡と比較すると電子顕微鏡は、0.1 nm以下の高い空間分解能での元素識別イメージングが可能であるが、化学状態イメージングや反応条件下での計測は困難である。放射光 X 線を用いた化学状態イメージングの分解能は、30 nmに留まっており、将来的にも10 nm分解能が大きな壁になっている。従来のタイコグラフィ法は、試料の電子密度分布や元素分布イメージングが可能であるが、化学状態イメージングはできない。

本研究は、他の手法では困難な10 nm以下の化学状態イメージングを、100 μmの広視野下で、in-situ環境下で初めて実現でき、更に次世代放射光光源での高強度コヒーレント X 線の利用により、1 nm分解能が期待できる点に、独自性と創造性が存在している。

将来的には、高強度コヒーレント X 線の得られる次世代放射光光源において、以下を目指している。

- ・ 1 nm 分解能の実現
- ・ in-situ 3次元化学状態イメージングの実現

本研究は、材料開発の場において求められる上記(1)(2)の実現に向けた最初のステップになるものである。

3. 研究の方法

申請では、タイコグラフィ XAFS 法について、以下の項目を実施する。

1. 解析手法の開発

申請者らが開発した孤立した単粒子試料に対するコヒーレント回折 XAFS イメージに対する位相回復法をベースに、タイコグラフィ XAFS イメージ群に適用する解析法を開発する。タイコグラフィ法では隣り合ったビーム照射領域の重なり領域の構造が等しいという制限条件下で反復計算を行うことにより位相を求める。この制約条件下で計算できるよう、解析アルゴリズムを修正することにより対応可能と考える。

2. 基盤計測システムの開発

申請者はこれまでに、放射光施設 SPring-8 ビームライン BL39XU にて、孤立した単粒子試料に対するコヒーレント回折 XAFS 法の実証実験を行うための計測システムの開発を行った。コヒーレント回折 XAFS 法では、試料単粒子が完浴状態になるよう、試料よりも十分大きな放射光集光ビームを位置固定した試料に照射し、コヒーレント X 線回折像を計測するように設計されている。

タイコグラフィ XAFS 法では、試料サイズよりも小さく集光したビームを試料に照射し、測定したい領域内をカバーするように照射位置を移動しコヒーレント X 線回折像を計測する。タイコグラフィ XAFS 計測システムの概要図に示す。本申請では、コヒーレント回折 XAFS 計測システムを最大限有効活用し、タイコグラフィ XAFS 計測を最適化するために必要な装置要素の追加・改造を行う。

4. 研究成果

本申請では SPring-8 の BL37XU においてタイコグラフィ XAFS 計測系を構築し、機能性材料への応用展開を目指して研究を行った。初年度は計測システムの検討、設計及び開発及び解析プログラムの開発を行った。

2年目に開発が完了した計測システムを用いてテストチャート試料や金属クラスターに対する1つのエネルギーでのタイコグラフィイメージング計測を行った。並行して開発を進めている位相回復プログラムを用いて実像の取得ができることも確認できた(図1)。しかしながら、ステージのドリフトが顕著であり、空間分解能としては十分とは言えない質のデータしか取得していないことも明らかとなった。また本計測においては試料を通常のX線吸収分光に用いるのと異なる設置の仕方を行うため、高質なデータ取得に適した試料のマウント方法についても検討を行い、必要な装置の候補を選定した。

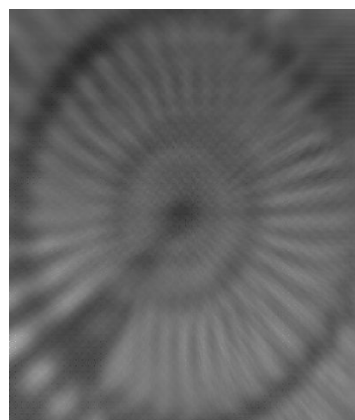


図 1 テストチャートの位相回復像

3年目には2年目の検討を元に行った計測システムの改良の検証および、ピンホール照明による広い視野のタイコグラフィ計測の実施を行った。

新たな計測システムでは昨年度まで使用していたピエゾステージに代わりフィードバックステージを採用し、より安定した試料位置の走査が実施できることを測定データよりえられたチャートの実像から確認できた(図2)。またピンホール照明により、より広い視野でのデータ取得を行うことができた。このように改良された計測システムを用いて、実際の触媒のモデルとして金属クラスターのサブミクロン粒子に対してタイコグラフィ計測を行い、実像を取得することに成功した。



図 2 改良したシステムにより得られたテストチャートの位相回復像

しかしながら、目的であるタイコグラフィ XAFS 計測を行うためには、入射 X 線を含めた計測系の安定性や各エネルギー帯に応じた最適な検出器の選定など、まだ課題が残された。また本手法を広く展開

するためには、容易な計測システムや解析システムの構築が必要である。今後は、本課題で得られた知見を元に次世代放射光の登場とともに広く本手法を利用できるよう環境構築を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新田清文、関澤央輝
2. 発表標題 SPring-8における顕微分光イメージング法
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関澤央輝、新田清文
2. 発表標題 SPring-8 BL37XU顕微分光イメージングの現状
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------