

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651137

研究課題名(和文)原子分解能X線顕微法の実証と転位イメージングへの応用

研究課題名(英文) Demonstration of atomic-resolution X-ray microscopy and application to dislocation imaging

研究代表者

高橋 幸生 (Takahashi, Yukio)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00415217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：コヒーレント前方回折強度パターン測定とコヒーレントブラッグ回折強度パターンを組み合わせた原子分解能コヒーレントX線回折イメージングを提案する。計算機シミュレーションにより、現状の大型放射光施設SPring-8の放射光X線の強度であっても試料に金属ナノキューブ試料を用いることで、原子分解能コヒーレントX線回折イメージング実験が可能であることを確認した。また、SPring-8において、コヒーレントブラッグ回折測定のための多軸回折計を構築し、金属ナノキューブ粒子からのコヒーレントブラッグ回折パターンデータを収集することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We propose atomic-resolution coherent X-ray diffraction imaging that combines coherent forward diffraction patterns with coherent Bragg diffraction patterns. In this study, we verified in a computer simulation that atomic-resolution X-ray diffraction imaging is possible when metallic nanocube particles are used as the sample even the current X-ray intensities at the third-generation synchrotron radiation facility, SPring-8. In order to demonstrate the atomic-resolution X-ray imaging, we developed the experimental system for the measurements of coherent Bragg diffraction patterns and succeeded in the collection of (200) coherent diffraction pattern data of a Ag nanocube particle.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測 X線イメージング 放射光

1. 研究開始当初の背景

X線を使って原子を直接観察することは、X線に携わる科学者の長年の夢である。電子線を使った透過型電子顕微鏡は、電磁レンズ技術の進歩により、1970年代後半には $\sim 2\text{\AA}$ 分解能に達し、原子配列の直視を実現した。近年では、球面収差補正レンズ作製技術の進展により、 1\AA 以下の分解能を達成している。一方、X線顕微鏡は、電子顕微鏡と比べて空間分解能が圧倒的に劣っている。これは、X線は電子線と比べて、その進行方向を変えることが容易でなく、レンズを作製することが技術的に困難であることがその理由の一つとして挙げられる。この問題を回避して、原理的に原子分解能が達成可能なX線顕微鏡法が、コヒーレントX線回折イメージング(CXDI: Coherent X-ray Diffraction Imaging)である。CXDIでは、試料にコヒーレント(干渉性の良い)X線を照射し、十分遠方で回折強度パターンを測定する。そして、回折パターンに位相回復計算を実行して試料像を得る。CXDIの歴史は浅く、1999年にJ. Miaoらが軟X線を使った実証実験に初めて成功した。筆者らは、これまで大型放射光施設 SPring-8 においてCXDIの開発に従事し、例えば、アルミニウム合金やヒト染色体の電子密度マッピングに応用し、その有用性を実証してきた。また、2008年より、X線集光ミラーによって形成される高強度コヒーレントX線を利用した高分解能CXDIの開発を開始し、飛躍的な分解能向上を実証、そして、金属ナノ粒子の三次元電子密度マッピングに応用し、多いに社会の注目を集めた。そして、2010年にプリセッション測定により、CXDIの分解能の世界記録である 2nm を達成した。

2. 研究の目的

試料からのコヒーレント前方回折強度測定とコヒーレントブラッグ回折強度測定を組み合わせた新しい原理に基づく原子分解能CXDI技術を開発し、世界で初めて原子分解能を有するX線イメージングを実証し、単結晶金属ナノ粒子内部の転位の定量評価技術へと発展させることが目的である。

3. 研究の方法

本研究では、計算機シミュレーションにより、コヒーレント前方回折強度測定とコヒーレントブラッグ回折強度測定を組み合わせた原子分解能イメージングの実現可能性を検討した後、既存のコヒーレント前方回折強度測定装置に加えてコヒーレントブラッグ回折強度測定装置を開発する。具体的には、試料の多軸ステージから構成される回折計を設計・製作する。そして、その性能評価を大型放射光施設 SPring-8 の理化学研究所専用のビームライン BL29XUL にて行う。試料には、単結晶金属ナノ粒子を用い、コヒーレントX線回折測定用の試料調製ならびに試料像再構成のための位相回復計算によるデー

タ解析は、大阪大学工学研究科内の設備を用いて行う。

4. 研究成果

(1) 計算機シミュレーションによる実現可能性の検討

銀ナノキューブ粒子をモデルとして原子分解能CXDIの実現可能性を計算機シミュレーションにより検討した。まず、SPring-8のBL29XULでの入射X線フラックスを想定し、光子ショット雑音を考慮した前方回折強度パターンと(200)面、(220)面からのコヒーレントブラッグ回折強度パターンを計算し、それらを組み合わせることで図1に示す一枚の回折パターンを導出した。この回折パターンに位相回復計算を実行すると、図2に示すような格子像が再構成できることが確認された。従って、現状のSPring-8の入射X線フラックスであっても立方体形状を有する金属ナノ粒子であれば明瞭な回折パターンを高いQ領域まで測定できることから、原子分解能イメージングが実現可能であることが分かった。

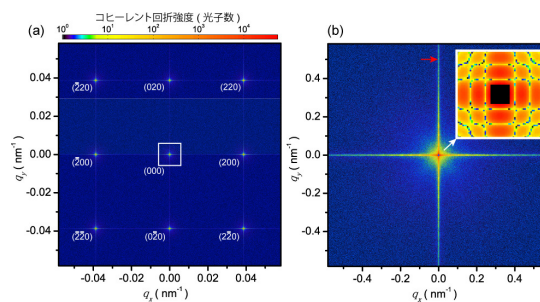


図1 計算機シミュレーションによる銀ナノキューブ粒子からのコヒーレントX線回折強度パターン。(a)全体、(b)(a)の四角で囲った領域の拡大。

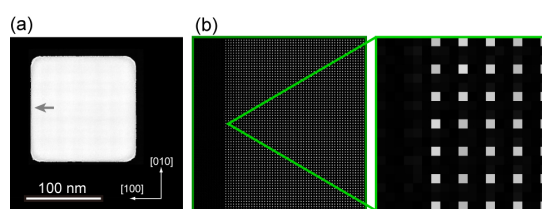


図2 図1の回折パターンに位相回復計算を実行することで導出された再構成像。(a)粒子全体、(b)(a)の矢印で示した位置の拡大。

(2) コヒーレントブラッグ回折測定用多軸回折計の開発

コヒーレントブラッグX線回折測定では、ブラッグ条件を満足するように、試料および検出器を精密に配置する必要がある。そこで、コヒーレントブラッグ回折測定用の試料多軸ステージを設計・製作した。図3にその設計図を示す。この試料ステージは、3軸回転機構および4軸並進機構より構成されている。一方、検出器用多軸ステージは既存の1軸回転ステージと2軸並進ステージを組み合わせて

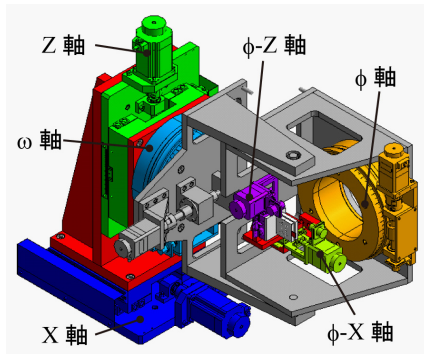


図3 コヒーレントブラッグ回折強度測定用多軸試料ステージの設計図.

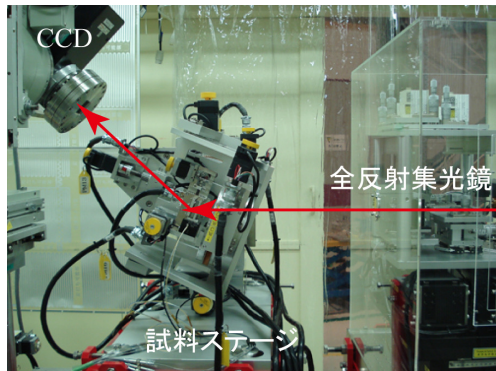


図4 コヒーレントブラッグX線回折強度測定装置の外観.

構築した。開発した多軸回折計の性能評価実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL29XUL にて行った。図4にコヒーレントブラッグ回折測定の外観写真を示す。試料には、一辺の長さ~130nm の銀ナノキューブ粒子を用いた。銀ナノキューブ粒子を窒化珪素膜上に散布し、試料ステージにマウントした。全反射集光鏡によって11.8keVの単色X線を1 μ mスポットによって集光した。集光点でのフラックスは $\sim 1 \times 10^{10}$ 光子/秒であった。予め、試料ステージおよび検出器を200反射の回折条件を満足するように調整し、試料を光軸垂直方向にラスタースキャンすることで、ブラッグ条件を満足する粒子を探した。銀ナノキューブからのコヒーレントブラッグX線回折強度は直接撮像型 CCD 検出器にて収集した。

回折強度パターンの収集はサンプルステージの ω 軸を 0.01° ステップで走査しながら行った。図5に(200)面からのブラッグ回折による強度パターンを示す。回折強度パターンの斑点模様は ω 軸の角度を変更することで上側あるいは下側に伸びる。これらのパターンのうち中心強度の最も大きいものをブラッグピークでの回折パターンとした。図3(a)にブラッグピークでの回折パターン($\Delta\omega = 0^\circ$)を、(b)には $\Delta\omega = 0.01^\circ$ 、(c)には $\Delta\omega = 0.02^\circ$ の条件で測定した回折パターンを示す。得られた回折パターンが鮮明なスペクルを有していることは、入射X線のコヒーレンスが十分長いことを意味する。また、図5(a)におけるブラッグピークでの回折パターンがク

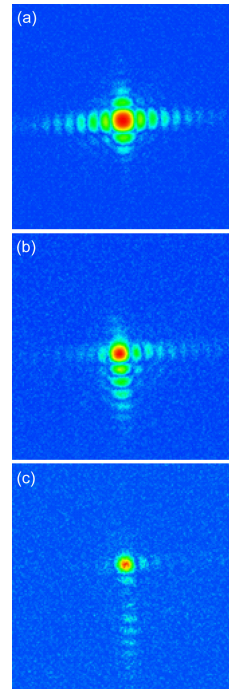


図5 銀ナノキューブの(200)面からのコヒーレントブラッグX線回折強度パターン。(a)ブラッグ条件での強度パターン($\Delta\omega = 0^\circ$)。 (b) $\Delta\omega = 0.01^\circ$ 。 (c) $\Delta\omega = 0.02^\circ$ 。

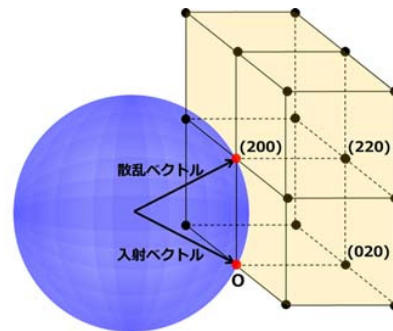


図6 エバルト球と逆格子の関係。

ロス状に伸びているのは、試料が立方形状であることに対応している。ブラッグコヒーレント回折パターンの形状については、エバルト球を用いて説明することができる。図6に示すように(200)の回折パターンについては、逆格子点をエバルト球が斜めに交わっている。従って、図5(a)のように左右方向よりも上下方向のほうが斑点模様の強度の減衰が顕著である。また、 ω 軸を走査することで、エバルト球が(200)面からの回折点を斜めに横切る。従って、一方向に角度を走査することで、回折パターンの上下に伸びる様子が変化する。

(3)原子分解能CXDI実験

金ナノキューブ粒子を用いた原子分解能CXDI実験をSPring-8のBL29XULにて行った。金は銀に比べて密度が2倍程度大きいため、同程度のサイズの粒子であれば、銀ナノキューブに比べて金ナノキューブ粒子は4倍程度大きな散乱強度を期待できる。図7に金

ナノキューブ粒子からのコヒーレント前方回折強度パターンを示す。検出器端まで回折強度パターンが観察されているのが分かる。次に、前方回折強度測定からブラッグ回折強度測定にセットアップを変更し、同一の金ナノキューブ粒子からのコヒーレントブラッグ回折強度パターンの測定を試みた。しかしながら、前方回折強度測定と異なり、ブラッグ回折強度測定はブラッグ条件を満足するように金ナノキューブ粒子を配置する必要がある、狙った孤立粒子に X 線を照射することが極めて難しく、コヒーレントブラッグ回折強度パターンを取得することが出来なかった。今後、同様の測定を行う場合、狙った孤立粒子からのコヒーレントブラッグ回折強度パターンを如何にして測定するかを検討する必要がある。



図7 金ナノキューブ粒子からのコヒーレント前方回折強度パターン。

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 1 件)

1. Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa, "Bragg x-ray ptychography of a silicon crystal: Visualization of the dislocation strain field and the production of a vortex beam," Phys. Rev. B 87, 121201(R) (2013). DOI:10.1103/PhysRevB.87.121201

[学会発表] (計 7 件)

1. 高橋幸生、コヒーレント X 線回折による構造可視化の新技术、岡山大&理研ジョイントシンポジウム「最先端計測技術のトレンド 2012」、岡山大学創立 50 周年記念館、2012 年 6 月 25 日
2. 高橋幸生、次世代光源によるコヒーレント回折イメージングのブレークスルー、放射光将来光源利用サイエンス若手シンポジウム、東大工学部 5 号館 52 号講義室、2012 年 8 月 18 日
3. 高橋幸生、コヒーレント X 線回折を利用したナノ構造解析、日本金属学会中国四

国支部、第 113 回金属物性研究会 -極微構造解析の最近の進展-、2012 年 9 月 28 日

4. 高橋幸生、コヒーレント放射光を利用した回折イメージング、第 53 回高压討論会、特別企画「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学」、大阪大学会館、2012 年 11 月 7 日
5. 高橋幸生、Coherent X-ray Diffractive Imaging for Nanostructure Analysis、第 20 回先端計測セミナー、物質・材料研究機構、2012 年 12 月 7 日
6. 高橋幸生、コヒーレント X 線回折を利用したイメージング研究、第 1 回 先進的観測技術研究会 -局所構造解析、イメージングの最前線-、小林ホール、KEK、2012 年 12 月 26 日
7. 高橋幸生、コヒーレント X 線が拓く新しい結晶学、第 27 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2014 年 1 月 12 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www-up.prec.eng.osaka-u.ac.jp/takahashi>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 幸生 (TAKAHASHI YUKIO)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00415217

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし