

高分解能コヒーレント X 線回折イメージング技術の開発と応用



研究ノート

高橋 幸生*

Development and application of high-resolution coherent X-ray diffraction imaging

Key Words : X-ray imaging, Synchrotron radiation, Phase retrieval, Nano materials

1. はじめに

X線イメージングはX線が高い透過力を有することから、物体の内部構造を非破壊で観察する方法として広く用いられている。また、X線はオングストローム程の波長をもった電磁波としての性質も有し、原理的に高い空間分解能を有する顕微鏡を構築することが可能である。近年の放射光源技術ならびにX線集光技術の発展により、X線顕微鏡の性能は飛躍的に向上し、比較的容易に数10nmの空間分解能を達成できるようになってきた。しかしながら、レンズに相当する光学素子の作製技術の限界により、X線顕微鏡で10nmより優れた空間分解能を達成することは難しいとされる。これを回避して、X線イメージングで高い空間分解能を達成するのがコヒーレントX線回折イメージングである。

コヒーレントX線回折イメージングは、試料にコヒーレントなX線を照射し、遠方で観測される回折パターンに位相回復計算を実行することで、試料像を得る。すなわち、像を結像するためのレンズを必要とせず、代わりに位相回復計算を必要とする。コヒーレントX線回折イメージングは、1999年にMiaoらが軟X線を用いた実証実験に成功し[1]、これが契機となって多くの放射光施設で研究が行われるようになった。本稿では、コヒーレントX線回折イメージングの高分解能化ならびにその応用に関

する最近の研究について紹介する。

2. 高分解能コヒーレントX線回折イメージング技術の開発

コヒーレントX線回折イメージングは、原理的にX線波長程度の空間分解能を達成可能である。しかしながら、実験的に高分解能を達成することは容易でない。コヒーレントX線回折イメージングで高分解能化を達成するには、高Q領域まで回折強度データを取得することが不可欠である。小角散乱プロファイルの一般的な特徴として、散乱強度は波数のべき乗に比例して減衰することが知られている。従って、高い信号対雑音比(S/N比)で高Q回折強度を測定するためには、高強度なコヒーレントX線が必要となる。

我々は、全反射集光光学系を用いた高分解能コヒーレントX線回折イメージング装置をSPring-8のBL29XULに構築した。Kirkpatrick-Baez (KB) 配置された二枚の楕円面鏡によって $\sim 12\text{keV}$ のX線が半値幅 $\sim 1\mu\text{m}$ に集光される。この時、フラックスは $\sim 1 \times 10^{10}\text{photons/s}$ であり、非集光時の実験と比較して100倍程度高強度なコヒーレントX線を試料に照射することが可能になった[2]。

次に、高分解能コヒーレントX線回折イメージングの実証実験を行った。試料には、ポリオール還元法によって合成された一辺 $\sim 100\text{nm}$ の銀ナノキューブ粒子を用いた。図1(a)に得られた銀ナノキューブからの回折パターンを示す。矩形開口のフラウンホーファー回折図形に類似したパターンが形成されているのが分かる。この回折パターンに位相回復計算を実行すると、図1(b)に示す再構成像が得られた。再構成像の断面プロファイルから、銀ナノキューブの端が2nmで分解できており、本顕微鏡が極めて高い空間分解能を有していることを実証した[3]。



* Yukio TAKAHASHI

1977年2月生

東北大学 大学院工学研究科 材料物性学専攻 (2004年)

現在、大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 准教授

博士(工学) X線構造解析, X線光学

TEL: 06-6879-4892

FAX: 06-6879-4892

E-mail: takahashi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

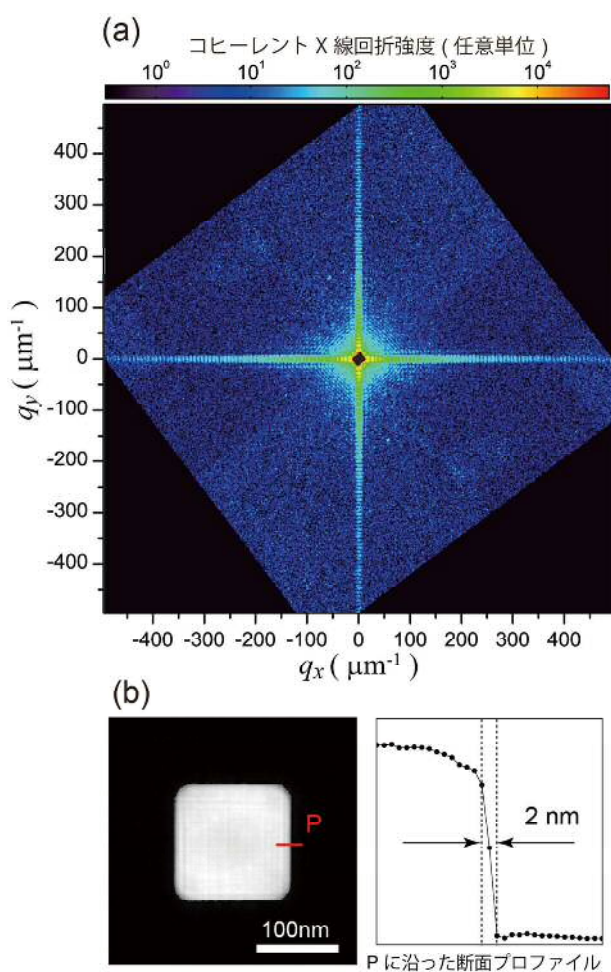


図1 (a) 銀ナノキューブ粒子のコヒーレント X 線回折強度パターン。
(b) 銀ナノキューブの再構成像とその断面プロフィール。

3. 金/銀ナノボックス粒子の三次元電子密度マッピング

銀ナノキューブ粒子を塩化金酸溶液中でガルバニ置換反応させることによって、中空構造を有する金/銀ナノボックス粒子が形成される。この金/銀ナノボックス粒子の観察を高分解能コヒーレント X 線回折イメージングで行った [4]。粒子を支持した窒化ケイ素膜を回転させ、入射 X 線角度の異なる 60 枚の回折データを取得し、位相回復計算により金/銀ナノボックス粒子の三次元電子密度分布像を再構成した。図 2(a) に電子密度分布からレンダリングした金/銀ナノボックス粒子の表面像を示す。表面の小さな窪みが鮮明に可視化されている。また、図 2(b) に三次元電子密度分布の断面を示す。中空構造が可視化されており、ナノボックス粒子の壁の最小幅は ~ 10 nm であった。

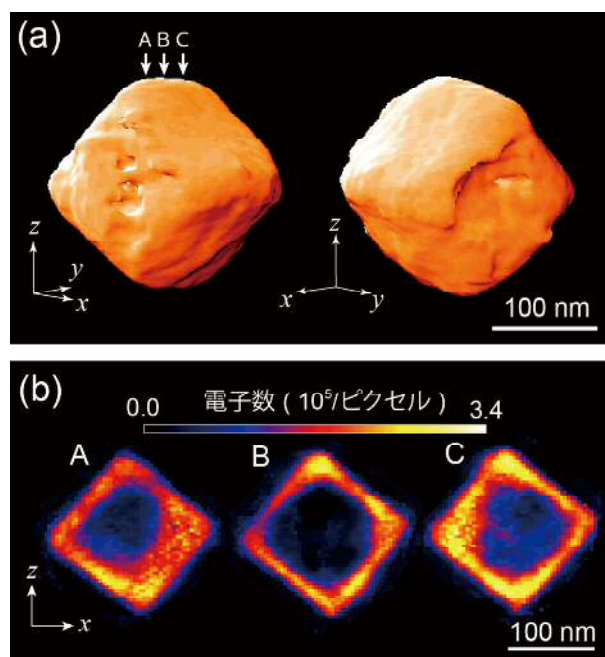


図2 金/銀ナノボックス粒子の三次元電子密度分布。
(a) 表面像。(b) 断面像。

4. 金属ナノ粒子組織の統計解析

2012 年 3 月より SPring-8 サイトにおいて X 線自由電子レーザー (X-ray free electron laser: XFEL) 施設 SACLA の共用運転が開始された。SACLA を利用することで、SPring-8 での測定に比べて高い効率でコヒーレント X 線回折データを収集でき、粒子組織の統計解析を行うことができる。我々は、1000 枚を超える銀ナノキューブおよび金/銀ナノボックス粒子のコヒーレント X 線回折パターンを収集し、粒形分布とナノ組織の複合的な解析を行った [5]。その結果、銀ナノキューブと金/銀ナノキューブ粒子の平均粒径は、それぞれ、144.0 nm, 155.4 nm であると判明した。これまでの研究で、金/銀ナノボックスの形成過程において、銀ナノキューブの表面に金のエピタキシャルに成長することが報告されていることから、平均的には、金/銀ナノボックスの表面は、厚さ 5.7 nm の金の層が形成されていることが示唆される。また、金/銀ナノボックスの内部中空構造と粒径には相関があることも分かった。図 3 に金/銀ナノボックスの粒径分布と電子密度投影像を示す。粒径が 130 nm 以下の場合、中空構造を示す低電子密度領域は小さく、粒径が ~ 150 nm となると、投影像の 20-40% の領域が低電子密度領域となる。粒径分布から多くの粒子のこのような部分

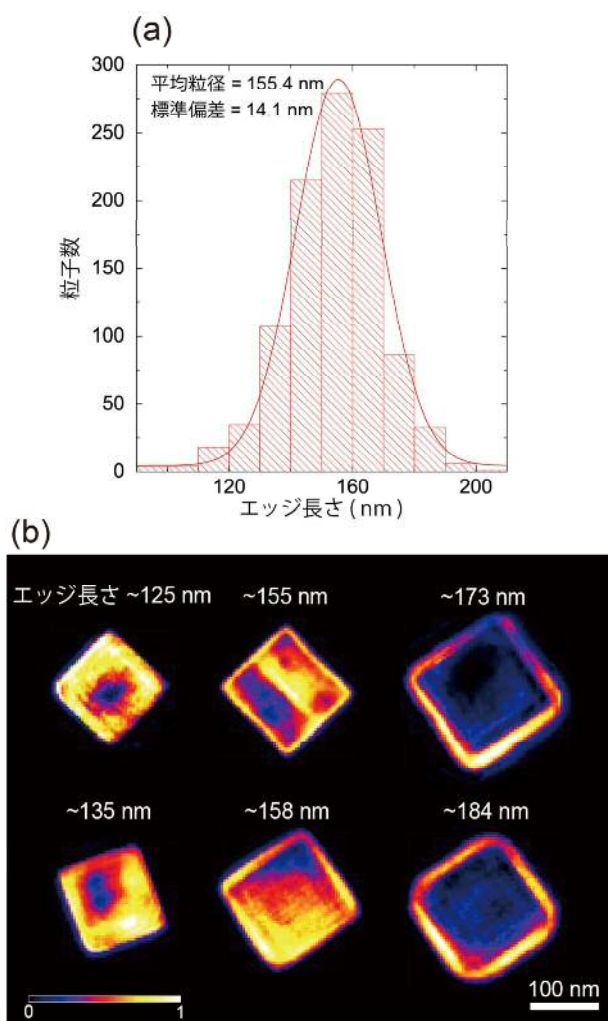


図3 (a) 金/銀ナノボックス粒子の1000枚の回折強度パターンから導出された粒径分布。
(b) 各粒径における電子密度分布投影像。

的な中空構造を有していると言える。そして、粒子が成長し、粒形が170nmを超えるとフレーム状の構造となっている。このように、粒径分布と電子密度投影像の複合的な解析により、金/銀ナノボックス形成のダイナミクスに関する知見を得ることができた。

5. まとめ

本稿では、コヒーレントX線回折イメージングの高分解能化とその応用に関する最近の研究について紹介した。今後、放射光源や集光技術の進展によ

り、コヒーレントX線回折イメージングの性能も更に向上していくであろう。近い将来、SPring-8では放射光とXFELを同じ実験ハッチで、相互利用することで、放射光を用いて広い領域を観察し、XFELで局所領域のダイナミクスを捉えるコリレーティブイメージングへの展開が期待される。

本稿で紹介した研究成果は、理化学研究所放射光科学総合研究センターの石川哲也センター長、大阪大学大学院工学研究科の山内和人教授のグループ、北海道大学電子科学研究所の西野吉則教授、京都大学大学院工学研究科の松原英一郎教授、信州大学環境・エネルギー材料科学研究所の是津信行准教授、慶應義塾大学理工学部の中迫雅由教授との共同研究によるものである。放射光利用実験は、SPring-8の理化学研究所専用ビームラインBL29XULを利用して行われた。大阪大学大学院生の鈴木明大君（現：北海道大学電子科学研究所 助教）には放射光実験をサポートして頂いた。心から感謝を申し上げる。また、本研究は、科学研究費補助金若手研究A (No. 25709057) およびX線自由電子レーザー重点戦略研究課題の事業の一環として実施された。

参考文献

- [1] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: *Nature* **400**, 342 (1999).
- [2] Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, H. Kubo, H. Furukawa, H. Mimura, S. Matsuyama, N. Zettsu, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi: *Phys. Rev. B* **80**, 054103 (2009).
- [3] Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, N. Zettsu, E. Matsubara, K. Yamauchi and T. Ishikawa: *Phys. Rev. B* **82**, 214102 (2010).
- [4] Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Nishino, R. Tsutsumi, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi: *Nano Lett.* **10**, 1922 (2010).
- [5] Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, T. Oroguchi, Y. Takayama, Y. Sekiguchi, A. Kobayashi, M. Yamamoto and M. Nakasako: *Nano Lett.* **13**, 6028 (2013).