



大気中微粒子試料のナノイメージングを実現

— ナノ構造環境応答のその場観察を目指す —

研究成果のポイント

- ・ 従来は真空中で行われていたコヒーレント X 線回折イメージング法での大気中試料観察を実現
- ・ 真空中での乾燥や膨張などによる構造破壊に煩わされない自然な状態の試料のナノイメージングが可能に
- ・ 試料環境制御装置の導入により、材料物性-構造相関の詳細な評価への展開を目指す

概要

兵庫県立大学大学院物質理学研究科の高山裕貴助教らの研究グループは、大気環境下で試料観察可能なコヒーレント X 線回折イメージング(CXDI)^[1]システムを、大型放射光施設 SPring-8^[2]の兵庫県 ID ビームライン BL24XU で開発し、大気中や湿度制御環境下での微粒子試料のナノイメージングを実現しました。CXDI 法は、電子顕微鏡では観察が難しい厚い試料の内部を、非侵襲かつ X 線光学素子の加工限界を超える高い空間分解能で観察できる強力な手法です。しかし、微弱なコヒーレント X 線回折シグナルを観測するために、多くの場合、試料は X 線光学系と共に真空中に置かれていました。本研究成果により、真空中での乾燥や膨張などの試料変形に煩わされずに、自然な状態の試料構造をナノメートルスケールまでイメージングすることが可能となり、今後、材料物性を決めるナノ構造の環境応答や機能中の構造変化の詳細な評価への展開が期待されます。研究成果の詳細は、英国の科学雑誌『*Journal of Synchrotron Radiation*』(7月号)に掲載されるのに先立ち、オンライン版が6月29日(現地時間)に掲載されました。

論文情報

タイトル: Atmospheric coherent X-ray diffraction imaging for *in situ* structural analysis at SPring-8 Hyogo beamline BL24XU

著者名: Yuki Takayama, Yuki Takami, Keizo Fukuda, Takamasa Miyagawa, and Yasushi Kagoshima

研究の背景

コヒーレント X 線回折イメージング(CXDI)法は、試料に干渉性の高い X 線を照射してコヒーレント X 線回折強度パターンを取得し、計算機アルゴリズムにより試料像を再生する手法です。一般の顕微鏡のような結像レンズが不要なため、X 線光学素子の加工技術に制限されない数十～数ナノメートルスケールの高い空間分解能が期待できます。更に、X 線の高い透過性により、電子顕微鏡では観察が難しいミクロン以上の厚い試料の内部構造を、非侵襲で観察することが可能であり、従来の X 線顕微鏡と電子顕微鏡の観察領域のギャップを解消する技術として、高干渉性 X 線を利用可能な放射光施設や X 線レーザー^[3]施設で精力的に開発・利用研究が進められています。

コヒーレント X 線回折強度パターンは、回折角が大きい程、高空間分解能の構造情報を含みますが、同時に急速に強度が減衰します。多くの CXDI 実験では、微弱なコヒーレント X 線回折強度シグナルを高精度に観測するために、試料を X 線光学系と共に真空中に置くことで、空気による X 線の減衰やバックグラウンド散乱を防いできました。しかし、真空中での観察では、試料に乾燥や膨張による変形が生じる恐れがあります。また、真空槽内のスペースや技術的な制約から、試料の機能メカニズムを詳細に調べるための温度や湿度、圧力等の試料環境制御装置の導入が制限されてしまいます。そこで研究チームは、機能性材料の材料物性を決めるナノ構造の環境応答や機能中の構造変化のその場観察を目指して、大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン BL24XU において、開放環境で試料観察できる CXDI システムの開発を進めました。

研究の内容

研究チームは、低散乱・高耐圧の窒化シリコン薄膜を試料前後の真空窓とし、ヘリウムフロー型のコンパクトなスリットシステムと組み合わせた、大気開放環境型 CXDI (A-CXDI)システムを開発しました(図 1a)。更に、透過率の高い光子エネルギー 8 keV (波長 0.1550 nm)の X 線を用いることで大気や真空窓での X 線減衰を抑え、また、波動光学計算に基づいて照明条件を最適化することで、大気中試料のナノイメージングを実現しました。図 1b は A-CXDI の性能評価に用いた、金コロイド粒子集合体のイメージング例です。コヒーレント X 線回折パターン特有のスペックルと呼ばれる細かい干渉縞が、空間分解能 15 nm に対応する回折角まで鮮明に観測できており、この回折パターンから、空間分解能 29 nm で投影像を再生することに成功しました。A-CXDI 像では、電子顕微鏡では観察が困難な粒子内部の空隙を明瞭に可視化できています。

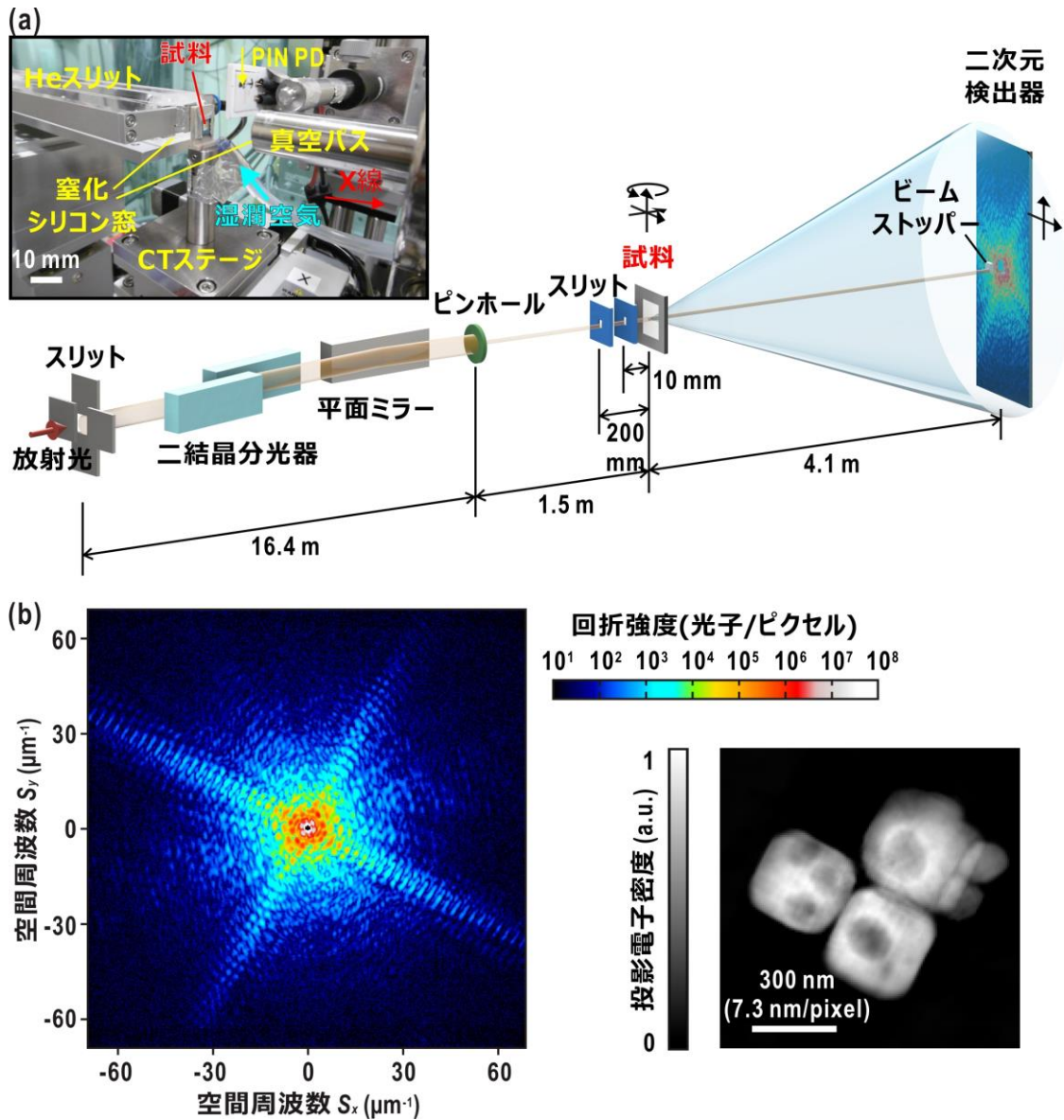


図 1 A-CXDI システム。(a)模式図および試料周辺写真。(b)金コロイド粒子集合体のコヒーレント X 線回折パターンおよび A-CXDI 像。コヒーレント X 線回折パターンが含む構造情報のサイズスケールは空間周波数の逆数に対応。

A-CXDI システムの利点は、試料環境制御装置を比較的容易に導入可能な点です。その例として、研究チームは A-CXDI システムに湿潤空気吹き付け装置を導入し、シリカゲル粒子の湿度変化応答のその場観察に取り組みました(図 2)。単一のシリカゲル粒子について、周囲の相対湿度を 5、83、90、96%と段階的に変化させて A-CXDI 実験を行ったところ、周囲湿度に応じたコヒーレント X 線回折パターンの変化を確認できました。低回折角(概形情報)の強度が増加し、高回折角(微細構造)の強度が低

下したことから、シリカゲル粒子の細孔に水蒸気が吸着し、細孔のコントラストが低下したものと推察されました。実際、観測された強度変化は水蒸気吸着等温線と良く対応するものでした。コヒーレント X 線回折パターンのアップサンプリング撮像法^[4]を利用することで、異なる湿度条件での試料像再生にも成功し、A-CXDI による材料試料ナノ構造の湿度応答評価の実現可能性を示しました。

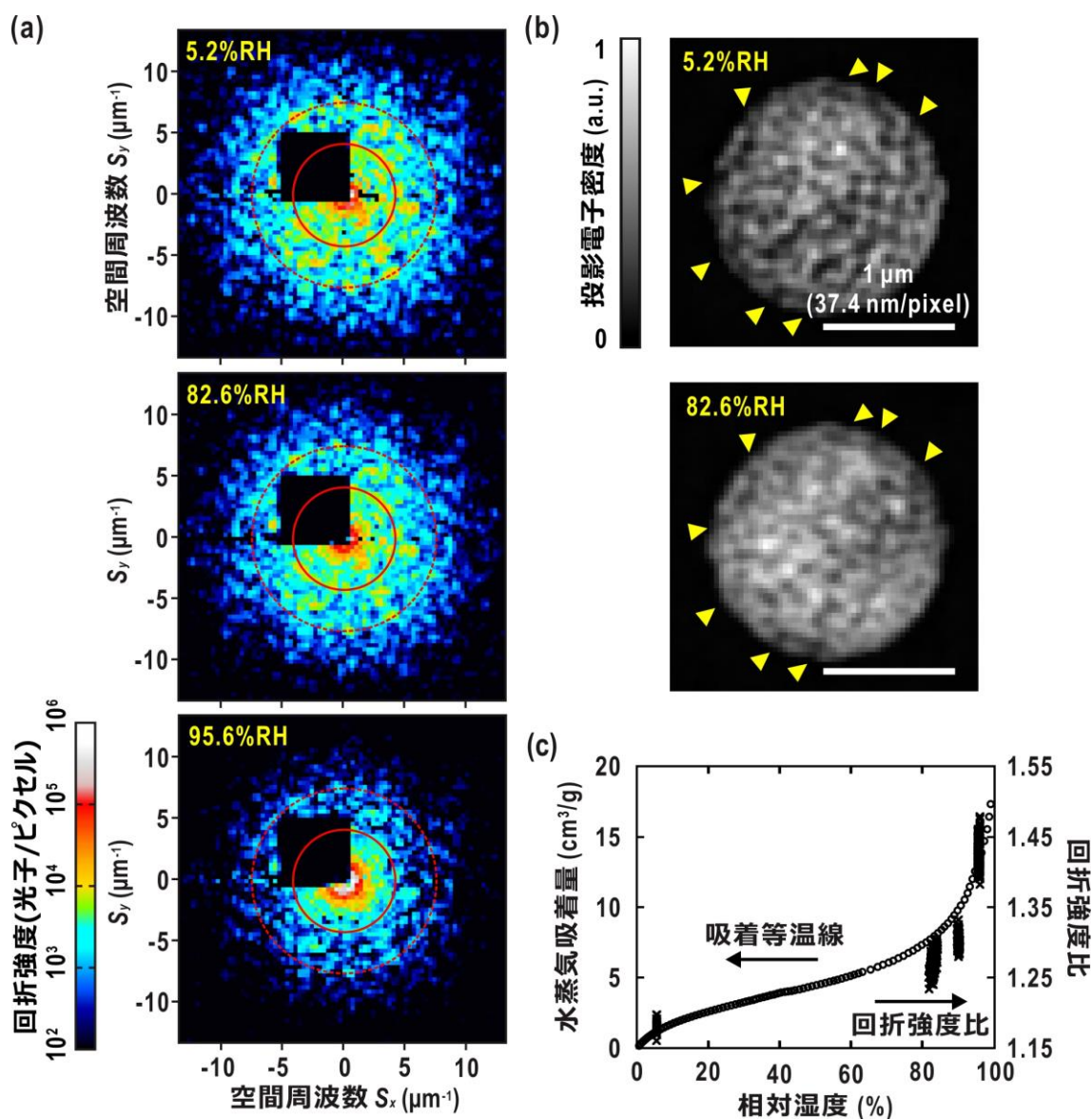


図 2 A-CXDI によるシリカゲル粒子の湿度変化応答その場評価。各相対湿度環境下での単一シリカゲル粒子の(a)コヒーレント X 線回折パターンおよび (b)A-CXDI 像。(c)シリカゲル粒子の吸着等温線(O)と回折強度変化(x)の比較。回折強度変化はコヒーレント回折パターン中の赤実線および破線上の平均強度の比をプロット。吸着等温線は A-CXDI 実験とは独立に測定。

今後の期待

機能性材料の機能メカニズム解明には、実際の利用環境に近い条件でのナノ構造-機能相関の評価が不可欠です。A-CXDI 法により、従来は散乱測定でしか評価できなかった厚い試料のナノ構造の、様々な環境下でのイメージング評価が実現すると期待されます。今回開発した手法は、ミクロンサイズの粒子試料に適用が制限されません。現在、非粒子試料の観察が可能なタイコグラフィ法^[5]へと高度化を進めています。兵庫県ビームライン BL24XU は産業利用支援を目的としたビームラインです。今後、高度化とユーザーフレンドリー化を進めながら実材料の機能メカニズム解明・高機能化への貢献を目指します。

補足説明

[1] コヒーレント X 線回折イメージング (CXDI) 法

干渉性の高い X 線を試料に照射した際に起こる X 線の散乱現象を利用したイメージング手法。試料を構成する電子によって散乱された X 線が干渉することで、試料の構造を顕著に反映した特徴的なパターン(コヒーレント X 線回折パターン)が観測され、これを利用して試料構造を可視化する。コヒーレント X 線は位相、すなわち波面のそろった X 線のことであり、優れた干渉性を有する。CXDI は、Coherent X-ray Diffraction Imaging の略。

[2] 大型放射光施設 SPring-8

理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す施設。その運転と利用者支援は高輝度光科学研究センターが行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げたときに発生する強力な電磁波のこと。SPring-8 では、遠赤外から可視光線、軟 X 線を経て硬 X 線に至る幅広い波長域で放射光を得ることができるため、原子核の研究からナノテクノロジー、バイオテクノロジー、産業利用や科学捜査まで幅広い研究が行われている。

[3] X 線自由電子レーザー (XFEL)

近年の加速器技術の発展によって実現した X 線領域のパルスレーザー。従来の半導体や気体を発振媒体とするレーザーとは異なり、真空中を高速で移動する電子ビームを媒体とするため、原理的な波長の制限はない。SPring-8 などの従来の放射光源と比較して、10 億倍もの高輝度の X 線がフェムト秒(1000 兆分の1秒)の時間幅を持つパルス光として出射される。この高い輝度を活かしてナノメートルサイズの小さな結晶を用いた蛋白質の原子レベルでの分解能の構造解析や X 線領域の非線形光学現象の解明などの用途に用いられている。

[4] アップサンプリング撮像法

コヒーレント X 線回折パターンから試料像を再生するためには、コヒーレント X 線回折パターン特有のスペックルと呼ばれる干渉縞を十分に細かくサンプリング(オーバーサンプリング)する必要がある。二次元検出器のピクセルサイズがオーバーサンプリングに不十分な場合に、検出器をサブピクセル移動した複数のコヒーレント X 線回折パターンを取得し、より高解像度なコヒーレント X 線回折パターンを再構成する手法のこと (Chushkin & Zontone, *J. Appl. Cryst.* **46**, 319–323 (2013))。

[5] タイコグラフィ法

コヒーレント X 線回折イメージング法の一つ。X 線照射野が重なるように試料上を二次元走査して各点のコヒーレント X 線回折パターンを収集し、計算機アルゴリズムにより広視野の試料像を再生する。

問い合わせ先

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 助教 高山裕貴

TEL: 0791-58-0233 FAX: 0791-58-0236

E-mail: takayama@sci.u-hyogo.ac.jp

機関窓口

兵庫県立大学播磨理学キャンパス経営部 次長兼総務課長 中谷忠彦

TEL: 0791-58-0101, FAX: 0791-58-0131

E-mail: u_hyogo_harima@ofc.u-hyogo.ac.jp

(兵庫県ビームラインに関すること)

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター 事務局

TEL:0791-58-1415 FAX:0791-58-1516

E-mail:nanochan@hyogo-bl.jp