PF研究会「次世代放射光光源を用いた構造物性研究への期待」 高エネルギー加速器研究機構 小林ホール 2015年7月27日

# コヒーレントX線回折による 次世代の構造可視化研究

# 高橋幸生

# 大阪大学 大学院工学研究科 理化学研究所 放射光科学総合研究センター





## 放射光X線顕微鏡 vs. コヒーレントX線回折イメージング



#### 放射光X線顕微鏡

# 高分解能コヒーレントX線回折測定装置の開発

#### SPring-8



#### **Osaka Mirror**

K. Yamauchi et al., Rev. Sci. Instrum. 73, 4028 (2002).



Plasma CVM, EEM, MSI, RADSI •形状誤差 <1.0nm PV 表面粗さ <0.15nm RMS</li> ・高効率 ・スペックルフリー



#### 銀ナノキューブの再構成像

2 nm

...........



Pixel Size : 1 nm







#### タイコグラフィ: Ptychography

- ptycho(πτνξ): fold 重なり
- ・ 照射領域が重なるように水平、垂直方向ステップ走査し、各位置で回折パターンを取得
- 重なり領域を実空間拘束、回折強度パターン を逆空間拘束として反復計算を行う (Ptychographical Iterative Engine:PIE)
- ・ 試料が孤立物体に限定されない



J.M.Rodenburg et al., PRL 98,034801(2007)



# 高分解能X線タイコグラフィの開発



# 金/銀ナノ粒子の観察: SEM vs. 集光X線タイコグラフィー

SEM



- ・X線エネルギー: 11.7 keV
- •7×7, 500nmステップ
- 測定時間 : ~12 h
- ・各点でのX線照射時間:280 s
- 視野 : ~5×5 µm²
- ピクセルサイズ: 8.3 nm



- 約450個のナノ粒子、一本のナノロッド
- ホーロー構造、チューブ構造
- 0.1 radの位相シフトが3.4×10<sup>5</sup> electrons/nm<sup>2</sup>に対応

定量的な電子密度イメージング

Y. Takahashi et al., APL 99, 131905 (2011)

# 異常散乱現象を利用した元素識別X線タイコグラフィー

• ターゲット元素の吸収端下の二つのX線エネル ギーで測定を行う。

 こつのエネルギーのf'の差からターゲット元素が 識別される。



11.700 keV 11.910 keV -0.1 -0.1 -0.4 -0.3 200 nm 200 nm Phase ( rad ) Phase (rad) 差分像(金元素マップ) 断面図 0.00 of phase shift (rad -0.05 () -0.10 -0.10 -0.15 -0.20 0.02 -0.04 Difference 11.7 keV -0.25 - -11.91 keV -0.06 - Difference -0.30 10 20 30 50 60 0 40 Position (nm) 200 nm -0.15 -0.10 -0.05 0.00 Phase (rad)

硬X線領域での元素識別X線タイコグラフィーの実証

Y. Takahashi et al., APL 99, 131905 (2011)

# 高分解能ブラッグタイコグラフィー装置の開発



# シリコン単結晶薄膜の転位歪み場の可視化



- 視野 : ~10×10 μm²
- 走査の並進対称性によるアー ティファクト
- ・ 転位ひずみ場
- 小さい強度
- 急峻な位相変化
- 4つの位相特異点

- (111)面内に2つの転位ループが 存在し、(110)面がそれらを横 切っている。⇒(110)面内に向き の異なる渦のペアを形成

- 転位ループのバーガースベクト ルの向きがお互い逆になっている。 ⇒二つのループ間で渦の向きが逆

#### マイクロメートル厚さのシリコン単結晶中のナノメートルスケール転位ひずみ場の可視化

Y. Takahashi et al., PRB 83, 121201(R) (2013)

<sup>•</sup> ピクセルサイズ : 35.4 nm

# 投影近似下での空間分解能の限界





#### The Scattering of Electrons by Atoms and Crystals. I. A New Theoretical Approach

BY J. M. COWLEY AND A. F. MOODIE

Chemical Physics Section, Division of Industrial Chemistry, C.S.I.R.O., Melbourne, Australia

(Received 7 February 1957)

The scattering of electrons by three-dimensional potential fields, and, in particular, the potential fields associated with a crystal lattice, is considered in terms of the new approach to physical optics recently proposed by Cowley & Moodie. The three-dimensional potential field is approximated by a large number of closely spaced two-dimensional potential distributions. An expression is obtained for the wave function on an arbitrary plane of observation for a point source of electrons at a finite distance or at infinity (parallel irradiation). Particular cases considered are the wave function at the exit surface of a crystal, corresponding to the image produced by an ideal electron microscope, and the diffraction pattern, or angular scattering function, of a crystal.

Two methods of approximation to the general expressions are discussed. In the first the wave function on the plane of observation is expressed as the sum of the contributions of electron waves scattered  $1, 2, \ldots, n, \ldots$  times. The contribution from singly scattered waves is shown to be equivalent to the amplitude distribution given by the usual kinematic theory of scattering.

The second method of approximation corresponds to the successive increase in the number of two-dimensional distributions by which the three-dimensional potential field is approximated.

It is shown that for the special case, in which only the incident beam and one diffracted beam have appreciable amplitude in the crystal, the present theory gives essentially the same result as the dynamical theory of Bethe.

The present theory is particularly suited to the study of the diffraction of electrons by very thin crystals and crystals containing imperfections. Its applications to matters of practical importance in this field will be considered in a future publication.

Acta Crystallogr. 10, 609 (1957)

- ・ 電子の多重散乱
- ・ 高分解能TEMにおける像の定量評価

#### 被写体を入射ビームに垂直な薄い層の積み重ねとし、層間における 波面の変化を考慮





第1回Ewald賞



http://www.iucr.org/iucr/ewaldprize/ewald01より引用

## マルチスライスアプローチを組み合わせた位相回復:3PIE



A. M. Maiden, M. J. Humphry, and J. M. Rondenburg, JOSA 29, 1606 (2012)

# 二層構造体の集光X線タイコグラフィ実験

- ・X線エネルギー:7 keV (λ=0.1771nm)
- カメラ長: 1368 mm
- ・集光スポットサイズ: ~650nm (FWHM)
- •焦点深度:~6mm
- •フラックス:~1×10<sup>8</sup> photons/s
- 8×14, 500nm step
- 測定時間 : ~7.5 h
- ・各点でのX線照射時間: 20 s





# 二層構造体の再構成像:ePIE vs. 3PIE

#### ePIE: 試料全体に投影近似



マルチスライスアプローチを用いた3次元X線タイコグラフィの実証

A. Suzuki, S. Furutaku, K. Shimomura, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa, and Y. Takahashi, PRL 112, 053903 (2014)

# 層数が増えても再構成可能か?



逆空間での情報が不足

#### プリセッションX線タイコグラフィ Focused X-ray Sample 地球ゴマの歳差運動 **φとωに関するチルトシリーズ** Wikipediaより タイコグラフィック回折データを収集 X線エネルギー: 6.5 keV ・カメラ長:1378 mm CCD • 集光スポットサイズ: ~650nm (FWHM) *t*sinw •焦点深度:~6mm ω •フラックス:~3.5×10<sup>7</sup> photons/s • 7×9, 500nm step 各点における照射時間: 75 秒 ・チルト角: $(\omega = 0^{\circ}, \phi = 0^{\circ})$ , $(\omega = 1^{\circ}, \phi = 0^{\circ})$ , $(\omega = -1^{\circ}, \phi = 0^{\circ}), (\omega = 0^{\circ}, \phi = 1^{\circ}),$ $(\omega = 0^{\circ}, \phi = -1^{\circ})$ 各角度における測定時間: ~7.5 h **"チルト**"を"スライド"で近似

## プリセッションX線タイコグラフィによる再構成像



プリセッション測定を組み合わせたマルチスライスX線タイコグラフィの実証

K. Shimomura, A. Suzuki, M. Hirose, and Y. Takahashi, PRB 91, 214114 (2015)

### マルチスライスアプローチによる三次元X線タイコグラフィの可能性

#### プリセッションX線タイコグラフィに よる積層構造体の3次元イメージング

厚さ方向:1µm分解能 面内方向:10nm分解能

●多層配線基板 ●メモリーカード内のSiチップ 多層配線





http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/ us/en/icons/copperchip/









http://www.dal.ca/diff/dahn/research/Ne w materials for respirator applications/ Novel materials without support.html

#### 10~100µmサイズ試料の3次元ナノイメージング

3次元:10nm分解能

●細胞および小器官

●ナノポーラス金属微粒子

# X線タイコグラフィで観ているものは?



試料が単一元素で構成されているとき、

$$\boldsymbol{\delta} = \frac{N\lambda^2 r_e(\boldsymbol{f}_0 + \boldsymbol{f}_1)}{2\pi} \quad \boldsymbol{\beta} = -\frac{N\lambda^2 r_e \boldsymbol{f}_2}{2\pi} \quad \begin{bmatrix} N : 単位体積中の電子数\\ r_e : 古典電子半径 \end{bmatrix}$$

 $\overline{}$ 

 $f(Q, E) = f_0(Q) + f_1(E) + i f_2(E)$   $f_0 \gg f_1, f_2$ 

#### 位相が電子密度分布、振幅が吸収分布に対応

# スペクトロスコピックX線回折イメージング(CDI-XAFS)



現状の放射光の顕微XAFSの空間分解能(~100nm)を超える分解能(<10nm) f<sub>2</sub>の変化は極めて小さい(吸収端前後:f<sub>0</sub>の10~15%、XANESの振動: f<sub>0</sub>の1~2%) 計算機シミュレーションにより実現可能性を検討

# 計算機シミュレーションによるCDI-XAFSの実現可能性の検討

#### 計算条件

- ・入射X線エネルギー: 7.110-7.150keV (9点)
- ・試料: 500nmサイズのFe微粒子 (Fe K吸収端: 7.1108 keV)
- ・入射X線ビームサイズ: 500nm
- ・走査点数: 11×11
- ・ピクセル分解能: 10nm



#### 7.150keVにおける再構成像 (振幅変化率:0.924、位相シフト:-0.432rad)



# 計算機シミュレーションによるCDI-XAFSの実現可能性の検討



XANESの振動成分を抽出するには10<sup>6</sup>以上の強度ダイナミックレンジが必要

#### Princeton Instruments社製 PyLoN-LCX:1300

- フルフレームCCD検出器
- 20µmピクセル
- Full Well >180ke<sup>-</sup>
- 1370e<sup>-</sup>/hole pairs@5keV
- ~0.49 s/ full ROI @ 4MHz ADC

#### DECTRIS社製 EIGER 1M

- ピクセルアレイ検出器
- 75μmピクセル
- 最大カウントレート:10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>
  photons/pixel/sec
- ~4千万円

## 新原理:暗視野X線タイコグラフィ



ロ 試料の上流(0.5mm~2mm)に円柱パターン素子(直径<回折限界集光径)を配置

- ロ回折X線強度とインラインホログラムを同時に取得(透過X線に含まれる低周波数 情報はインラインホログラムにも含まれる)
- ロ 金属板(ビームストップ)によって透過X線を遮蔽する

#### 回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮する効果

# 暗視野X線タイコグラフィの計算機シミュレーション

0.05



0.05

Spatial frequency ( 00

-0.05 -0.05

0.00

Spatial frequency ( nm<sup>-1</sup>)



#### 計算条件

- X線集光スポットサイズ: 1μm
- X線エネルギー: 6.5 keV .
- 円柱パターン素子 (材質:Au,直径:100nm,高さ:500 nm)
- サンプルの最大位相変化量: 50nm厚 • のタンパク質に相当する0.01ラジアン
- 3通りの配置で回折パターンを計算

	円柱パターン素子	ビームストップ
配置1	なし	なし
配置2	なし	あり
配置3	あり	あり

配置3→暗視野タイコグラフィ

回折強度のダイナミックレンジは6桁(1:10<sup>6</sup>)

配置1:High-Qの回折パターンの信号対雑音比が低下 配置2,3:Low-Qの回折パターンの欠損

# 暗視野X線タイコグラフィの計算機シミュレーション

#### 再構成像

ダイナミックレンジ106







A. Suzuki and Y. Takahashi, Opt. Express 23, 16429-16438 (2015)

# 暗視野X線タイコグラフィの実証実験@SPring-8

## 暗視野X線タイコグラフィ測定の実験配置@BL29XUL コヒーレント回折強度パターン



#### W/O Sample



W Sample



#### Ta凸型円柱パターン (NTT-AT製)のSEM像



# 暗視野X線タイコグラフィによる再構成像(preliminary)



ピクセルサイズ:9.1nm

かつ0.01ラジアンより優れた位相感度を実現

# まとめ:コヒーレントX線回折による次世代の構造可視化研究

コヒーレントX線回折イメージングは10nmより優れた空間分解能で試料電子密度・ 吸収分布を2次元・3次元可視化するイメージング手法として有望である

#### マルチスライスX線タイコグラフィ:厚い試料の三次元ナノイメージング



- プリセッションX線タイコグラフィによる積層 構造試料の3次元イメージング
- 10-100µmサイズ試料のsub-10nm3次元イ メージング(SLiT-J, SPring-8I)

#### スペクトロスコピックX線タイコグラフィ:10nm分解能でのイメージングXAFS



- ・ 暗視野X線タイコグラフィの開発と実証
  平成26年度~JST先端計測で開発を推進中
  ⇒10nm分解能(2D)・0.001ラジアンの位相感度の実現
- 機能性材料粒子の高分解能イメージングXAFS への展開(SLiT-J, SPring-8I)