

3D imaging of layered thin films by TOF neutron reflectivity

J. Jiang^{1,2}, K. Sakurai^{2,1}, M. Mizusawa^{3,2}, T. Ito³, D. Li^{1,2}, K. Akutsu³, S. Kasai³ and N. Miyata³

1 Univ. of Tsukuba, 2 NIMS, 3 CROSS Tokai

Neutron reflectivity is powerful in studying non-destructively the layered structures of thin films along the depth. So far, it has given average information over quite large area, $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ or even larger. It is extremely important to have some spatial resolution because many realistic samples are not uniform and there have been a lot of unsolved interesting scientific problems in inhomogeneous system. The present work describes how we can realize 3D imaging in neutron reflectivity.

The method employed is tomographic reflection imaging [1-3], which is based on the image reconstruction from a series of experimentally collected reflection projections. To obtain the intensity profile in each reflection projection by the ordinary 0D ^3He detector, the coded mask [4] was scanned, and mathematically decoded after the scan. The sample measured is a gold pattern on a Si substrate ((d) in Fig.1), and all neutron reflection projections were collected at 0.3° grazing incidence. The raw data, shown in Fig.1(a) and (b), are neutron reflection projections at two in-plane rotation angles, while the whole data set for image reconstruction includes 18 such projections. Fig.1(c) shows the reconstructed image by convolution back-projection algorithm from projections set integrating reflection intensities in the range of 10 ms - 20 ms, which corresponds to the Q_z range of $0.0136\text{ \AA}^{-1}$ - $0.0272\text{ \AA}^{-1}$, where the gold part has higher reflectivity than the silicon part. It has been found that the obtained image has some limits caused by the small pixel number, but agrees well with the expectation from the optical image (Fig.1(e)). By reconstructing such images at different Q_z and plot the reflectivity at each area, the local thickness and density could be obtained by ordinary reflectivity analysis, thus 3D imaging of thin films is possible, while spatial resolution is $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (in plane) $\times 0.1\text{ nm}$ (in depth). To get much higher spatial resolution, further instrumentation is under way.

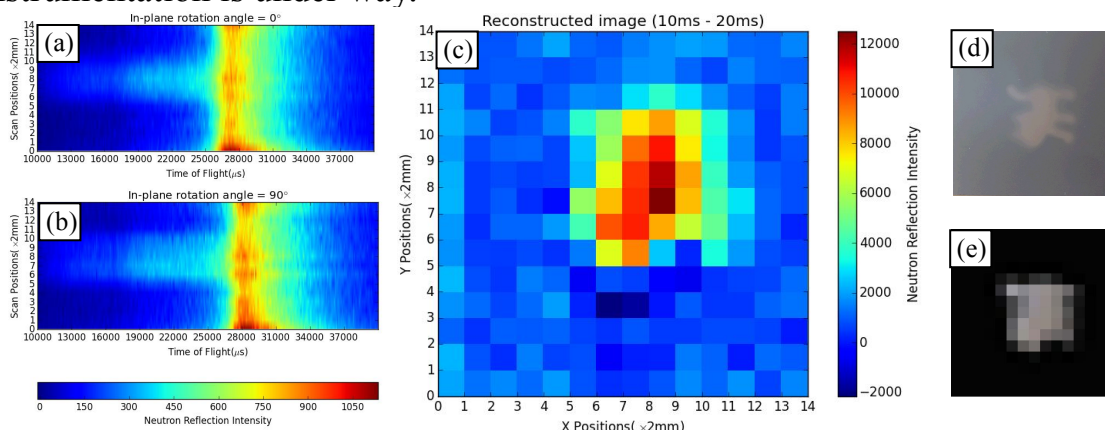


Fig. 1 Time of flight mapping of neutron reflection projection at in-plane angle: (a) 0° and (b) 90° . (c) reconstructed image at Q_z range of $(0.0136 - 0.0272\text{ \AA}^{-1})$. (d) 256×256 and (e) 15×15 are optical images of the sample.

References:

- [1] J. Jiang and K. Sakurai, Japan Society of Synchrotron Radiation (Kashiwa, January 2016).
- [2] J. Jiang and K. Sakurai, X-ray analysis conference (Himeji, October 2015).
- [3] V. A. Innis-Samson, M. Mizusawa, K. Sakurai, Anal. Chem. 83, (2012).
- [4] J. A. Decker and M. O. Harwitt, Appl. Opt. 11(7), (1968).

微細構造を有する有機材料の STXM 評価 STXM analyses of micro-structured organic material

八尋惇平¹, 国須正洋¹, 宮田洋明¹, 辻淳一¹, 増田昭博¹
武市泰男², 間瀬一彦², 木村正雄², 高橋嘉夫³
1 (株)東レリサーチセンター, 2 KEK-PF, 3 東京大学

ポリマー材料は、その軽量性や強度、加工性に優れていることから、土木・建築や電子部品、医療、自動車産業など様々な分野で利用されている。ポリマー材料の合成において、複数のポリマーを混合させるポリマーブレンド法は、それぞれの単一相とは異なる新規特性を発現させる方法として古くから知られている。その合成方法手順により、nm もしくは μm レベルでの海島構造や層状構造など、様々な空間分布を有する材料が得られ、特性を左右することが知られている。ブレンドポリマーにおける各相の空間分布は、電子染色法を併用した透過電子顕微鏡(TEM)評価、もしくはエネルギーフィルターTEM 分析により評価されているが、コントラストがつかない場合もあり、また各相の化学状態評価が十分にできない場合も多い。走査型軟 X 線顕微鏡(STXM)は、数十 nm の空間分解能を有するスキャン像が得られるとともに、各分析点での X 線吸収スペクトルによる局所での状態評価が可能であるため¹⁾、ブレンドポリマーの空間分布や状態評価に適切な分析法と考えられる。

現在、いくつかの有機材料に対し、STXM によりその空間分布や化学状態の評価を進めているが、本発表では、その一例として、様々な分野で広く使用されている ABS 樹脂の評価例を示す。実験は、PF BL13A の STXM 装置にて実施した。

分析の結果、C K 端, N K 端ともに、数十 nm $\sim$ 1 μm 程度の粒子を含むポリマー海島構造が確認された(図1)。発表当日は、各成分の吸収スペクトルから得られた各相の成分評価や耐久劣化試料の結果も併せて示す。

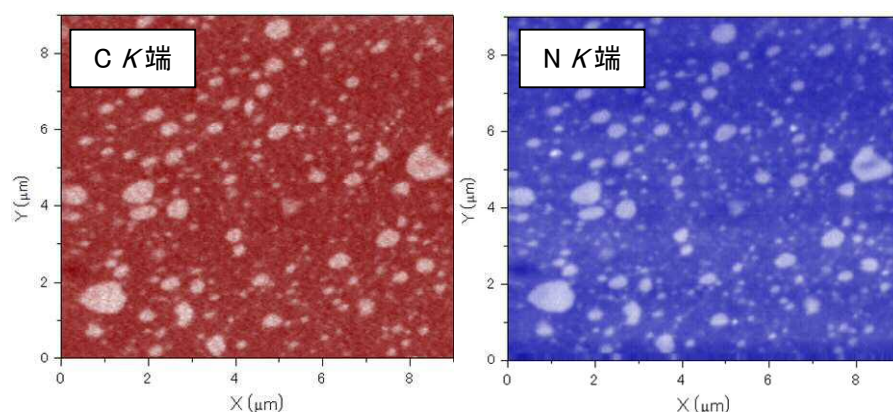


図1 ABS樹脂の
C K 端および N K
端 STXM 像(各吸
収スペクトルの強
度分布)

1) Y. Takeichi, et. al., Rev. Sci. Instrum. 87(2016) 013704.

蛍光 X 線ホログラフィーによる タンパク質の金属サイト可視化へ向けた取り組み An attempt to visualize metal sites in proteins by X-ray fluorescence holography

木村耕治¹、佐藤文菜²、林好一¹、柴山修哉²、八方直久³、岡部隆宏²、
佐々木祐次⁴、朴三用⁵、細川伸也⁶

1 名工大院工、2 自治医大、3 広島市大院情報、
4 東大新領域、5 横浜市立大、6 熊大院自然

生体分子系の機能発現には、金属元素が重要な役割を果たしている。よく知られているように、血液中のヘモグロビンでは Fe 原子が酸素の運搬を行っている。植物の光合成においては、タンパク質中に含まれる Mn 原子が、水の分解反応を担っている。このような機能の発現機構を解明する上で金属元素周辺に狙いを絞った局所構造解析は、有用かつ基礎的な情報を与える。

蛍光 X 線ホログラフィーは、特定元素周辺の 3 次元原子像を可視化できる手法である。周期構造解析に特化した X 線回折法や、2-3 原子先までの 1 次元局所構造を与える X 線吸収微細構造法とは異なり、蛍光 X 線ホログラフィーは半径約 2nm までの 3 次元原子像を再生することができる。本手法により、3 次元の局所的中距離構造という独自の情報を提供することができる[1]。

本実験では、長期間育成したヘモグロビンの巨大結晶(直径 3 - 8 mm)を対象に、蛍光 X 線ホログラフィー測定を実施した。図1に実験装置の写真を示す。入射 X 線のエネルギーは、Fe の K-吸収端(7.1 keV)より上の 7.25 - 10.75 keV の範囲で 0.5 keV 刻みで変化させた。グラファイト結晶分光器を用いて蛍光 X 線を分光し、SDD 検出器によって Fe の K- α 線を検出した。温度は窒素を吹き付けることで 100 K に保持した。測定の前後には、イメージングプレート(IP)を用いて X 線回折を観測し、結晶へのダメージが小さいことを確認した。また、従来のセットアップでは、試料を透過した X 線が、後方の障害物に当たり、大きなバックグラウンドが検出されていたが、本測定では、新たに χ サークルを導入し、後方の障害物を取り除いた。これにより、ノイズの少ない良好なホログラムを得ることに成功した。発表では、測定系の紹介を行うとともに、現在進めている解析についても報告する。

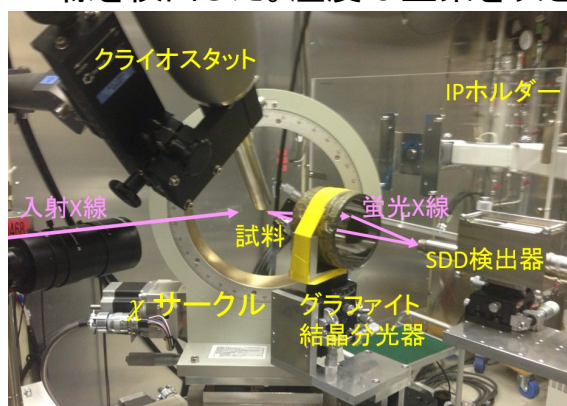


図1 蛍光 X 線ホログラフィー測定
のセットアップ。BL6C で実施。

[1] K. Hayashi, et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).

単スリットを用いたX線屈折コントラスト法 X-ray refraction contrast imaging method using a single slit

岡本博之¹、高野駿太郎²、藤森茜³、森川公彦⁴、水野薫⁴

1 金沢大医薬保健、2 金沢大自然科学、3 つくば国際大、4 島根大理工

X線により物体内部を観察するには、吸収を利用する方法と、位相変化を利用する方法とがある。後者は屈折率変化を観察するため、現在普及している吸収差を利用する方法が不得意な、軽元素からなる物体でも検出可能である。この手法には、DEI 法や、タルボ・ロー干渉計を用いた方法があり、X線の位相変化(屈折)を検出する能力も高く、実用化を目指し研究が進められている。一方でこれらの手法は、高品質な Si 結晶や精密加工された干渉計などが必要なこと、装置の設置や調整に「職人的な技術」が必要なこと等の問題もある。そのため、誰にでも簡単に使用できる手法とは言い難い。そこで我々は、これらの方法ほど洗練されていなくても、また分解能を多少は犠牲にしても、単純な光学系で屈折像を取得できる方法の開発を試みた。そして、そのために光学系に最低限必要な物は、単スリットと CCD カメラのみであると考えた。

実験は KEK-PF の BL-14B、BL-20B で行い、15keV の X 線を用いた。試料は、3 φ のテフロン球と 5 φ のアクリル丸棒を使用した。モノクロメータからの X 線を 10 μm のスリットで線状に加工し、直下の試料に照射する。ただし、スリットを通過した X 線は、回折や焦点の広がり等により、1m 程離れた CCD カメラ上では、スリット幅よりも広がりを持った線状の像となる。また、試料全体を撮影するため、0.05mm ずつスキャンを行った。観察された線状の像で、試料による吸収は強度の変化として、屈折は強度分布位置の移動量として観測できる。しかし、この移動量は CCD カメラのピクセルに換算して高々数個であり、単純に強度のピーク位置変化からもとめることは難しい。そこで、ビームの広がりを利用し、統計的な処理を行なうことで、僅かな移動量を検出し、画像化した。

今回開発した手法では、上記のように屈折像と吸収像が同時に得られる。そこで、アクリル丸棒で得られた屈折像を図 1(a)に、吸収像を図 2(a)に示す。また、それぞれのシミュレーション結果を、各図の(b)に示す。屈折と吸収についてそれぞれ(a)、(b)を比較したところ、ともに良く一致していた。

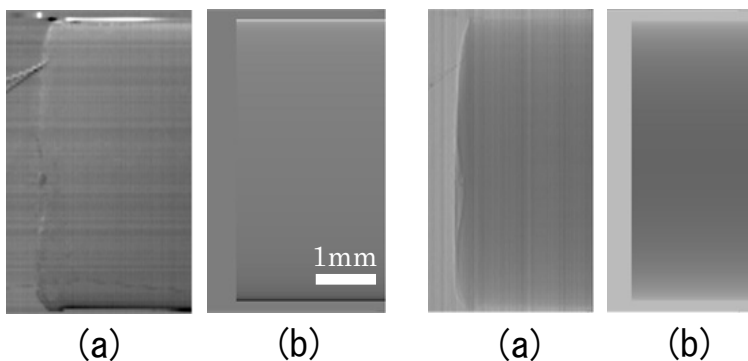


図 1

図 2

蛍光 X 線ホログラフィーによる インバー合金 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ の局所構造の研究 A study of local structure of Fe-Ni Invar alloy by x-ray fluorescence holography

出口雄樹¹、上村健二¹、細川伸也¹、八方直久²、
木村耕治³、林好一³、湯蓋邦夫⁴

1 熊大院自然、2 広島市大院情報、3 名工大院工、4 東北大金研

我々はこれまでに、熱膨張が極めて小さいインバー合金である $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 単結晶について、室温における蛍光 X 線ホログラフィー法[1]によりその局所構造を研究してきた。その結果、Ni 原子周りでは X 線回折から求められた構造と同じ fcc 構造を示したが、Fe 原子周りでは X 線回折とは異なる局所的な bcc 構造の原子像を得ることができた[2]。

さらに詳細な局所構造の温度変化を調べるため、同試料に対し 100 K での蛍光 X 線ホログラフィー法を行い、室温での測定から得られた原子像との比較をした。図は 100 K での Ni 原子(図 1)および Fe 原子(図 2)周辺の(001)面上の原子像である。破線は立方格子を示す。300 K ではほとんど見えなかった正方形の中心の原子像が、100 K では比較的是っきりと観測できる。現在、これらの解析結果に、同試料についての XAFS の結果も合わせ、精密な解析を行っている。

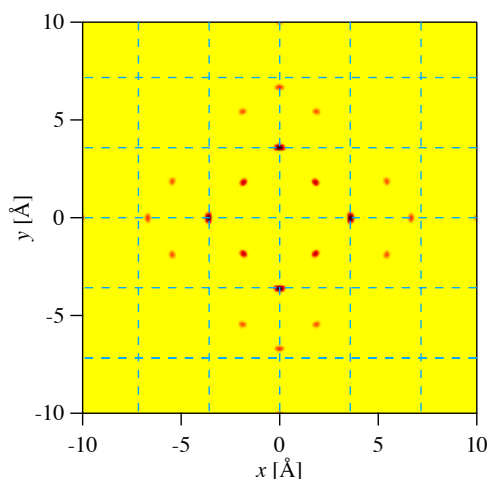


図 1. Ni 原子周りの局所構造

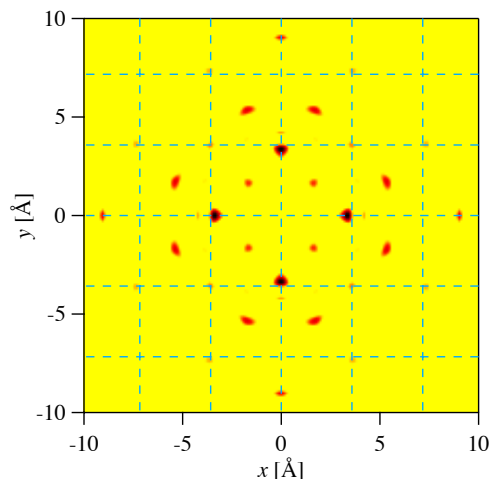


図 2. Fe 原子周りの局所構造

[1] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).

[2] 出口雄樹ほか、日本物理学会 2015 年秋季大会 19aPS-108.

塩化ナトリウムを含有するメタンハイドレートペレットの 位相 X 線 CT による分解進行の観測

Observations of dissociation progress inside methane hydrate pellets with sodium chloride by phase-contrast X-ray CT

三町博子¹、米山明男²、竹谷敏³、兵藤一行⁴、武田徹⁵

1 三井造船(株)、2 (株)日立製作所、3 産業技術総合研究所、
4 高エネルギー加速器研究機構、5 北里大

メタンハイドレートは、水とメタンガスからなる包接水和物であり、地球上では海底面下や永久凍土層などの低温、高圧条件下に存在している。メタンハイドレートはそれ自身の体積の約170倍ものガスを包接することから、メタンを主成分とする天然ガス資源として、また、天然ガスの貯蔵媒体としての利活用が期待されている。熱力学的な平衡からは、メタンハイドレートは大気圧では193 Kの低温で安定となるが、氷点直下30 K程度の範囲では大気圧であっても、メタンハイドレートの分解が抑制される自己保存現象が発現する。この現象によって、メタンハイドレートは、液化天然ガスのような特別な設備がなくとも天然ガスの貯蔵が可能となる。

自己保存状態にあるメタンハイドレートの表面には、自身の分解で生じた氷が膜状に存在し、その内部は分解せず、氷膜を介して表面からのみ分解進行するモデルが一般的によく知られている。今回、このモデルにおいて、氷膜内部の分解を抑制する因子の検討を行った。

0.5 wt%、2.7 wt%の塩化ナトリウム(以下、NaCl)を含むメタンハイドレートペレットを製造し、これらをメタンハイドレートの自己保存が確認されている253 K、大気圧の下で貯蔵を行った。同条件では、NaCl添加による凝固点降下によってメタンハイドレートペレット内部にNaCl水溶液が共存し、メタンハイドレート(固相)-氷(固相)の一般的なモデルで見られた自己保存現象が、メタンハイドレート(固相)-水溶液(液相)の場合にも発現するか検証可能である。貯蔵中のメタンハイドレートペレットの分解量は、分解ガス量の重量計測により行い、分解の進行状況はメタンハイドレートと氷の識別が可能な位相 X 線 CT で画像化した。

その結果、メタンハイドレート(固相)と水溶液(液相)が共存する場合には、ペレットの内部からも分解が進行し、既往のメタンハイドレート(固相)と氷(固相)の自己保存モデルとは異なることが明らかになった。すなわち、メタンハイドレートに液相(流体)が隣接する場合には、メタンハイドレート中のメタンが流体中に拡散し、分解が促進する新たなモデルが示唆された。