

ナノサイズの一粒にスポットライトを 当ててみませんか？

ナノ結晶非破壊3次元イメージング技術

量子科学技術研究開発機構

量子技術基盤研究部門・関西光量子科学研究所

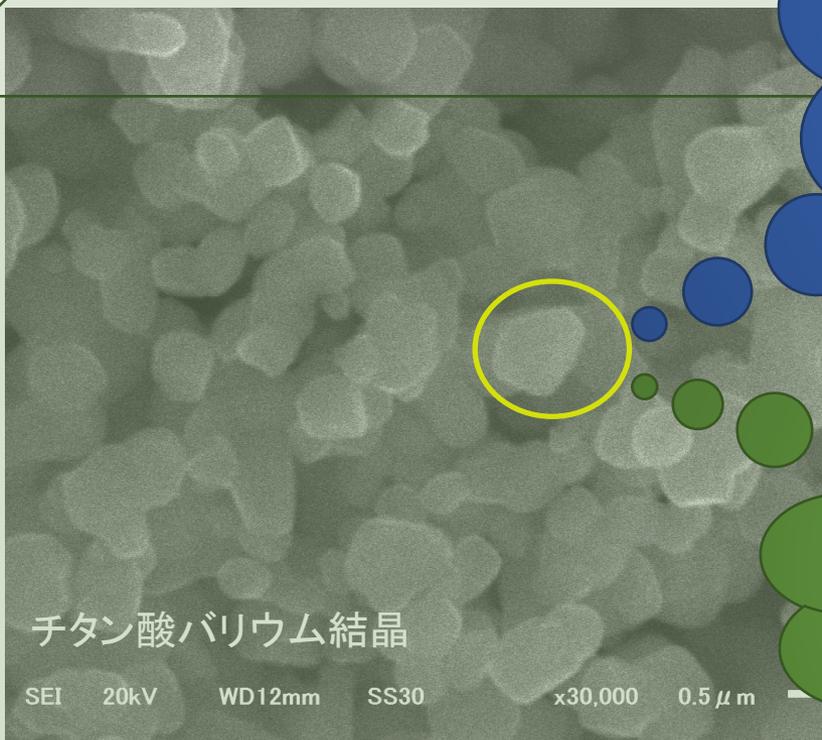
放射光科学研究センター・グループリーダー

大和田謙二

2023年6月20日

このような興味をお持ちではないですか？

走査型電子顕微鏡像 (SEM)



一粒の形状のみならず、

- ✓ 断面を見たい
 - ✓ 粒内の歪み分布を知りたい
 - ✓ 全体が単相だろうか？
 - ✓ 全体が結晶だろうか？
- など。

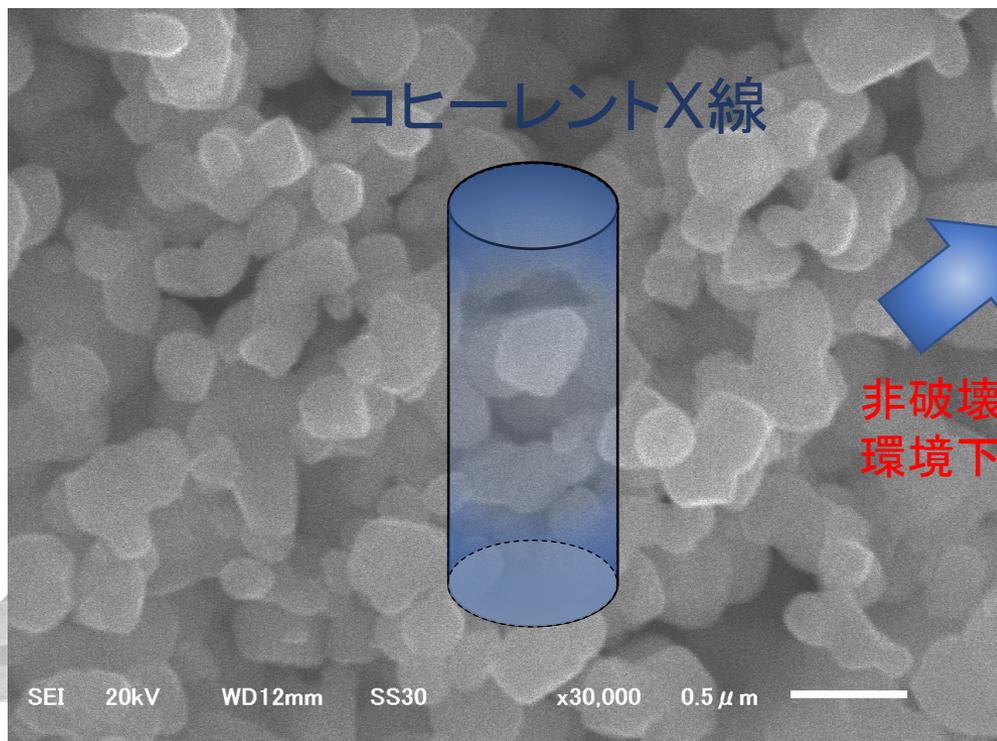
デバイスの中の一粒子を、

- ✓ 非破壊で知りたい
 - ✓ 環境を変えて見てみたい
- など。

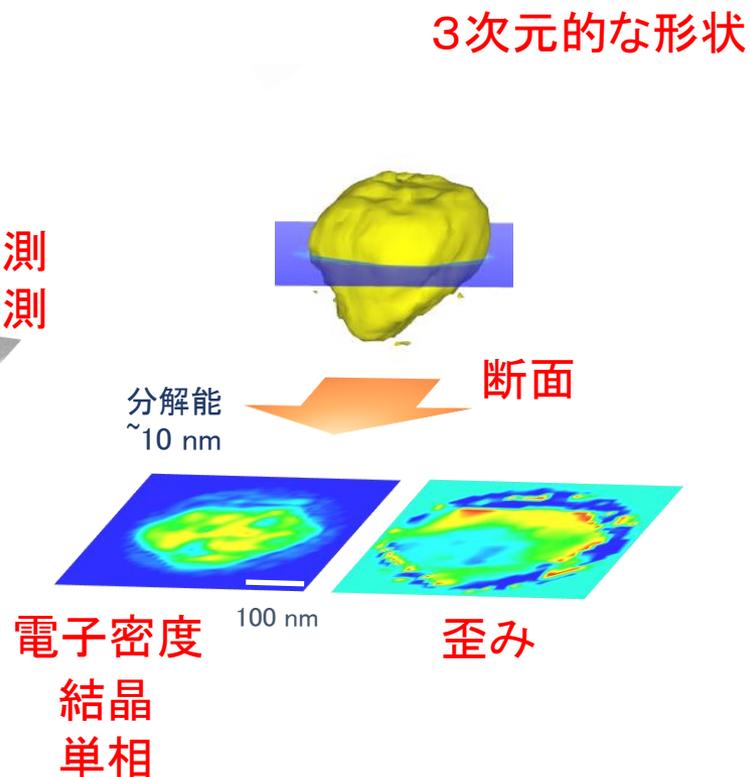
KO *et al.*, JJAP2019

QSTからの提案

ナノサイズの一粒に
スポットライトを当ててみませんか？



従来のX線構造分析を超えた
異次元の情報を提供します



目次

- 1.新技術の紹介～従来技術と比較しながら
 - ✓ ポイント1:性能比較
 - ✓ ポイント2:強みの紹介
- 2.技術開発の背景、ねらい
- 3.計測事例
- 4.想定ユースケース
- 5.課題
- 6.企業様への期待
- 7.まとめ

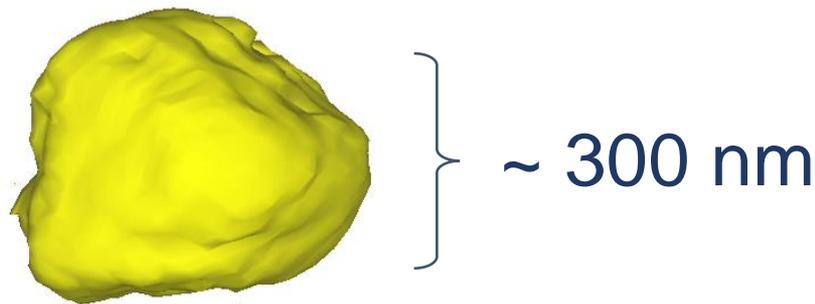
新技術の紹介

QSTがご提供するの
は
ナノ結晶を非破壊で3次元可視化できる計測技術です

計測可能粒子サイズは40 ~ 1000 nm、
分解能は約10 nm、
室温 ~ 1100°C (真空中) で計測可能です

QSTが**国内初**導入し2022年度に**共用化**※を達成しました

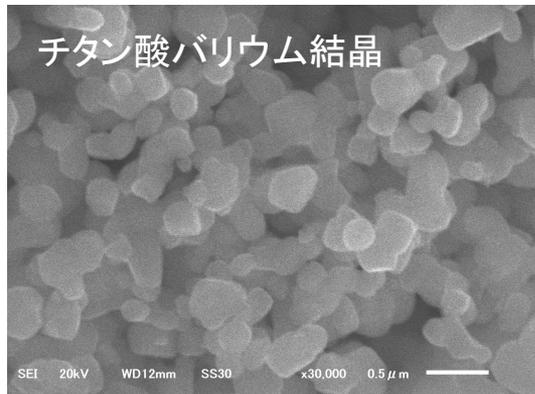
動画



※QSTは文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) 事業に参画しています

従来技術との比較

走査型電子顕微鏡 (SEM)

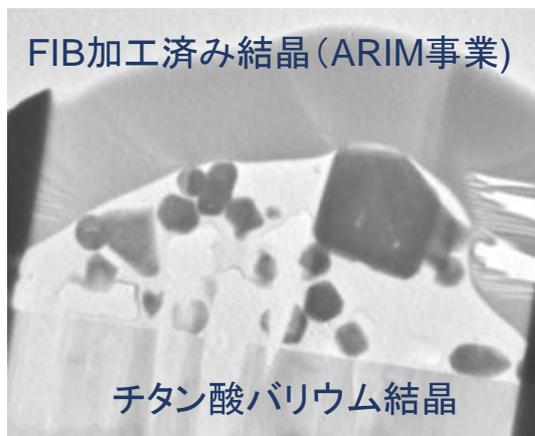


新技術は、、、

3次元イメージが取得できます
外形情報のみならず、

- 内部情報: 欠陥、歪み、ドメイン、相共存、結晶・非結晶等

透過型電子顕微鏡(TEM)



新技術は、、、

非破壊です

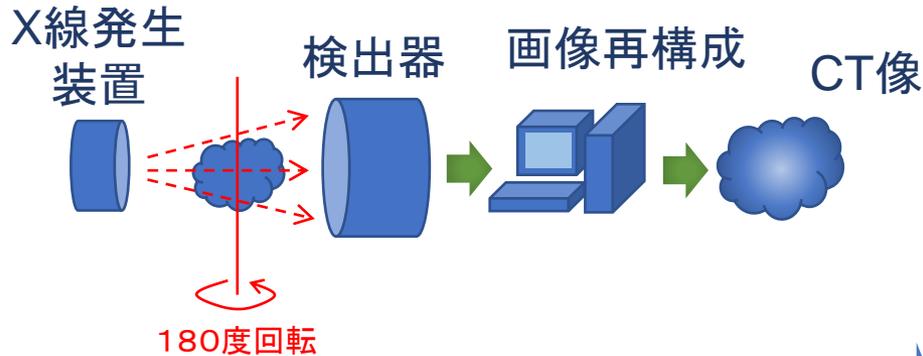
- 試料準備にも時間がかかりません
試料環境制御が容易です

- 温度
- ガス雰囲気
- 電場

その場計測、オペランド計測向きです

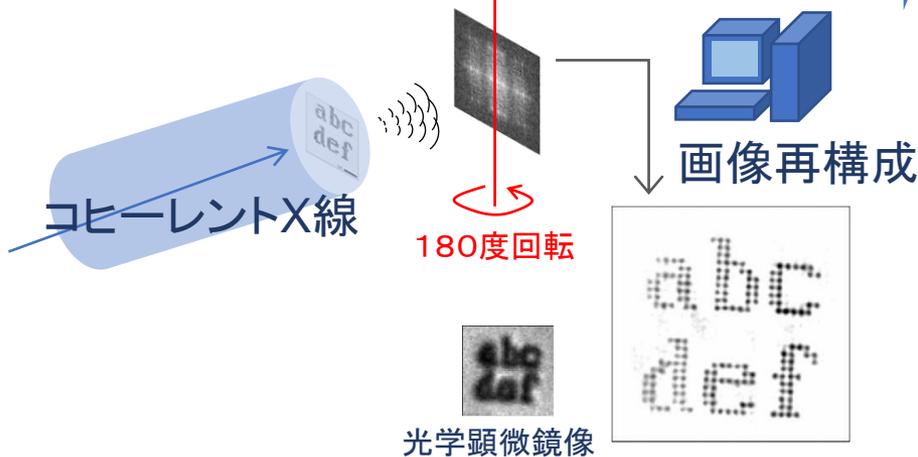
従来技術との比較

X線CT



コヒーレントX線回折イメージング

J. Miao, Nature **400**, 342 (1999).



新技術は、、、

歪みコントラストを与えます。

- ✓ 歪みを可視化
- ✓ 欠陥やドメインを可視化
- ✓ 2相共存を可視化

回転操作不要ですが、3次元情報を取得できます

- ✓ 1度程度の揺動でOK
- ✓ 測定窓が限定されるその場計測やオペランド計測に有利

「孤立」ナノ結晶が対象です

- ✓ ブラッグ反射で選別可能
- ✓ 多数粒子に埋もれていてもよい

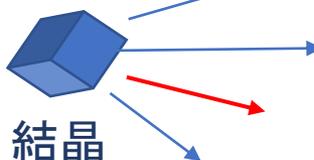
性能比較

	SEM	TEM	X線CT	CDI	<u>当手法</u>
原理	散乱	拡大投影	拡大投影	小角散乱 密度(電荷)コントラスト	ブラッグ回折 <u>位相(歪み)コントラスト</u>
ドメイン等	△ エッチング要	○	×	×	○
空間分解能	nm	< nm	<100 nm	< 10 nm	<10 nm
視野	zoom in/ zoom out	zoom in/ zoom out	zoom in/ zoom out	zoom in/ zoom out	一粒子を選択
3次元 情報取得	×	△ (180度回転)	△ (180度回転)	△ (180度回転)	○ (±1度程度回転)
試料透過 能力	× (表面)	△	○	○	○
材料深部の 計測	× 加工必要	△ 加工必要	○ 加工不要	○ 加工不要	○ 加工不要
試料との 相互作用	強い	強い	弱い	弱い	弱い
配備状況	各研究室	各機関	特定先端大型研究施設 BL20XU, BL47XU @SPring-8	特定先端大型研究施設 BL29XU@SPring-8	特定先端大型研究施設 BL22XU@SPring-8

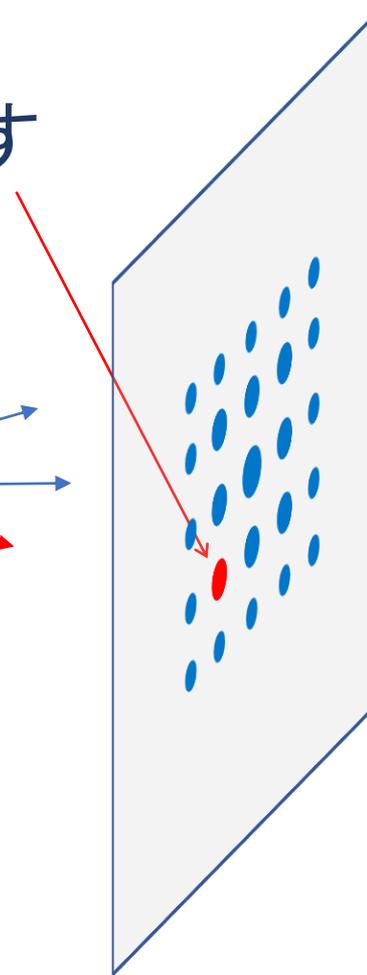
新技術の紹介

ひとつのブラッグ反射に注目します

X線



結晶



結晶にX線を照射すると
結晶の**原子の並び**に由来する
ブラッグ回折が起こります



原子の並びが**変調**(⇒**歪み等**)を受けると影響を受ける

計測の実際

180度回す必要なし

揺動 $\sim\pm 1$ 度

集光レンズ

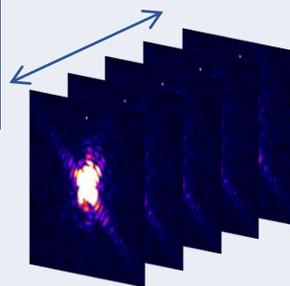


コヒーレントX線

基板に担持された
ナノ結晶

② コヒーレントX線
回折パターン取得

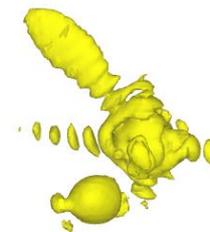
あるブラッグ反射に注目



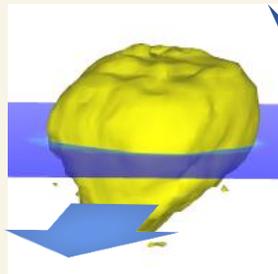
揺動しながら
50~200枚取得

10 ~ 60 min

3次元ボクセルデータ



分解能
 ~ 10 nm



③ 位相回復計算

① 試料の準備
コヒーレントX線照射

30 ~ 60 min

電子密度

100 nm

歪み

60 ~ min

放射光の必要性

~10 μm

~600 μm

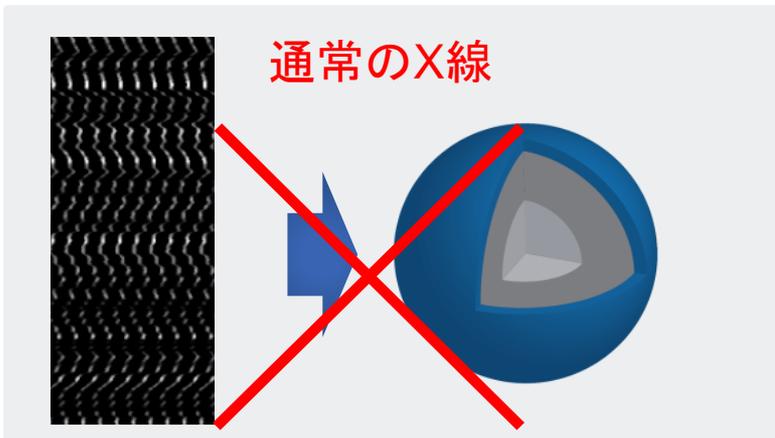
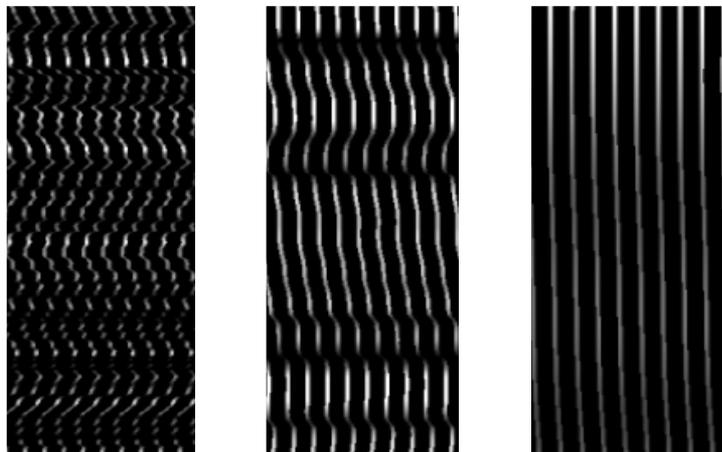
電子軌道断面



第三世代光源

コヒーレントX線

= マクロにそろったX線波面



新技術の紹介

Q:なぜ**計算**が必要なのか？

A:X線用の高N/Aレンズがありません

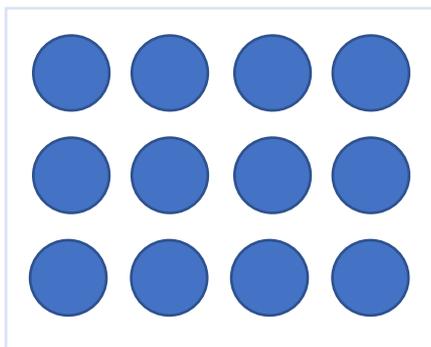
⇒ 計算が高N/Aレンズの代わりにし、高分解能を達成します

Q:なぜ**ブラッグ回折**を利用するのか？

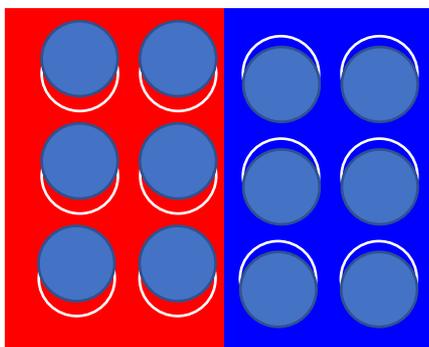
A:原子の並びに敏感です

⇒ 歪み、ドメイン、コアシェル構造、相分離などが見えます

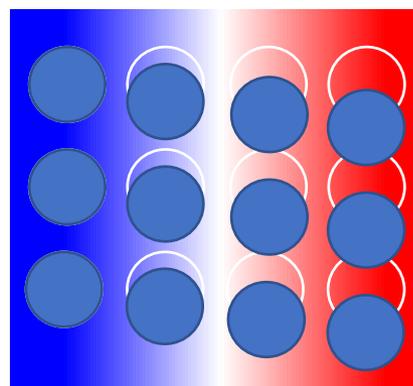
綺麗な結晶



欠陥の入った結晶



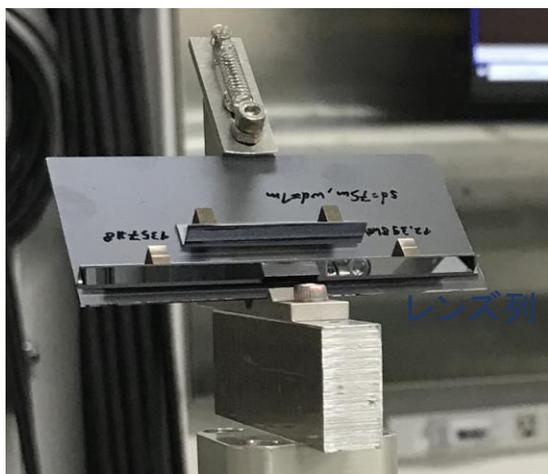
歪みの入った結晶



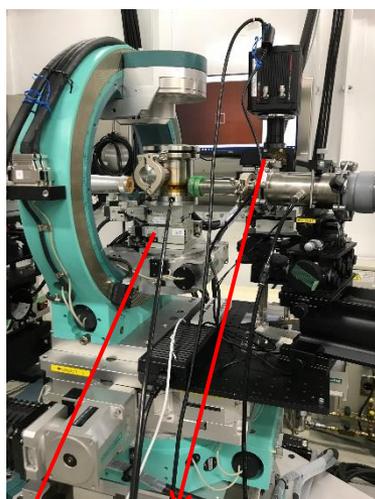
色分けして
可視化します

装置紹介

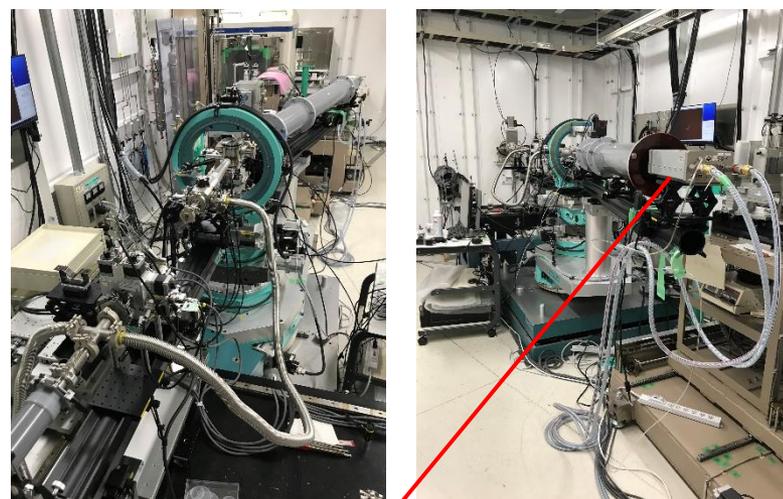
X線集光レンズ



試料周辺部



大型の回折計



BL22XU
実験ハッチ1

レンズ
-1 m

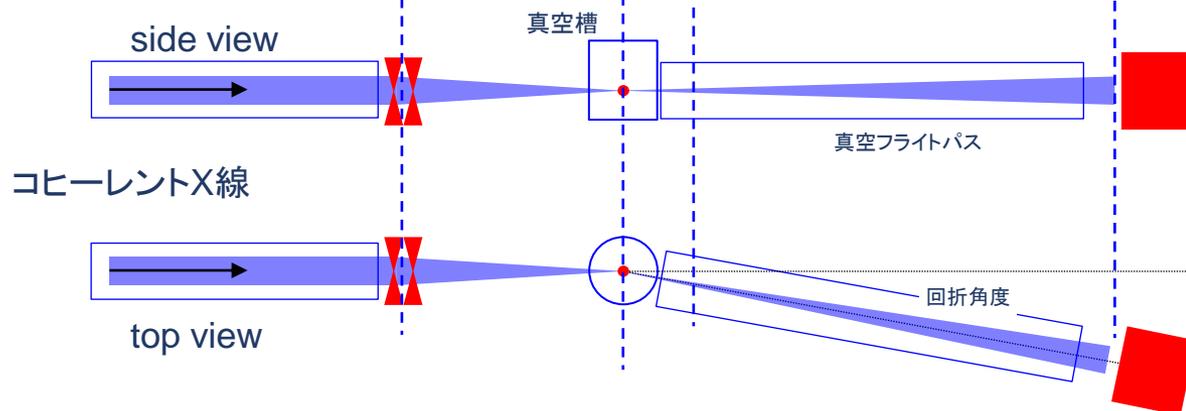
試料
0 m

透過像撮影用
X線カメラ

0.05 m

1.97 m

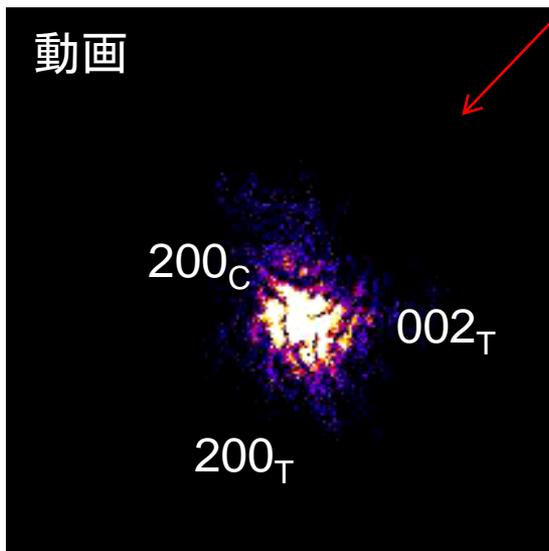
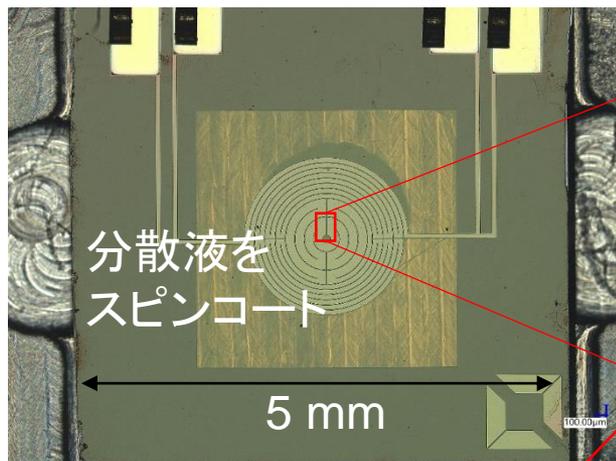
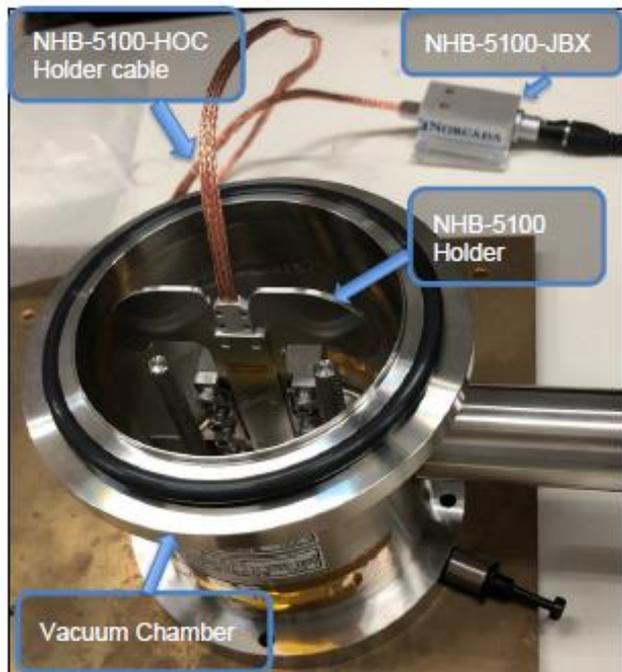
光子計数型2次元X線検出器
Eiger500K



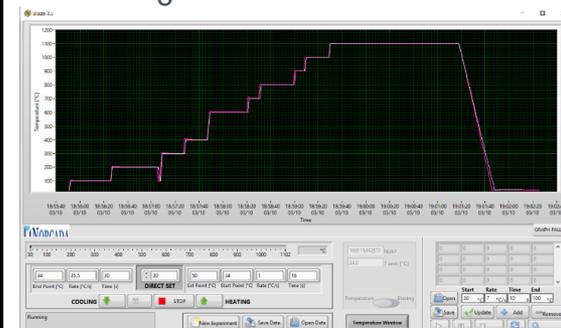
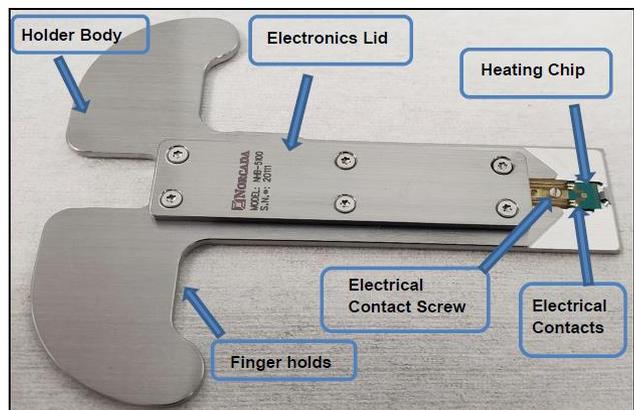
X線波長
0.155 nm (8 keV)

QST 試料環境制御技術の紹介

MEMSヒーティングシステム



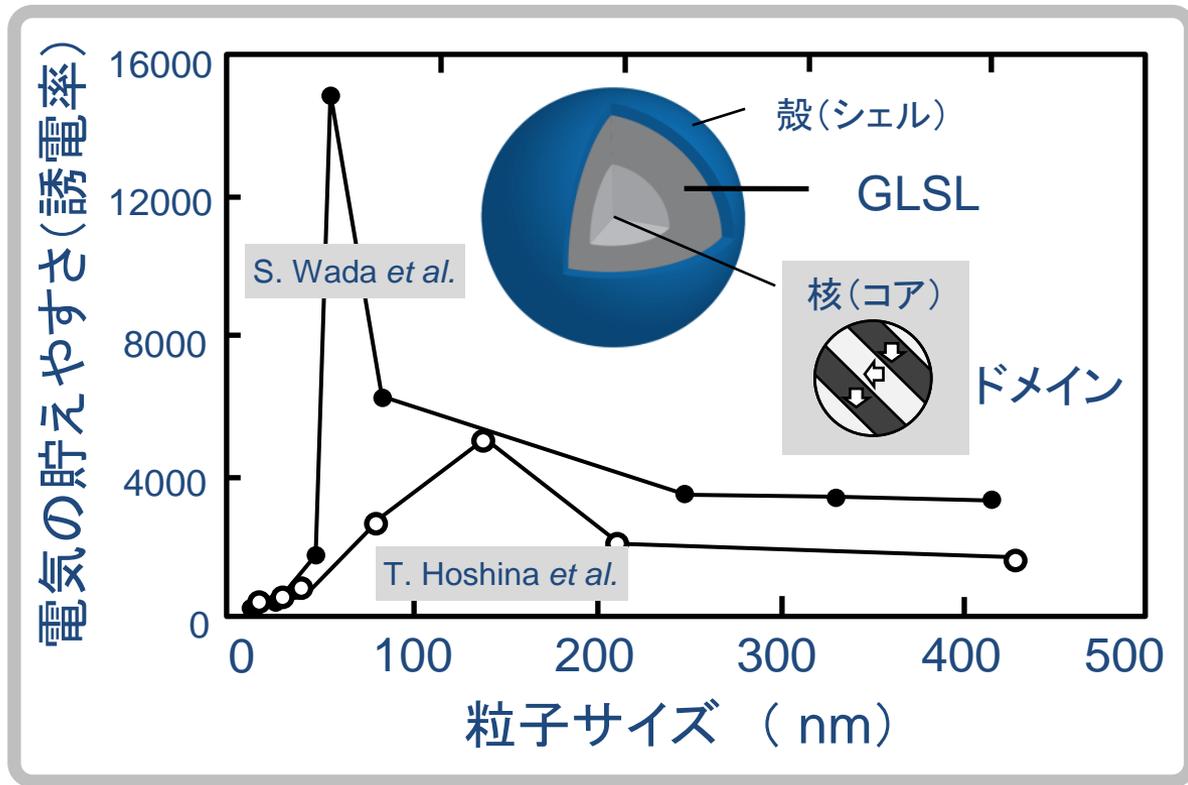
200nm
BaTiO₃
nanoparticles
 $T_c \sim 120^\circ\text{C}$



室温~1100°C の範囲を 1°Cで制御

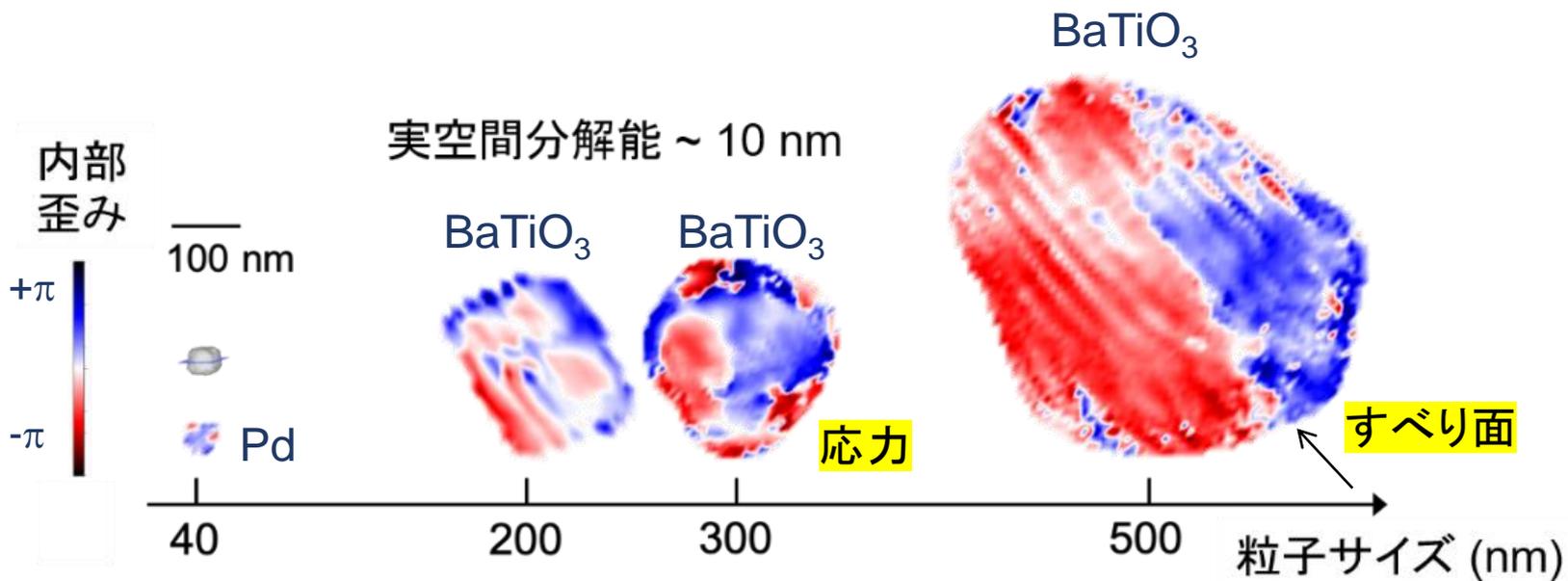
技術開発の背景と狙い

例：チタン酸バリウムなどのセラミクス試料に見られる**サイズ効果**



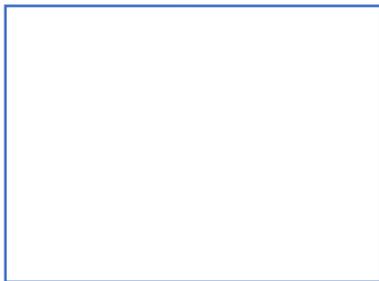
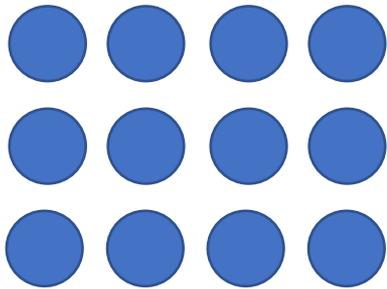
ナノ結晶においては、バルクとは一線を画する性質が現れます
 単位格子の原子配列(平均構造)を決めるだけではナノ結晶の性質を理解できず、
 ひと階層上の**メソスケール構造**の理解が必要です

計測事例1 ナノ結晶の観察

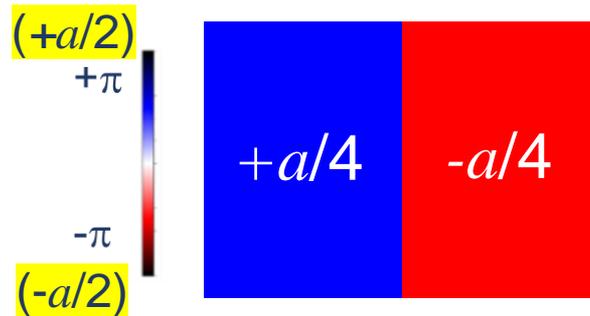
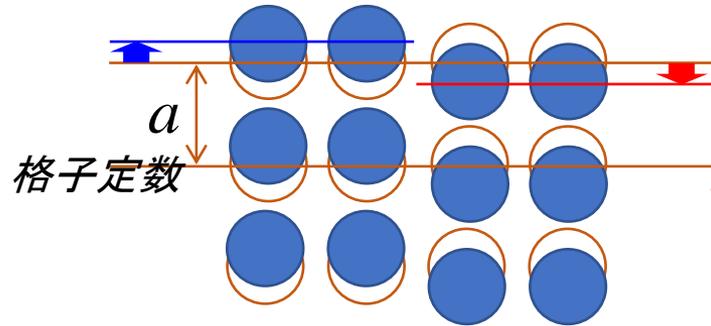


歪み（位相）の意味

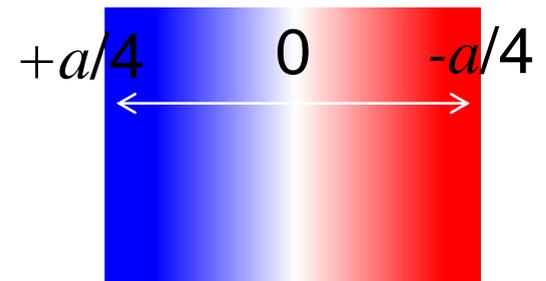
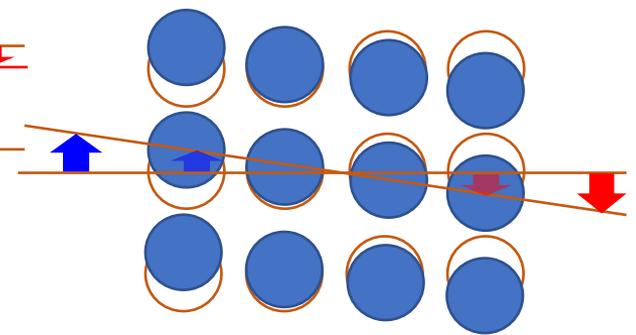
綺麗な結晶



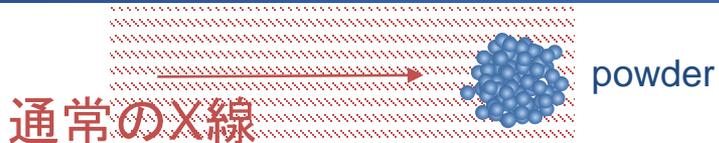
欠陥の入った結晶



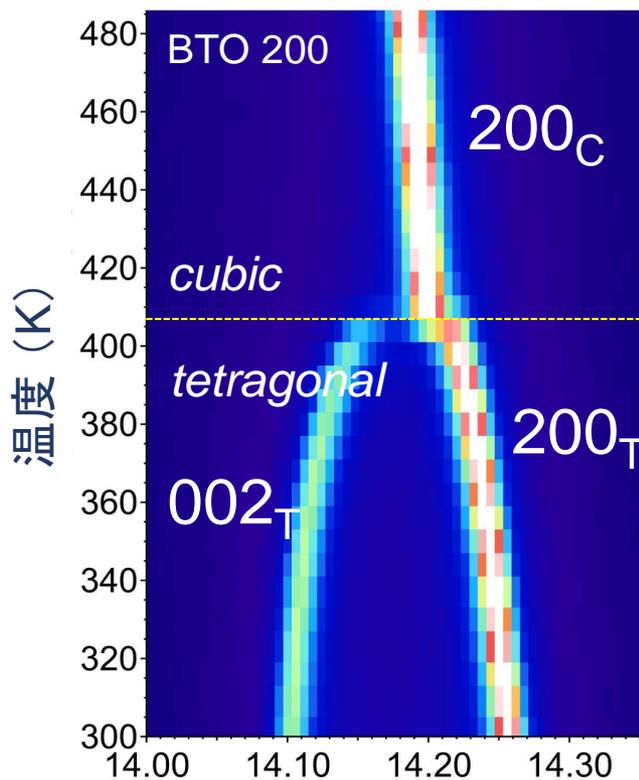
歪みの入った結晶



赤青の色は、一様格子に対する変位の絶対値に対応しています（循環色一周で観察格子面間隔の一つ分の変位）。従って、位置微分が歪みになります。

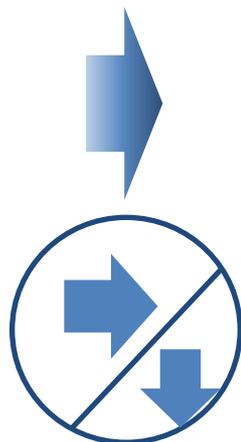


問い:ドメインはどこを起点に発生するか?
従来手法で得られない知見は?



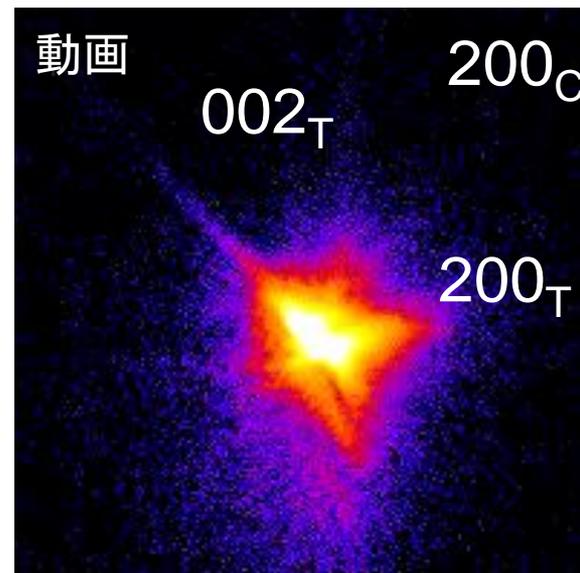
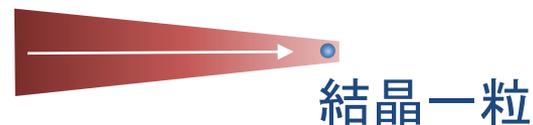
一粒抽出

T_c



ドメイン

コヒーレントX線

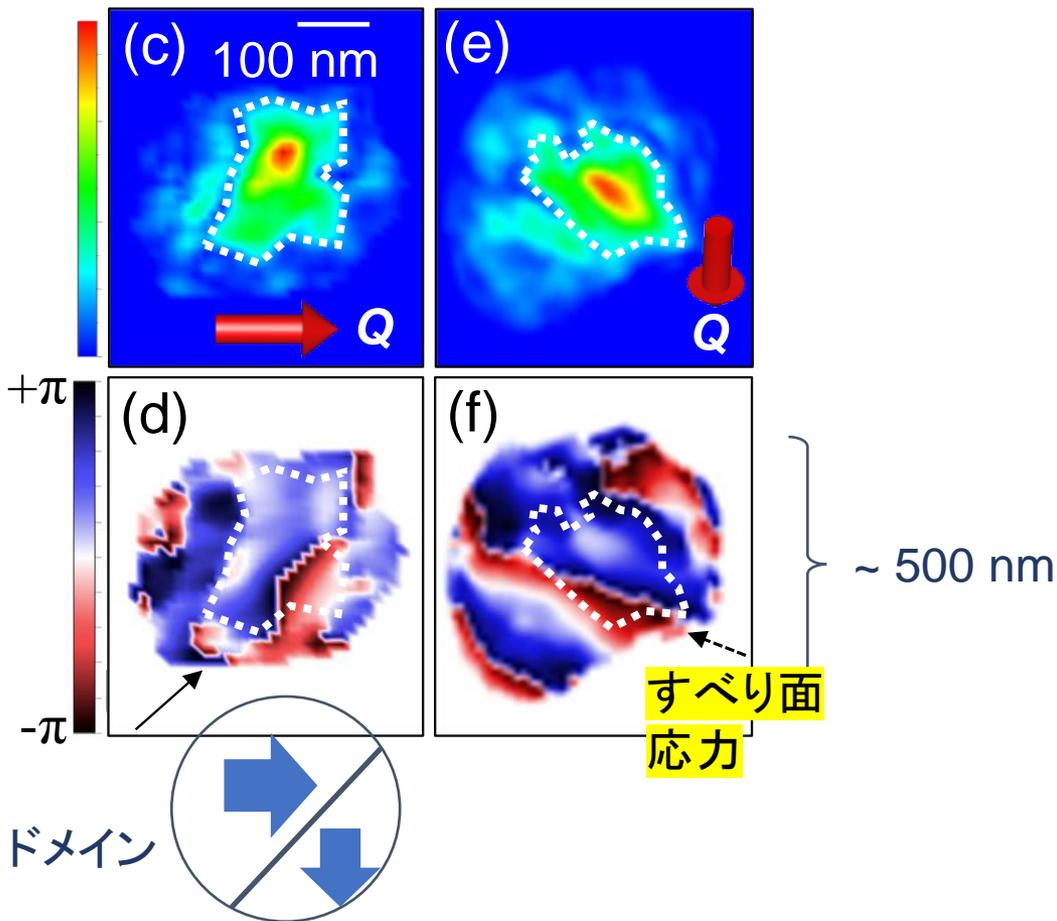
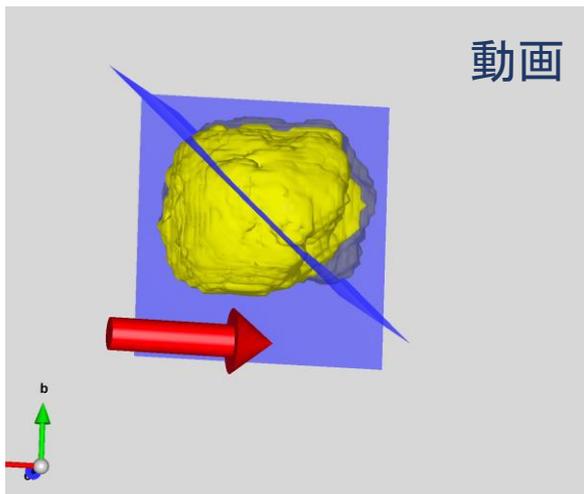


回折角度 2θ (度)

平均粒径 143 nm (@473 K)

計測事例2 ナノ結晶の相転移

250°Cにおける結晶の構造(内部の歪みの状況)



1. ナノ結晶の開発局面において、**性能向上**へ向けた知見を得たい
 - ✓ 結晶育成後の内部の歪みを評価したい
 - ✓ アニール前後で結晶内部の歪みを比較したい
2. ナノ結晶の利用局面において、**信頼性確保**へ向けた知見を得たい
 - ✓ 試験中(環境変化下)の結晶の歪みの様子を観察したい
 - ✓ 材料の性質がナノ結晶一粒の性質に起因するかどうかを見極めたい

企業様への期待

1. 興味がありご紹介した内容で十分
⇒ ご利用の検討をお願いいたします。
2. 興味はあるがご紹介内容では不十分
⇒ 共同研究・開発のご検討をお願いいたします
 - ✓ 課題解決に向けた技術の開発には確かな「試料」と資金が必要です
 - ✓ 外部資金への応募の際のご協力をお願いします。

3. 現場の皆様からのリアルな話(課題)をお伺いしたい
 - ✓ 継続的な対話と「検討」が必要です

1. 対応可能な粒子のサイズや種類を拡大
 - ✓ 40 nm以下への対応
 - ✓ 1000 nm以上の粒子サイズに対応
 - ✓ 解析手法の高度化⇒より歪んだ結晶
2. 実環境下計測の開拓
 - ✓ ガス&温度複合環境
 - ✓ 電場&温度複合環境
3. 高精細化による議論の精密化
 - ✓ ノイズ除去
4. 多数粒子の計測、高時間分解計測
 - ✓ 計測の効率化
 - ✓ 解析の効率化

ナノ結晶非破壊3次元イメージング技術を紹介

ナノ結晶に係る研究開発において有望な計測手段です。
非破壊で観察できます。

- ✓ 計測可能粒径 : 40 nm ~ 1000 nm
- ✓ 分解能 : 約10 nm
- ✓ 計測可能温度範囲 : 室温 ~ 1100度 (真空環境)

ナノ結晶の性質を説明する構造的な特徴、すなわち、歪みや欠陥、ドメイン等を可視化し、その温度変化を調べることができます。

電子顕微鏡 (SEM、TEM) 観察等と相補的です。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : X線回折測定法およびX線回折測定装置
- 出願番号 : 特願2022-125870
- 出願人 : 量子科学技術研究開発機構
- 発明者 : 大和田謙二、町田晃彦、押目典宏、菅原健人、綿貫徹

お問い合わせ先

量子科学技術研究開発機構
イノベーションセンターまでお願いします

TEL : 043-206-3027

FAX : 043-206-4061

e-mail : chizai@qst.go.jp

ご清聴ありがとうございました

