

X線励起原子分解能ホログラフィーからの提言

Foundation of X-ray Induced Atomic Resolution Holography

X線励起原子分解能ホログラフィー研究会

X-ray Induced Atomic Resolution Holography Research Group

林 好一, 東北大学

松下智裕, 高輝度光科学研究センター

Koichi Hayashi, Tohoku University

Tomohiro Matsushita, JASRI

X線励起原子分解能ホログラフィーとは、軟X線あるいは硬X線を照射することにより（物質中に）作られるソースから発生する光電子あるいは蛍光X線の散乱干渉を観察する、比較的、新しい構造解析手段である。この技術は、「特定元素のまわりの数原子先の原子配列を三次元的に可視化したイメージとして観測する」ことを大きな特徴とする。これまで軟X線光電子ホログラフィーにおいても、硬X線蛍光X線ホログラフィーにおいても、近年、日本は世界でこの分野をリードし、様々な成果を上げてきた。しかし、それのみではなく、原子ゆらぎの定量化や、表面磁気構造の決定など、従来手法では求めることができなかった物理情報をも提供できる手段として常に進化し続けている。

また、長周期の平均的な原子配列を観測するX線、電子線回折や、最近接あるいは第2近接原子について大きな力を発揮するXAFSとは異なり、表面構造や、多くの元素を含んだ複雑物質におけるクラスター、薄膜などの低次元性の構造解析に対して極めて有力である。そのような観点から、機能性材料の研究者が最も知りたい内容に合致している点も多く、第三の構造測定手段として、X線励起原子分解能ホログラフィーは大きな期待が寄せられている。加えて、基礎的な観点からも、局所の中距離構造という新たな内容のサイエンスを展開できる魅力的な学問分野である。光電子ホログラフィーと蛍光X線ホログラフィーの有志の連合体である原子分解能X線励起ホログラフィー研究会は、2008年に発足したばかりの若い研究会である。今後、我々は、本研究会を軸足として、「第三の構造測定手段」、「局所の中距離構造サイエンス」というキーワードを念頭におき、今後のSPring-8の新しい利用法を開拓し、世界に発信していく。

蛍光X線ホログラフィー

X線励起原子分解能ホログラフィーは、高輝度かつ波長可変な放射光を利用することにより、近年その精度は格段に向上し、また、今後も大きく飛躍する可能性を秘めている。その、一方で十分に達成できなかった課題もあった。蛍光X線ホログラフィーのSPring-8での実験は、30keV程度の高エネルギーX線が利用可能であり、広い波数空間でホログラムを記録し再生原子像の空間分解能を向上できるという大きなメリットがある。この特徴を十分活用すれば、ドーパント周辺、混晶などの詳細な局所

格子歪みの解析に対する可能性を拓くことができる。さらに、そのみでなく、重い元素も励起できるため測定対象の選択肢が大きく広がる。しかしながら、現状でも、20keV以上の高エネルギーX線ホログラフィー実験における、最適な検出器などの選定や、測定時における最適パラメータの研究に対して、多くの課題が残っている。このような地味な基礎研究に対する施設での遂行に対しては、これまでは十分な理解が得られていなかったと思われる。しかしながら、数々のブレイクスルーは多くの基礎研究の上に成り立っているものであり、この点を理解してもらうように努力し、実験する機会を多く得たいと考えている。

測定装置に関しても世界をリードしていく必要がある。たとえば、現在、数mmサイズ以上の単結晶しか測定できない装置仕様が応用範囲を狭めているが、フォーカシングミラーや屈折レンズなどを積極的に活用し、入射X線を集光することにより数10 μm サイズの微小試料に対しても測定が行えるようにできる。また、磁気相転移などの大きな結晶構造の変化を伴わない微細な原子状態の変化を追うのに蛍光X線ホログラフィーは有望であることが明らかになりつつある。このような相転移の詳細を追及しようとした場合、クライオをベースとした数10Kまで試料温度を下げられるシステムの開発が不可欠となる。以上のような機能を備えたシステムの構築のため、新たな設計思想に基づく新規装置開発が必要であり、外部資金獲得とともに実現させたい。

軟X線電子ホログラフィー

次に、軟X線電子ホログラフィーは、固体分光研究会とともに、ユニークな研究方法を、これまで発展させてきた。「光電子ホログラム、オージェ電子ホログラムからの原子配列の再構成法」、「リアルタイム電子ホログラフィー」、「原子層分解回折分光」などである。これらの測定法は、不純物や表面の局所構造と電子構造を同時に同定できるため、ナノテクノロジーを発展させるうえで、重要になってくると考えている。現在は、測定法と再構成理論の信頼度や、得られる情報自体の研究など、基礎的な分野が中心的に行われているが、信頼度が向上し手法として確立してくれば、最先端材料の物性評価に基づく情報から新たな機能材料創製に対する知見が得られると思われる。さらに、現在の研究の延長線上には、さまざまな新しい測定法を発展させる余地がある。たとえば、「時間分解光電子回折測定」として、二次元表示型分析器と高周波パルスレーザーと蓄積リングのバンチを同期させれば、psオーダーで表面原子構造相転移を観察することが可能となる。他にも、小さく絞った放射光と二次元表示型分析器を用いれば、「マイクロ構造物中のナノ構造測定」が可能になり、実際のデバイスの動作状態と原子構造を絡めた測定ができるようになる。他にも「硬X線領域の電子ホログラフィー」は、高輝度光源でのみ可能であるため、この研究を進めれば、また新たな利用方法が開拓できると考える。さらには、「蛍光X線ホログラフィーと電子ホログラフィーの同時測定」やコインシデンス測定等も考えられる。これらの新たな測定法を用いれば、今まで測定ができなかった、表面からバルクまでの原子構造、電子構造の動的な測定が可能になり、磁気デバイスや半導体などのナノデバ

イスの発展に大きく寄与できるようになる。

本研究会の、今後十年先を見据えた目標として、X線自由電子レーザーの利用がある。X線自由電子レーザーは究極の輝度を有するため、これまでも強力なX線を必要としてきた蛍光X線ホログラフィーに対してさえも、psオーダーのホログラムの時分割測定が現実味を帯びてくる。この場合、多くのエネルギーでホログラムを記録する多重エネルギー法は利用しにくくなるが、我々は、**SPEA-MEM (scattering pattern extraction algorithm - maximum entropy method)**という強力な原子像再生アルゴリズムを既に開発しており、十分、単一エネルギーホログラムに対しても対応可能である。また、X線自由電子レーザーの輝度だけでなく、その干渉性もX線励起原子分解能ホログラフィーに導入するアイデアも、今後の十年間に蓄えていく必要がある。

X線励起原子分解能ホログラフィーには手つかずの研究テーマが膨大に残っており、新しい測定方法を提言しつつ、世界をリードする研究環境を整えていく必要がある。そのためには、スタッフの充実や、独自ビームラインの提案、XFELの利用推進も視野に入れていく必要がある。