

原子配列を記録できる 新しいホログラフィー技術

東北大学金属材料研究所 林 好一

研究協力者

宍戸 統悦、大山研司、折茂慎一(東北大学)

細川 伸也(熊本大学)、八方 直久(広島市立大学)

松下智裕、鈴木 基寛(JASRI)

上坂彰朗(堀場製作所)

川崎 雅司、福村 知昭(東京大学)

Wen Hu(豊田工大)、大和田謙二(JAEA)

佐々木聡(東工大)

原子分解能ホログラフィー研究会 (<https://sites.google.com/site/atomicholography/>)

“原子分解能” と入力すれば、二番目にヒット



ナビゲーション

TOP

▼ 原子分解能ホログラフィー入門

- ホログラフィー応用事例
- 蛍光X線ホログラフィー
- 光電子ホログラフィー
- 光電子ホログラフィーの測定法
- 光電子ホログラフィーのシミュレーション
- 原子配列の再構成

▼ 研究会議事録

- 第1回議事録
- 第2回議事録
- 第3回議事録
- 第4回議事録
- 第5回議事録
- 第6回議事録
- 第7回議事録
- 第8回議事録
- 第9回議事録

研究会資料

▼ 解析ツール

- TmCoCa
- TMSP
- SPFA-MFM



原子分解能ホログラフィー研究会

最新情報

(13/05/16)

物性研 シリーズセミナー 極限コヒーレント科学 19回目
「X線・中性子線・電子線を用いる原子分解能ホログラフィー」

日時: 2013年6月3日(月) 10:30~

場所: 物性研究所本館6階 大講義室(A632) TV会議 播磨: 理研物理科
講師: 東北大学金属材料研究所 林 好一
が開かれます。X線・中性子線の原子分解能ホログラフィーの原理、装置

(13/04/09)

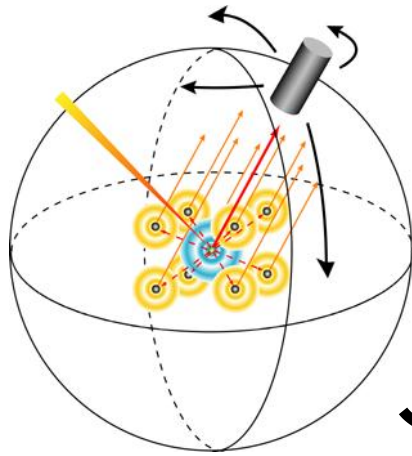
日本物理学会誌 2013年4月号(vol.68)の実験技術に記事が掲載された
実験技術「原子分解能ホログラフィー」林 好一

原子分解能ホログラフィーの全体的な俯瞰ができる総説です。歴史の解説
、「逆」光電子ホログラフィーの紹介、その測定原理や今後の新展開ま



2008年11月1日発足

原子分解能ホログラフィー



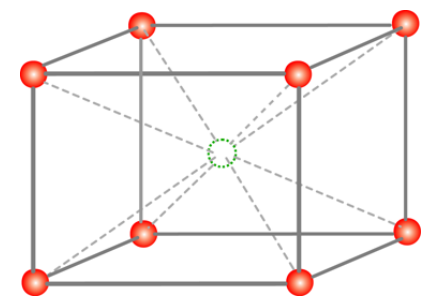
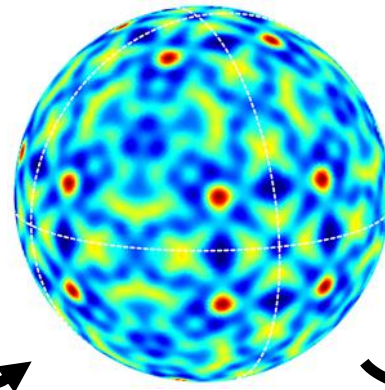
(蛍光X線などの)二次放射線の強度測定

データ処理

ホログラム

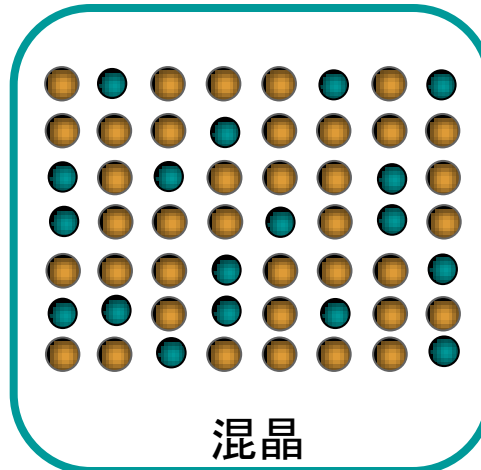
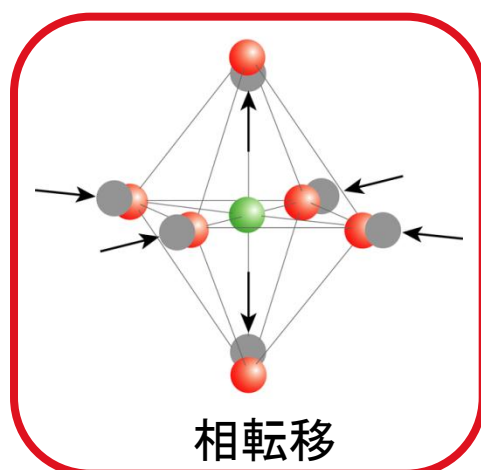
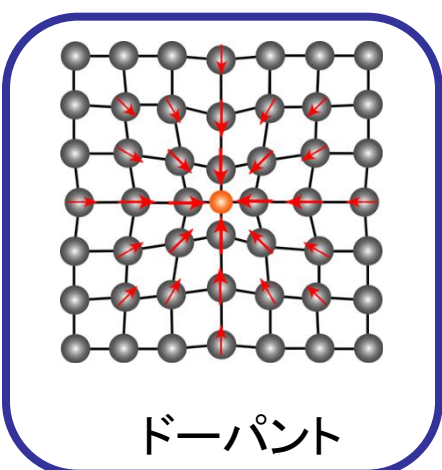
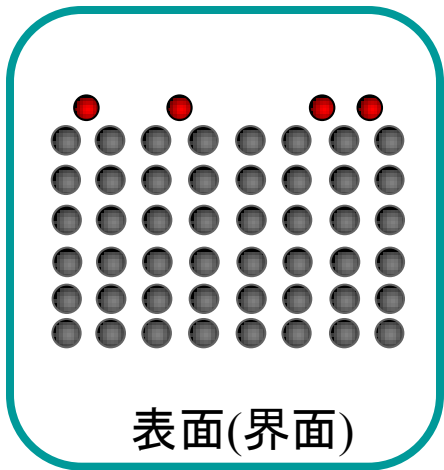
フーリエ変換

原子像



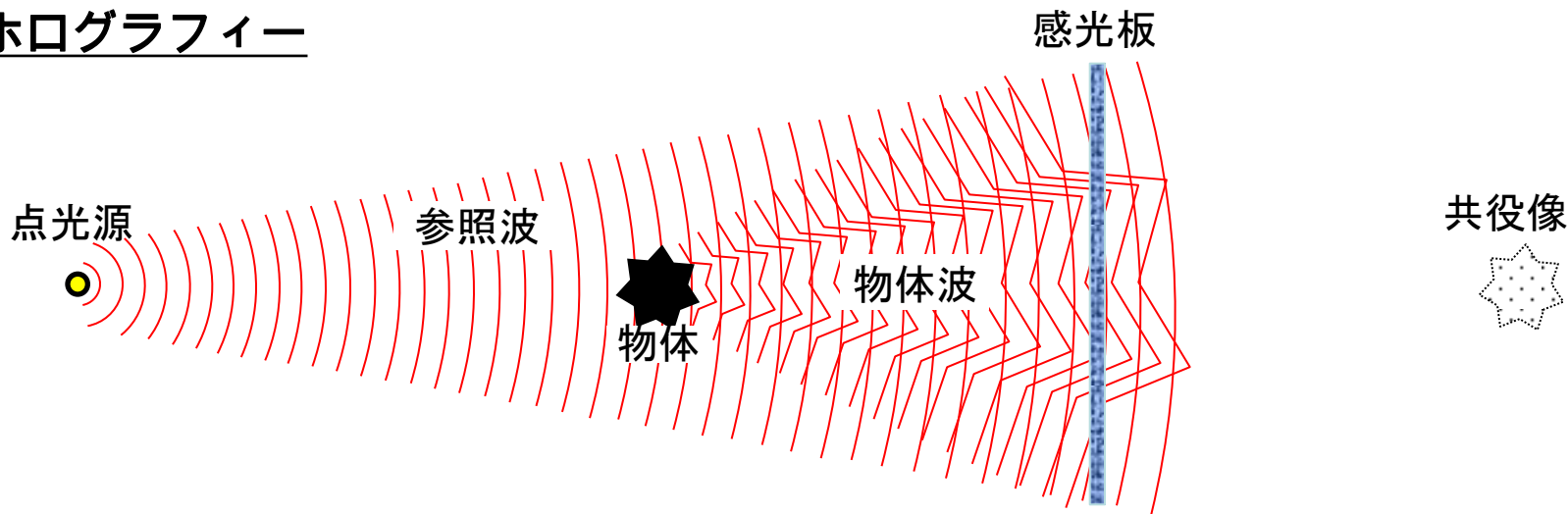
特徴: 特定元素周辺の三次元原子像が直径数nmにわたって再生することができる。

応用

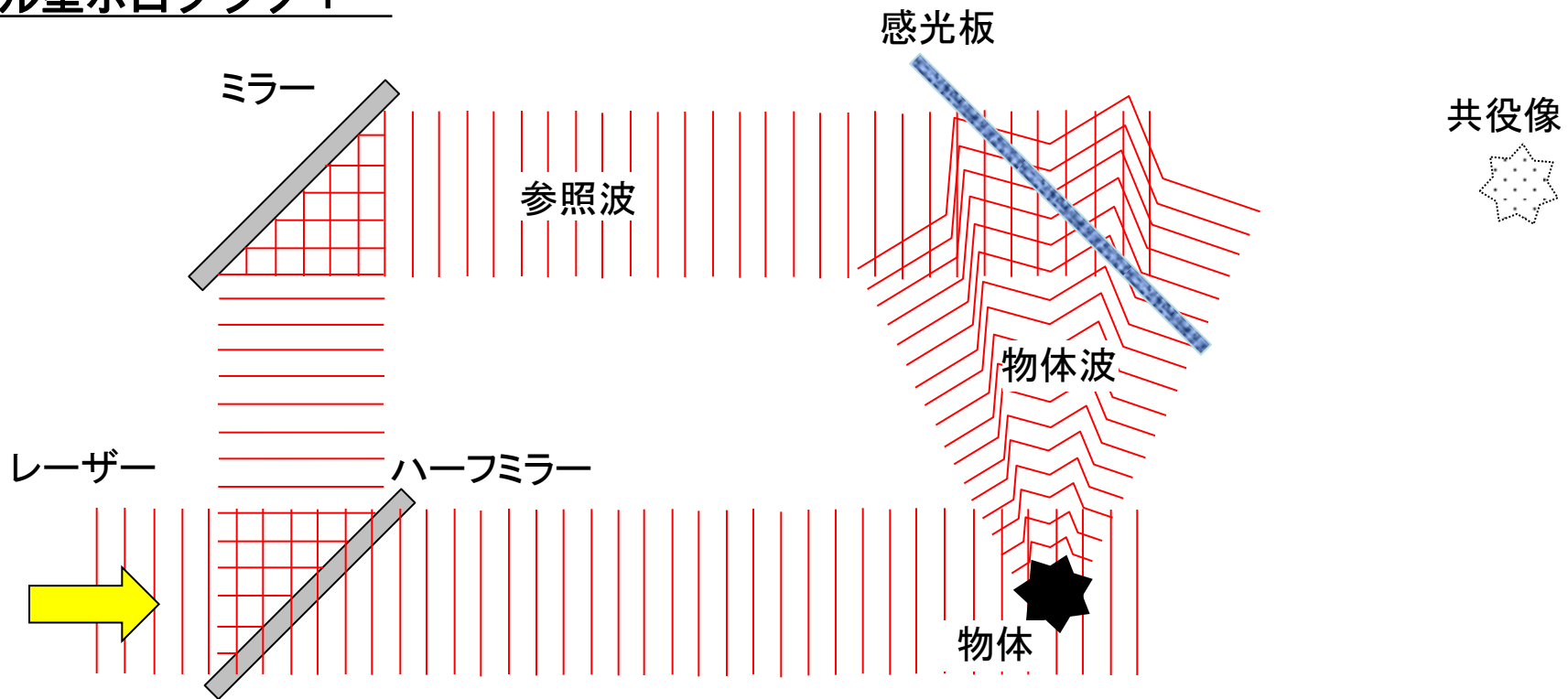


原理

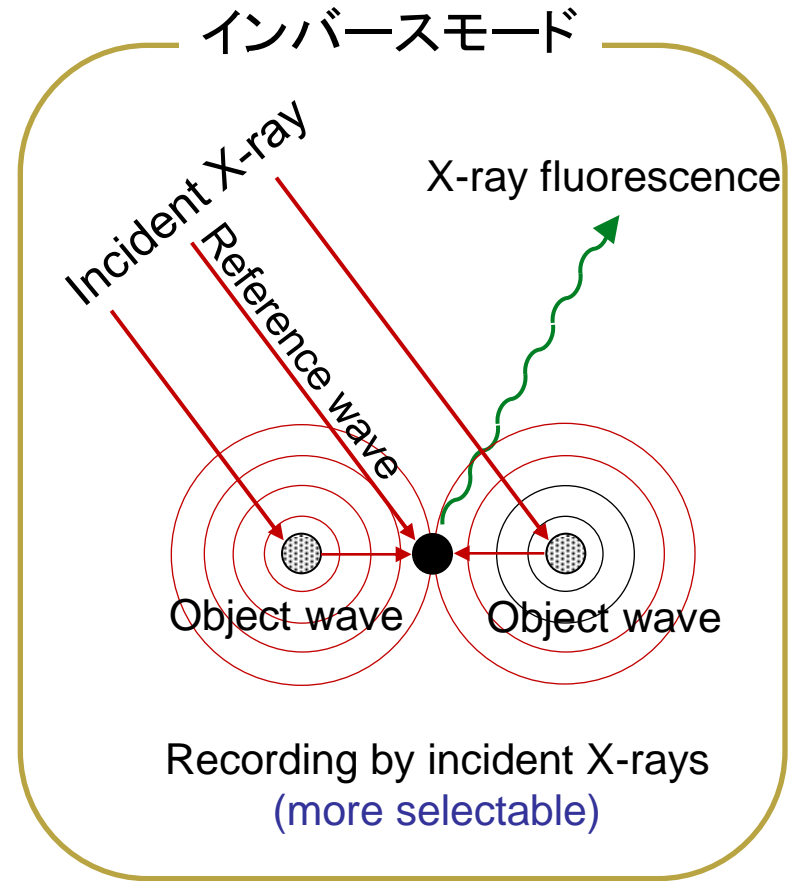
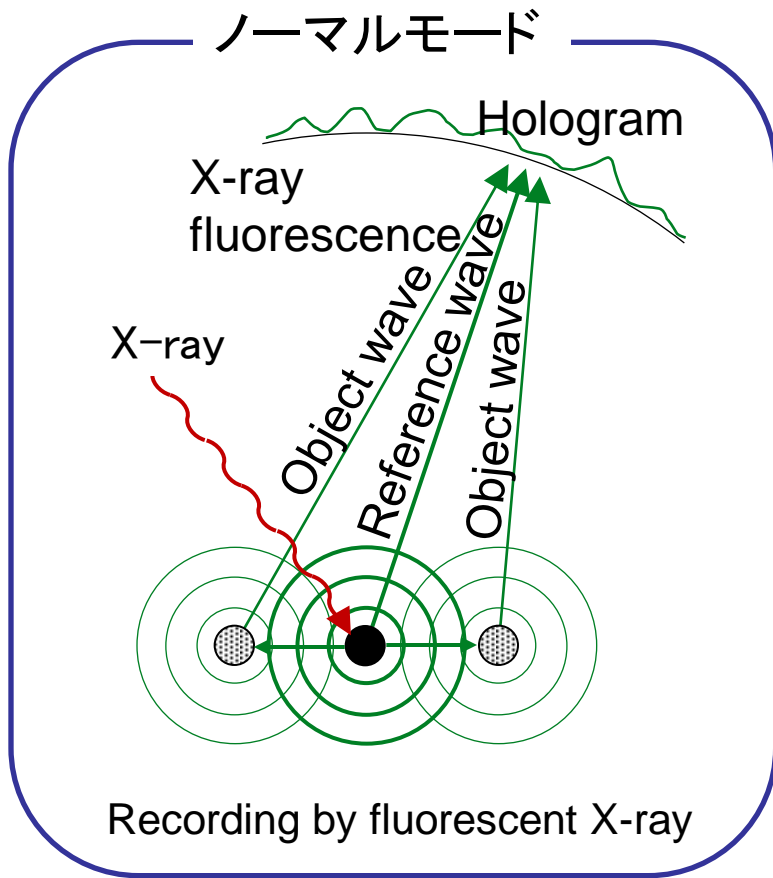
インラインホログラフィー



フレネル型ホログラフィー



理論(蛍光X線ホログラフィーの例)



Intensity of X-ray fluorescence

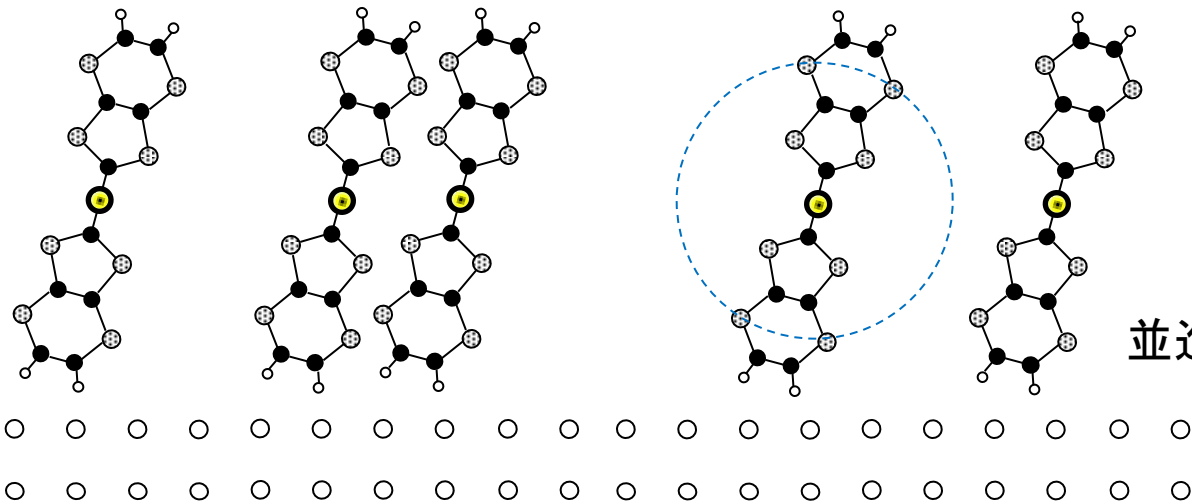
$$I(k) = \frac{I_0}{R^2} \left[1 + 2\text{Re}(\sum_j a_j) + \left| \sum_j a_j \right|^2 \right]$$

Background

Holographic oscillation

X線・中性子線: ~0.001、電子: ~0.1

試料に要求
される条件



ノーマルモード

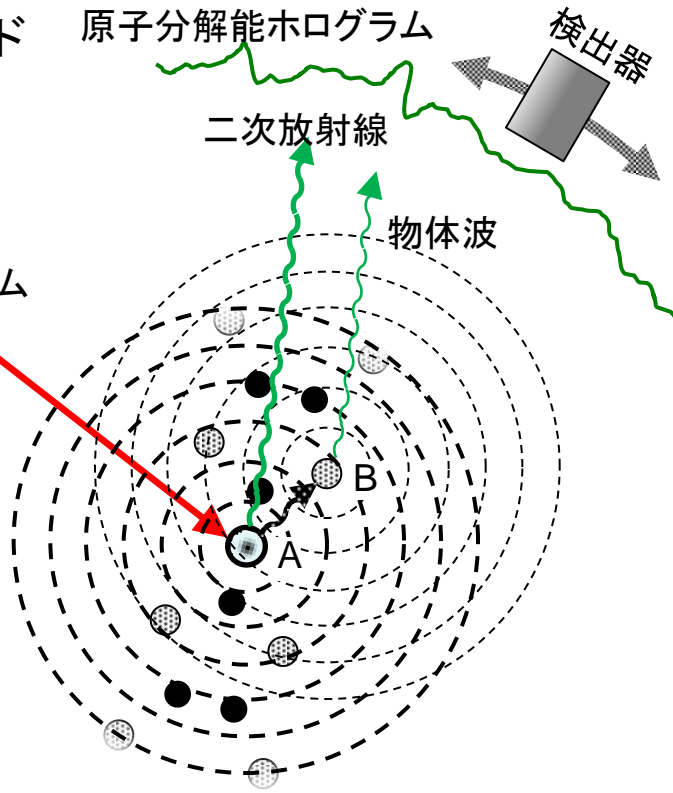
原子分解能ホログラム

検出器

二次放射線

物体波

励起ビーム



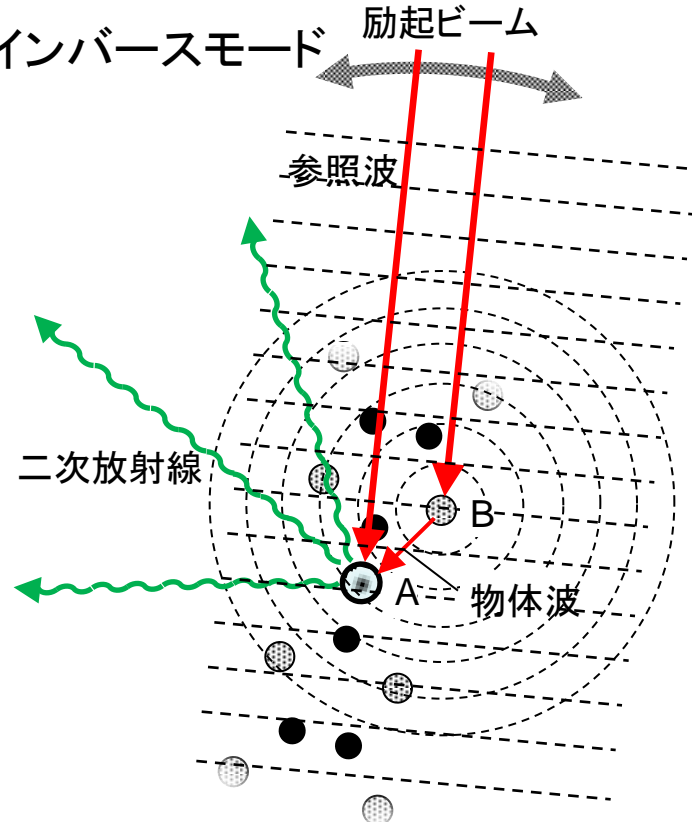
インバースモード

励起ビーム

参照波

二次放射線

物体波



歷史

原子分解能ホログラフィーの種類

ノーマルモード

励起ビーム\二次放射線	X線(γ線)	電子線	中性子線
X線(γ線)	蛍光X線 (蛍光X線ホログラフィー)	光電子、オージエ電子 (光電子・オージエ電子ホログラフィー)	—
電子線	—	—	—
中性子線	—	—	非干渉性散乱 (中性子線ホログラフィー)

インバースモード(波長を無限に選択できる)

励起ビーム\二次放射線	X線(γ線)	電子線	中性子線
X線(γ線)	蛍光X線、γ線 (逆蛍光X線ホログラフィー、 γ線ホログラフィー)	—	—
電子線	蛍光(特性)X線 (逆光電子ホログラフィー)	—	—
中性子線	γ線 (逆中性子線ホログラフィー)	—	—

原子分解能ホログラフィーの歴史

年	できごと
1948	Gaborが電子線を用いて、世界で最初のホログラフィーのデモンストレーションを行う。
1965	LeithとUptnieksが、レーザーをホログラフィーに導入した。
1986	Szökeが、光電子、蛍光X線を用いたときに原子の像を記録できるホログラムが測定可能であることを提案する。
1990	Harpらが光電子ホログラフィーの実験に成功した。
1996	大門らが、光電子ホログラフィーの研究を開始した。
1996	TegzeとFaigelが蛍光X線ホログラフィーの実験に成功した。
1998	林らが、蛍光X線ホログラフィーの研究を開始した。
2001	Surらが中性子線ホログラフィーの実験に成功した。
2008	日本で、「原子分解能ホログラフィー研究会」を設立した。
2011	林らが、「逆光電子ホログラフィー」の実験に成功した。

D. Gabor, Nature 161, 777(1948).

A NEW MICROSCOPIC PRINCIPLE

By DR. D. GABOR

Research Laboratory, British Thomson-Houston Co., Ltd.,
Rugby

IT is known that the spherical aberration of electron lenses sets a limit to the resolving power of electron microscopes at about 5 Å. Suggestions for the correction of objectives have been made; but these are difficult in themselves, and the prospects of improvement are further aggravated by the fact that the resolution limit is proportional to the fourth root of the spherical aberration. Thus an improvement of the resolution by one decimal would require a correction of the objective to four decimals, a practically hopeless task.

The new microscopic principle described below offers a way around this difficulty, as it allows one to dispense altogether with electron objectives. Micrographs are obtained in a two-step process, by electronic analysis, followed by optical synthesis, as in Sir Lawrence Bragg's 'X-ray microscope'. But

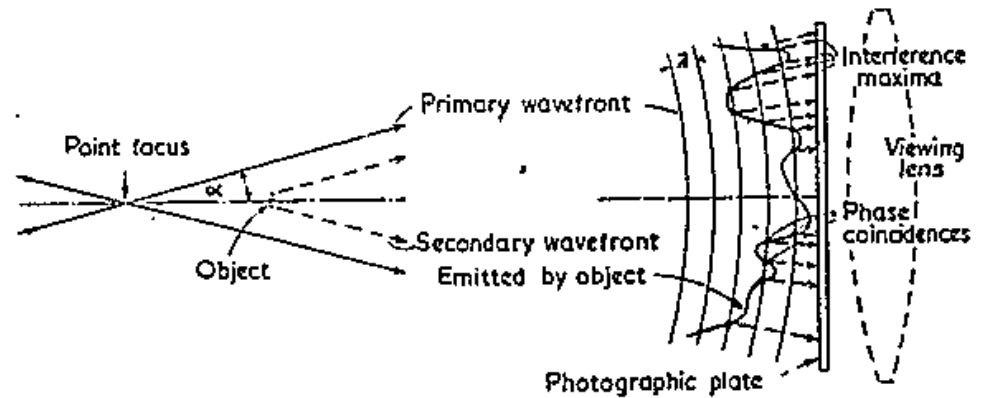


Fig. 1. INTERFERENCE BETWEEN HOMOCENTRIC ILLUMINATING WAVE AND THE SECONDARY WAVE EMITTED BY A SMALL OBJECT

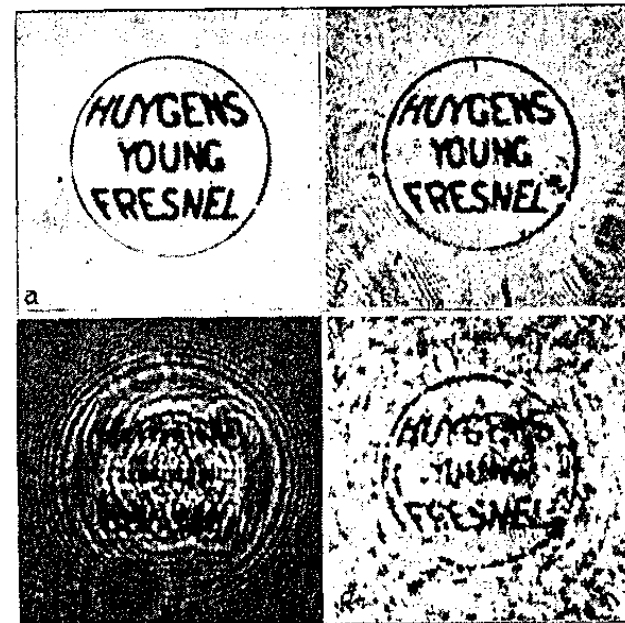


Fig. 2. (a) ORIGINAL MICROGRAPH, 1.4 MM. DIAMETER. (b) MICROGRAPH, DIRECTLY PHOTOGRAPHED THROUGH THE SAME OPTICAL SYSTEM WHICH IS USED FOR THE RECONSTRUCTION (d). AP. 0.04. (c) INTERFERENCE DIAGRAM, OBTAINED BY PROJECTING THE MICROGRAPH ON A PHOTOGRAPHIC PLATE WITH A BEAM DIVERGING FROM A POINT FOCUS. THE LETTERS HAVE BECOME ILLEGIBLE BY DIFFRACTION. (d) RECONSTRUCTION OF THE ORIGINAL BY OPTICAL SYNTHESIS FROM THE DIAGRAM AT THE LEFT. TO BE COMPARED WITH (b). THE LETTERS HAVE AGAIN BECOME LEGIBLE

X-RAY AND ELECTRON HOLOGRAPHY USING A LOCAL REFERENCE BEAM

Abraham Szöke(a)
High Energy Physics Laboratory
Stanford University
Stanford, California 94305

ABSTRACT

Three dimensional image of the close vicinity of an atom can be obtained using characteristic x-rays, photoelectrons or Auger electrons emitted by it. These methods (some new, some old) are shown to be a natural extension of holographic microscopy. An algorithm is proposed for the reconstruction of the image by computer.

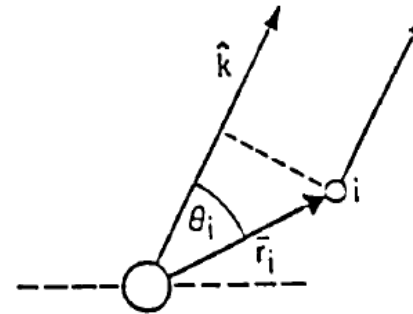
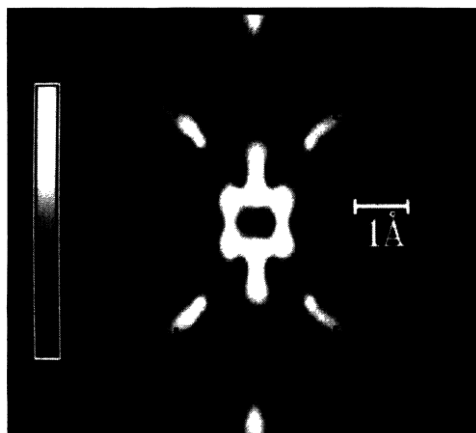
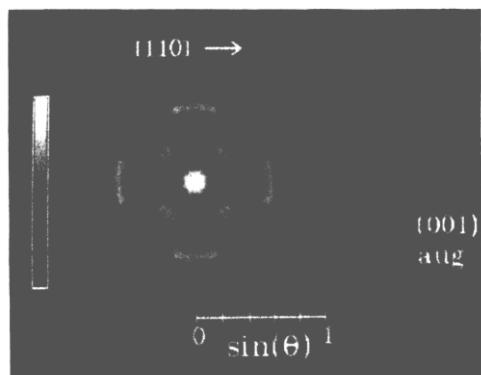
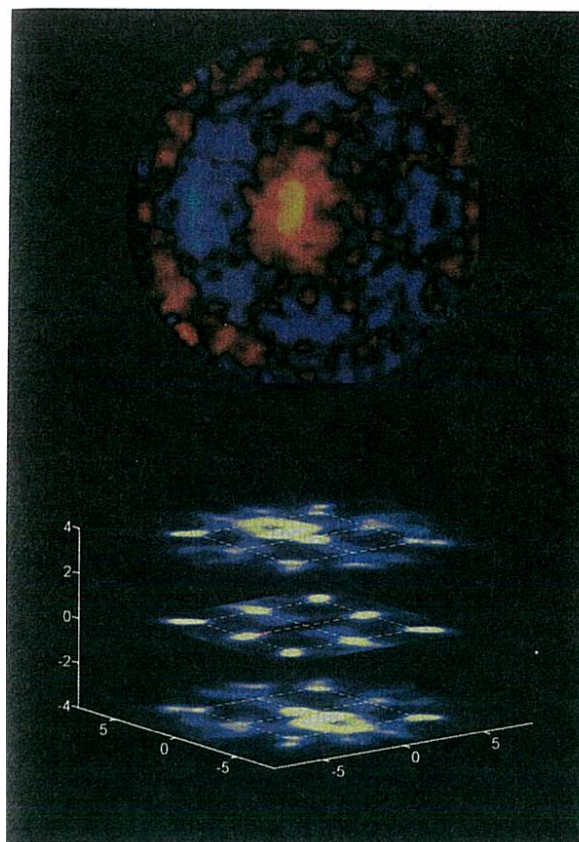


Figure 1: Scattering geometry; emitter is at the origin, \vec{r}_i points to the scatterer i , \hat{k} is the direction to the observer, and θ_i is the angle between \hat{k} and \vec{r}_i .

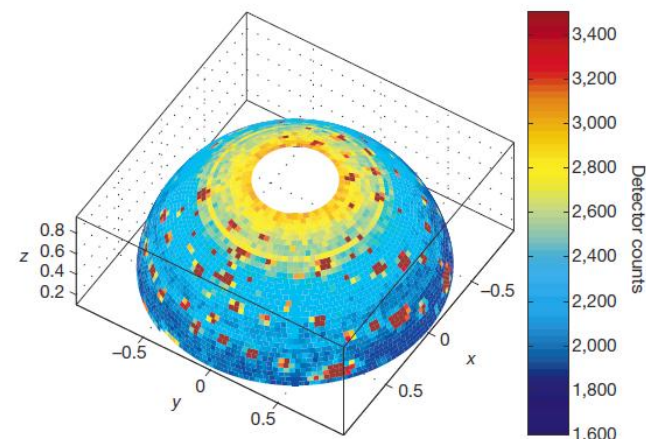
電子線ホログラフィー



X線ホログラフィー



中性子線ホログラフィー



G. R. Harp et al. PRB 42, 9199 (1990).

G. Faigel and M. Tegze
Nature 380, 49 (1996).

B. Sur et al. Nature 414, 525 (2001)

Cu

SrTiO_3

$\text{Al}_4\text{Ta}_3\text{O}_{13}(\text{OH})$

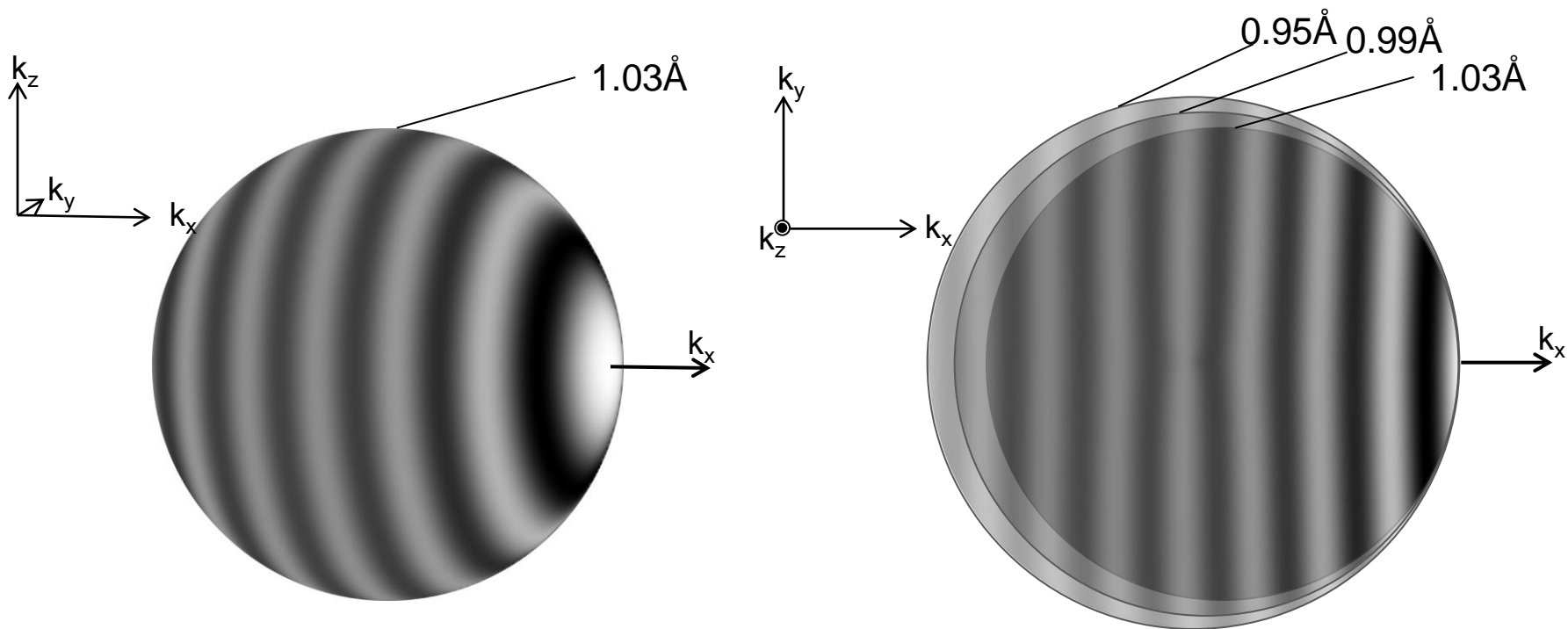
* 表面構造
* 化学状態選別

* バルク構造

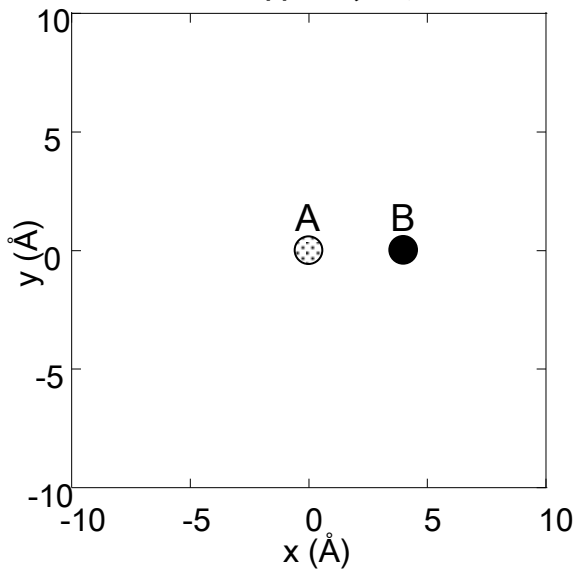
* 水素原子選択

特徴

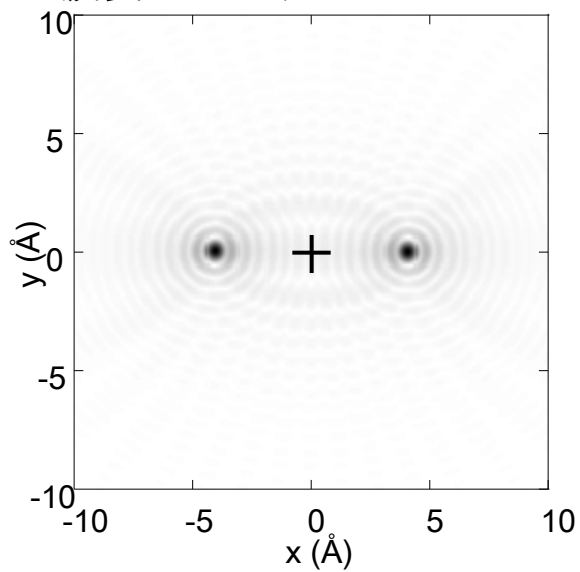
多波長ホログラムの効果



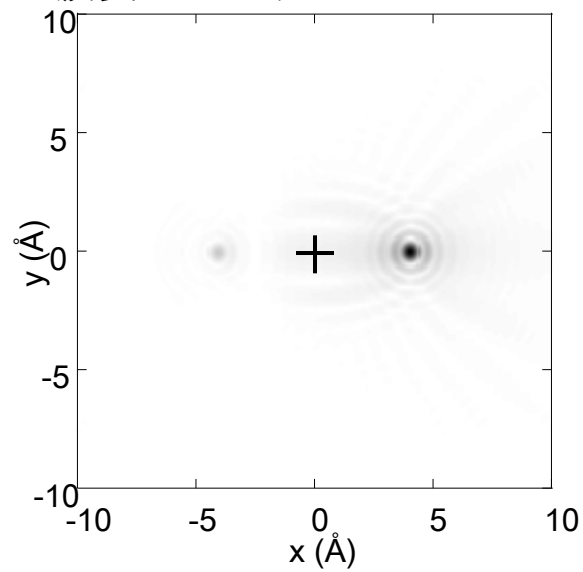
二量体モデル



一波長ホログラムからの再生



5波長ホログラムのからの再生

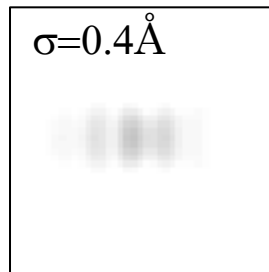
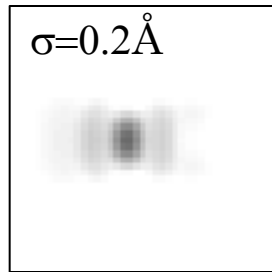
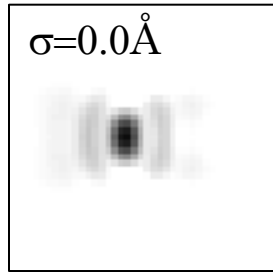
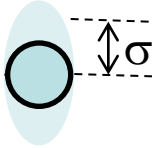


原子位置のゆらぎと像の強度変化

円盤状分布
Zn

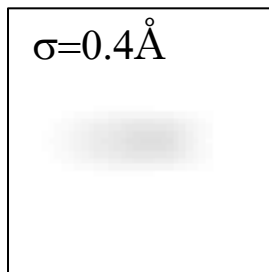
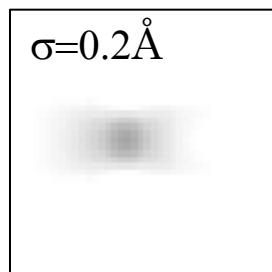
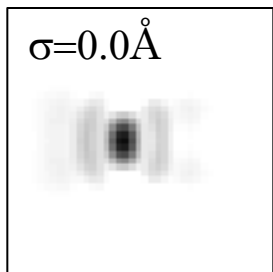
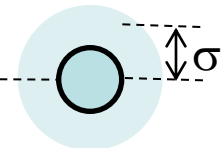


Te

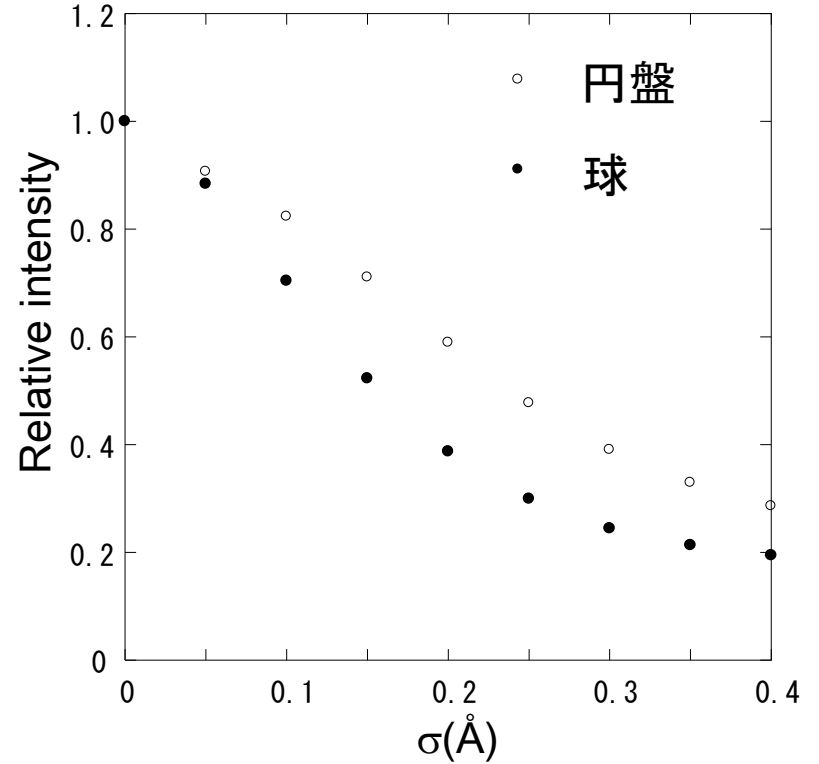


4 \AA

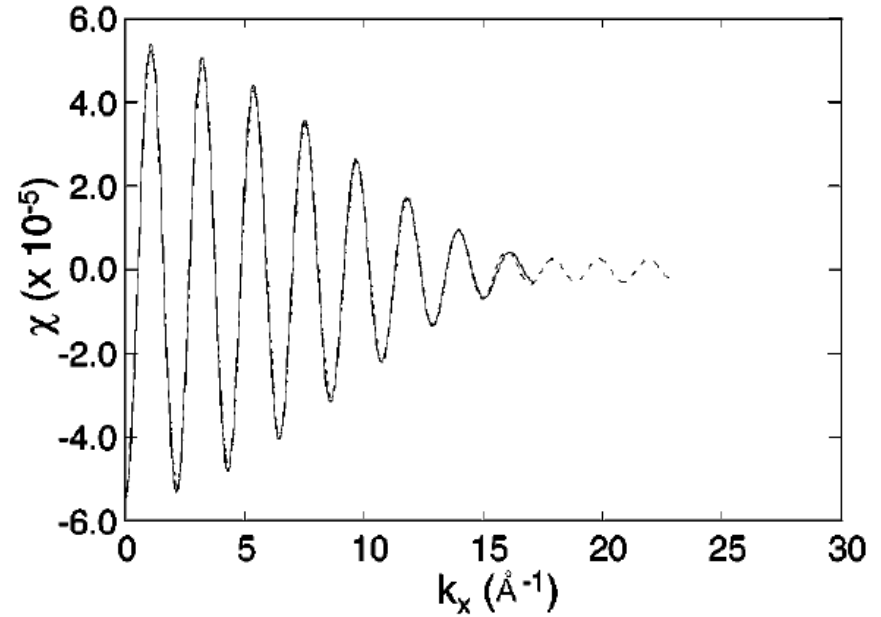
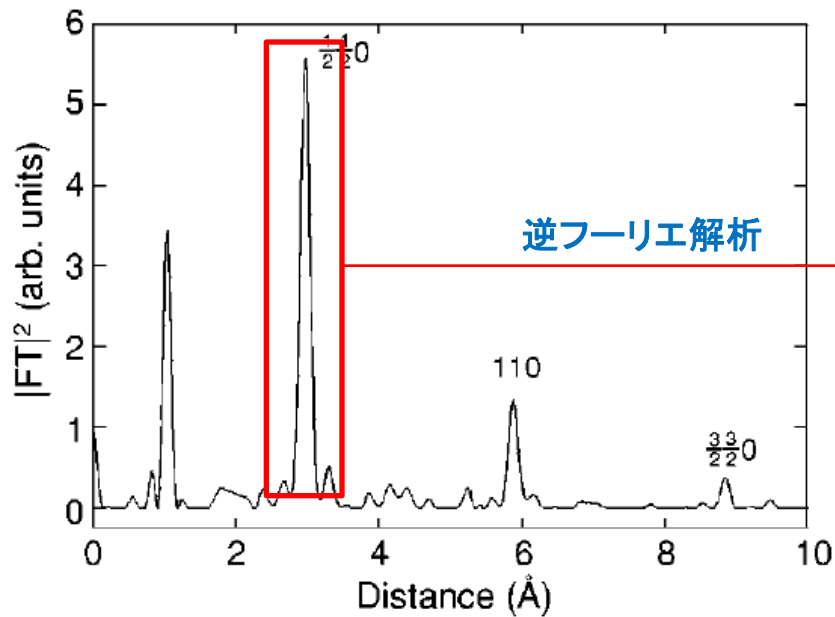
球状分布



4 \AA



逆フーリエ解析による高位置精度決定



Atom	Experimental (Å)	Actual (Å)	<i>R</i> range (Å)	<i>k</i> range (Å ⁻¹)
$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	2.888	2.884	2.52–3.20	0–16.9
100	4.092	4.079	3.58–5.20	7.3–11.8
110	5.772	5.768	5.55–6.34	0–8.4
$\frac{3}{2}\frac{1}{2}0$	6.436	6.448	6.23–7.07	0–10.1
200	8.152	8.157	6.96–9.21	3.9–5.6
$\frac{3}{2}\frac{3}{2}0$	8.531	8.652	8.31–8.98	0–4.5

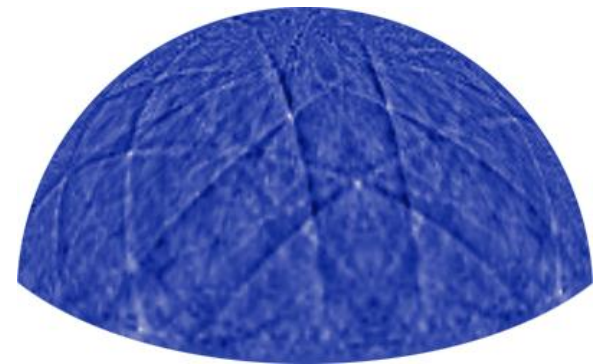
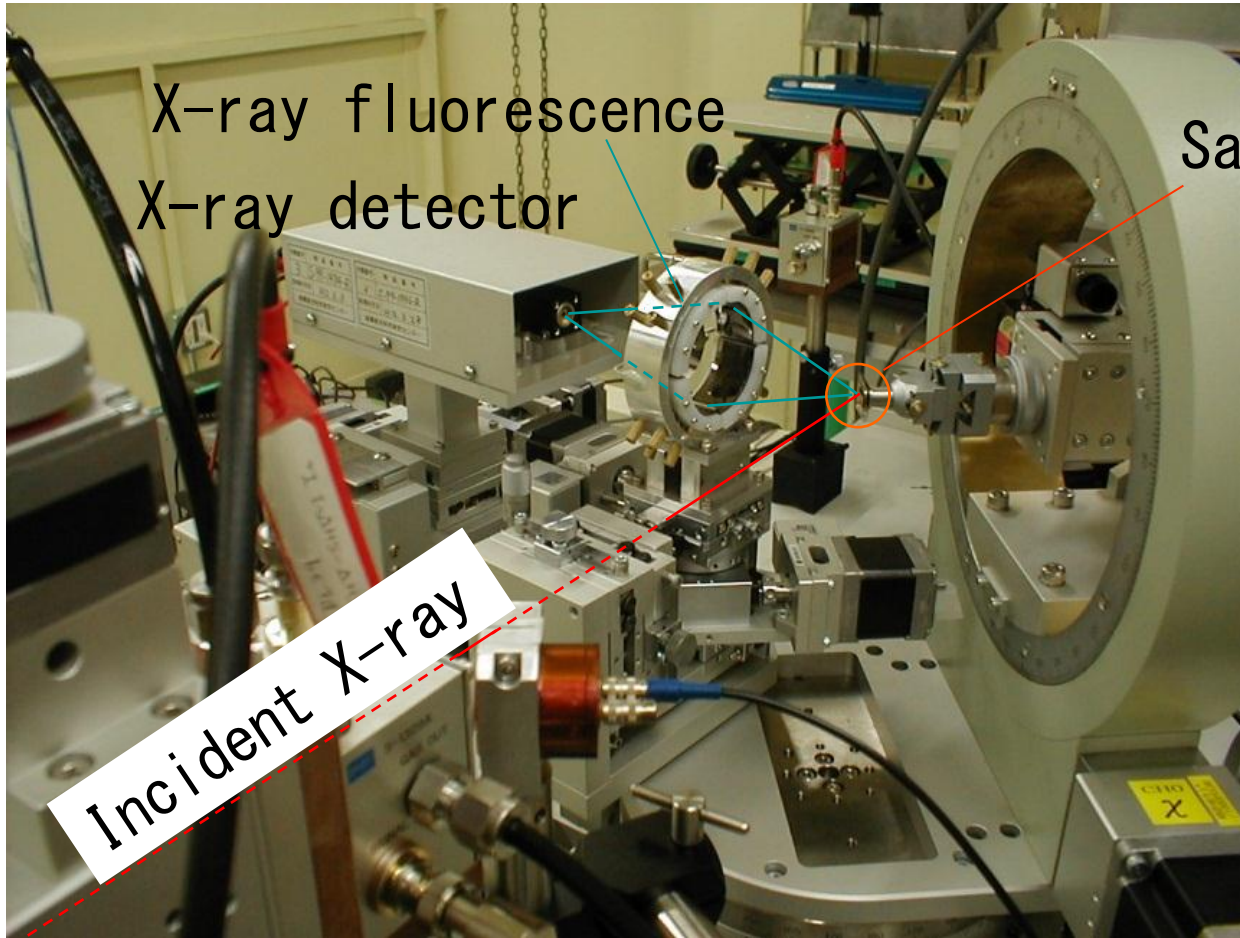
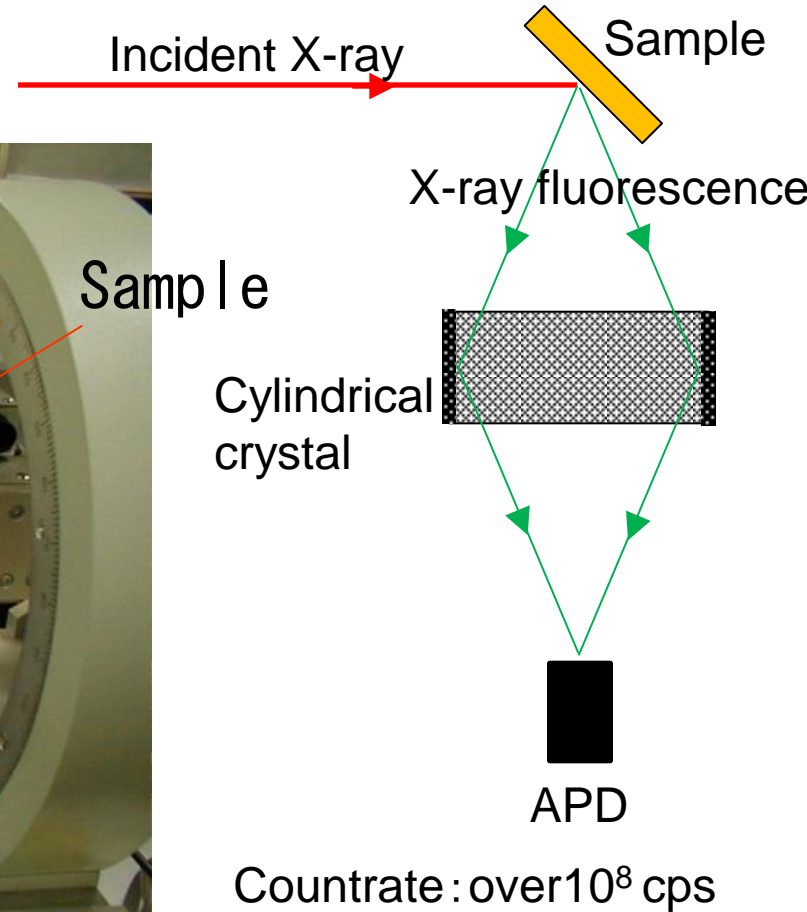
位置誤差: 0.03Å以内

Phys. Rev. B 71, 224104 (2005).

但し、非常に広い波長範囲で多波長ホログラムを測定する必要あり。

蛍光X線ホログラフィー

XFH system with analyzing crystal

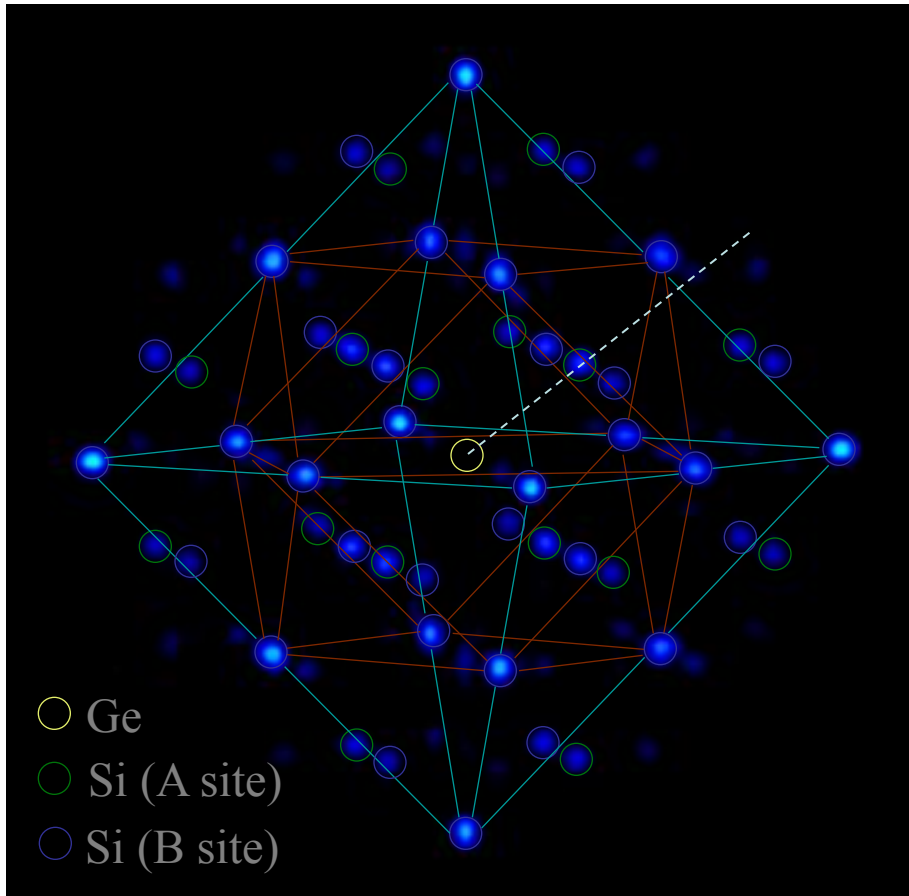


Example of X-ray holography $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$

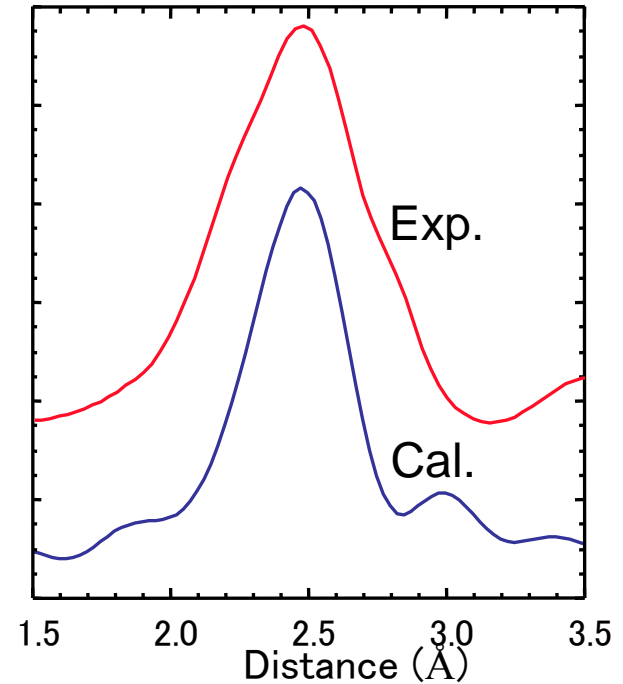
Facility: SPring-8, BL47XU

X-ray energy: 14.5 ~ 17.0 keV (0.25 keV steps)

Comparison of the plots of the intensities of first neighbor Si between the experimental and the calculation



Atomic image around Ge obtained from experimental hologram



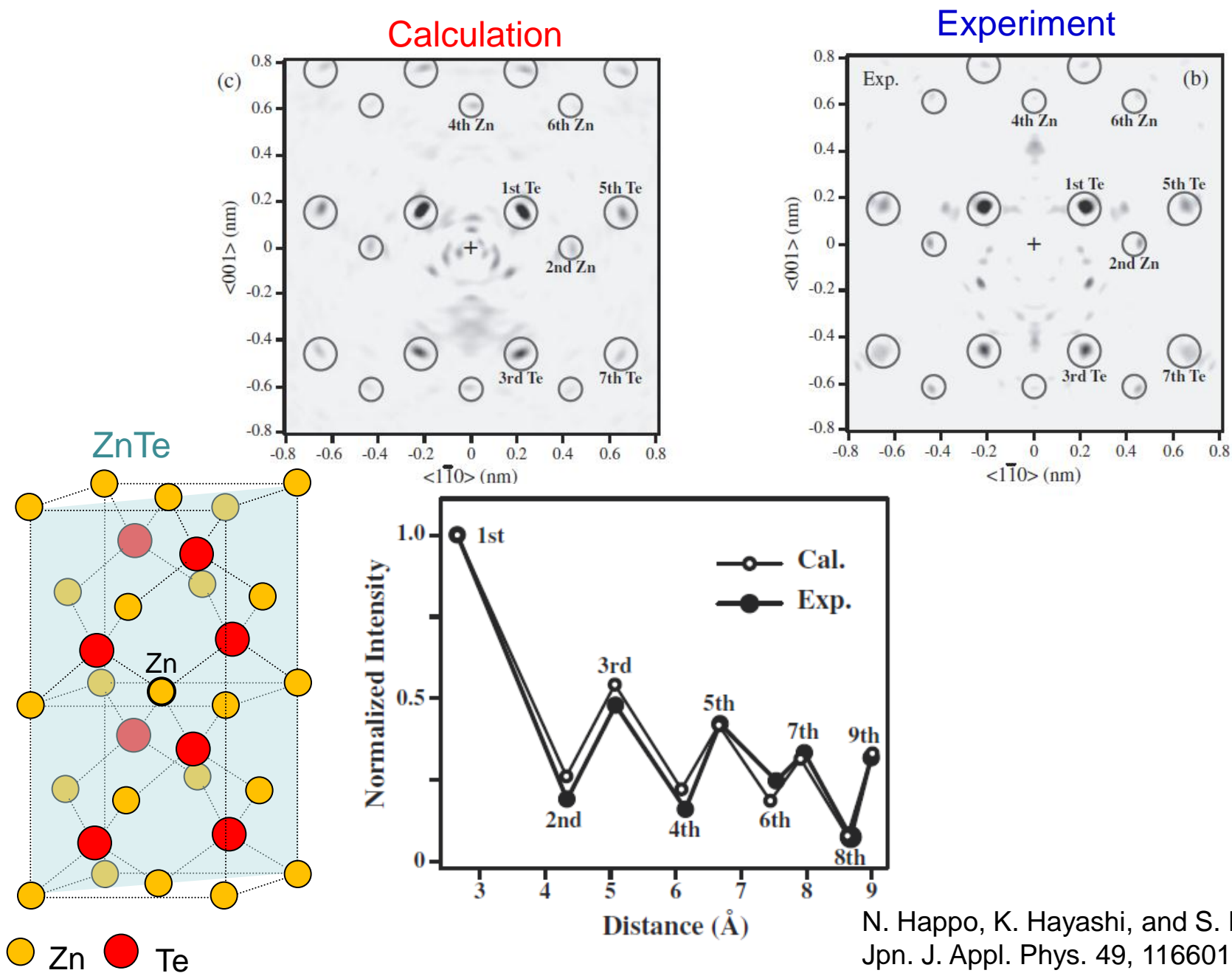
Cluster model using simulation

Atomic number: 98

Distance to 1st neighbor : 2.38Å
(taken from XAFS data)

Atomic arrangement far from 2nd neighbor is same to that of Si crystal.

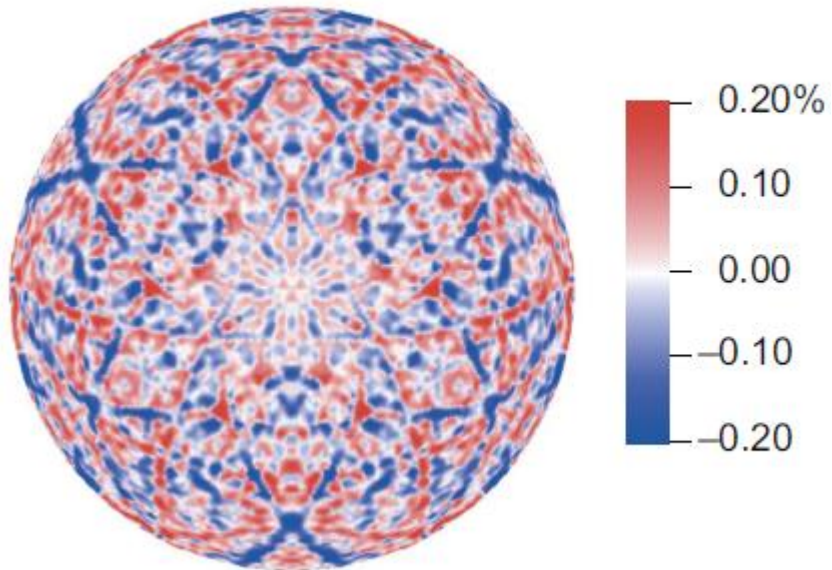
Current performance of X-ray fluorescence holography



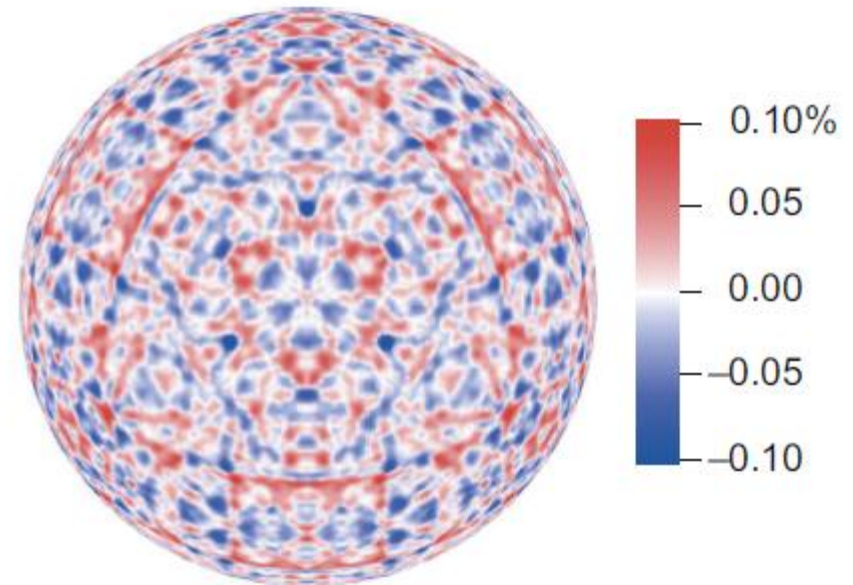
ドーナパン ト

Holograms of $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ and reference sample of GaSb

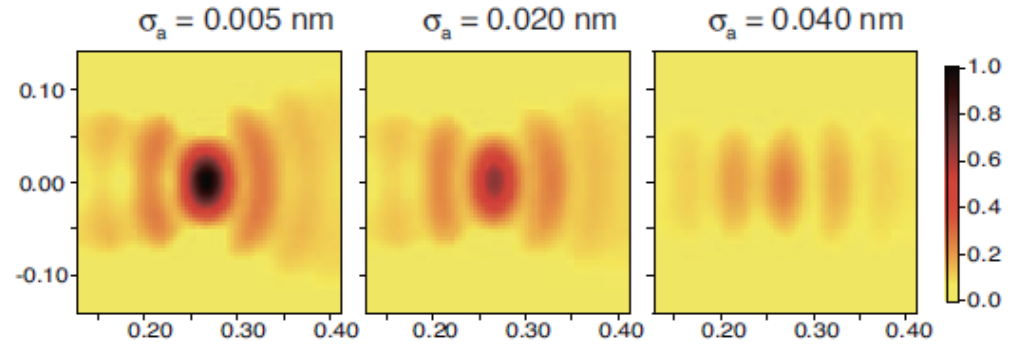
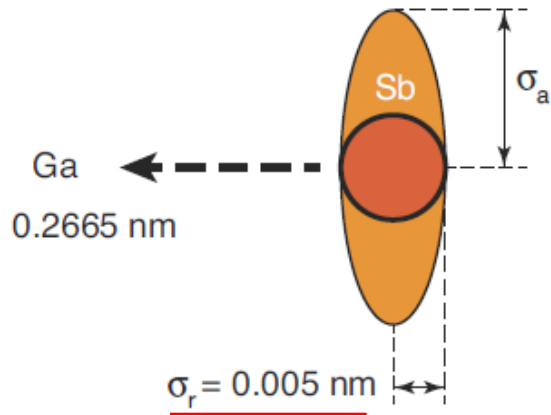
(a) $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$



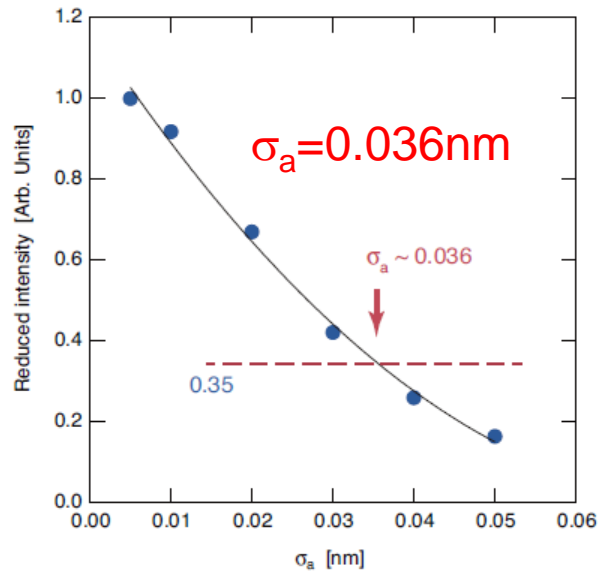
(b) GaSb



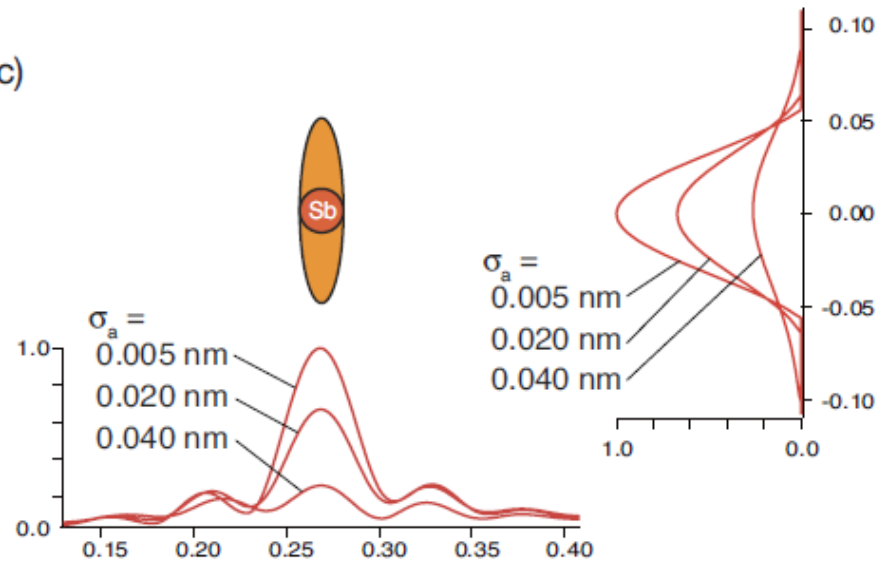
Intensity reduction by fluctuation of atom



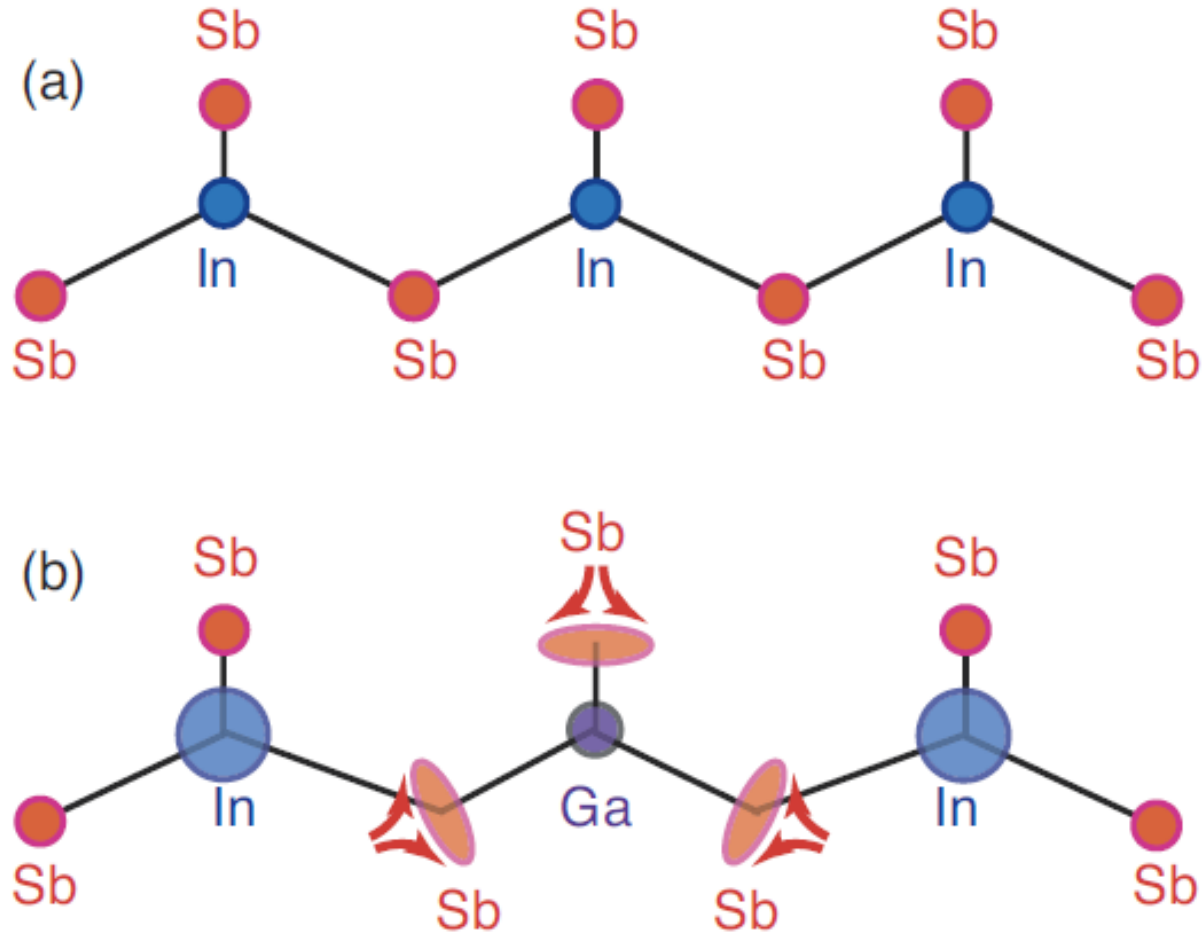
from EXAFS



(c)



Toy model of lattice distortion around impurity



Angular displacement of atom is much larger than radial displacement.

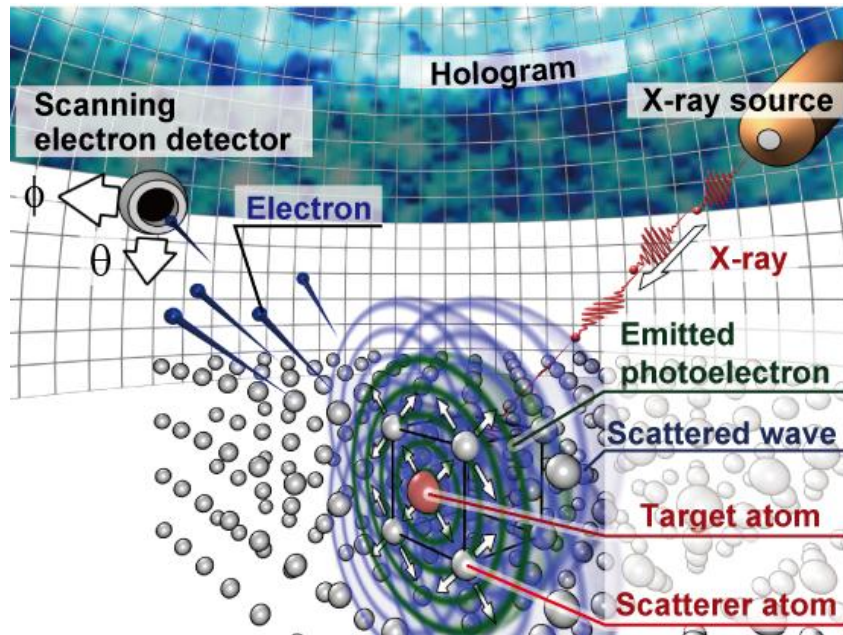
逆光電子 ホログラフィー

逆光電子ホログラフィー

Inverse photoelectron holography, Internal-detector electron holography

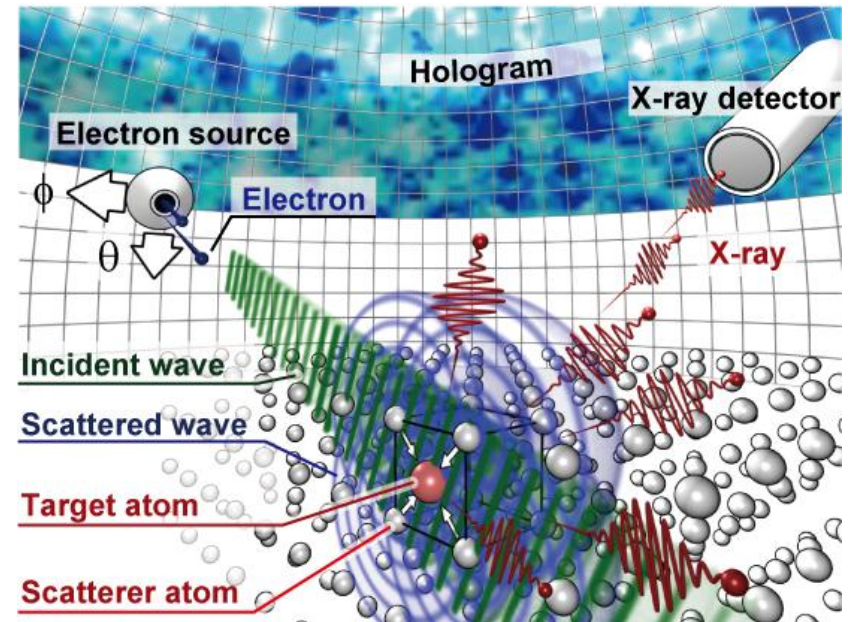
• X線光電子ホログラフィー

- * 光電子の空間強度分布を測定
- * 基本的に放射光が必要



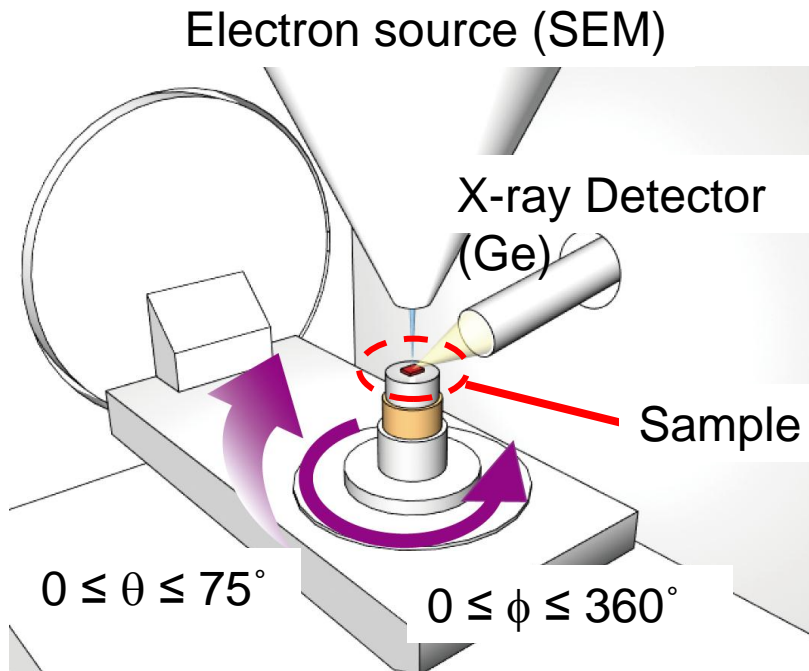
• 逆X線光電子ホログラフィー

- 光電子ホログラフィーの物理過程の逆事象を利用
- 試料に電子線を照射するため、大型実験施設が不要



実験装置

測定配置図



Condition

- AccV = 4.00 ~ 10.00 kV
- Measurement Time = 250 ms/points × 10

測定システム

SEM用設定

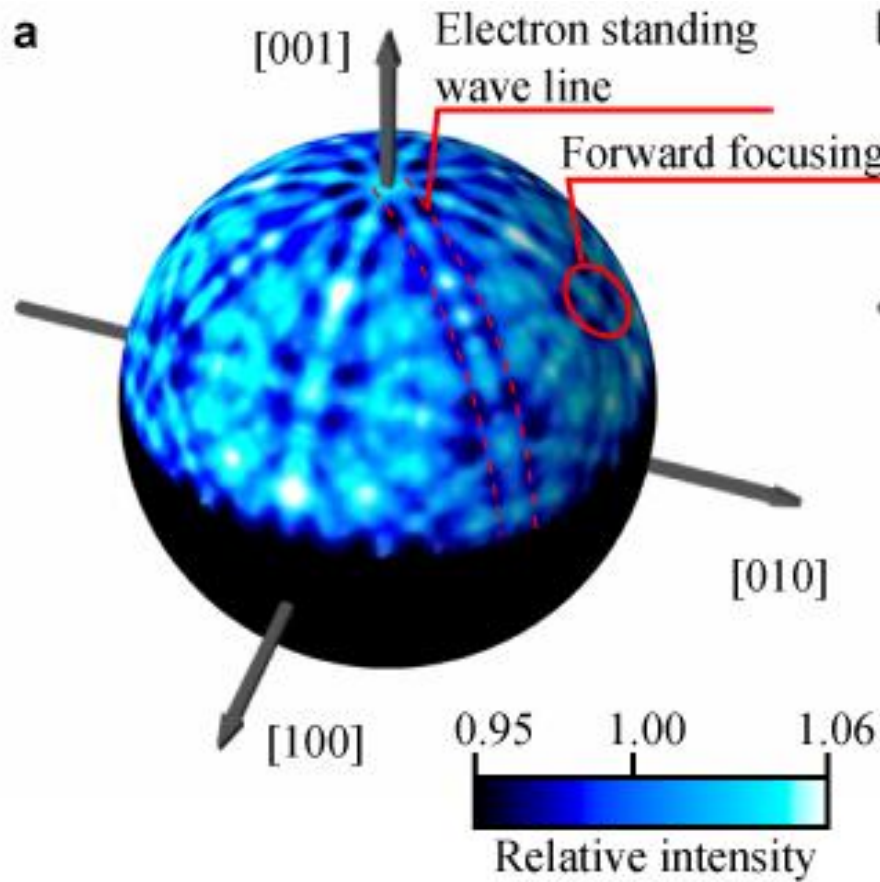
測定用設定

データ保存用
ファイル名

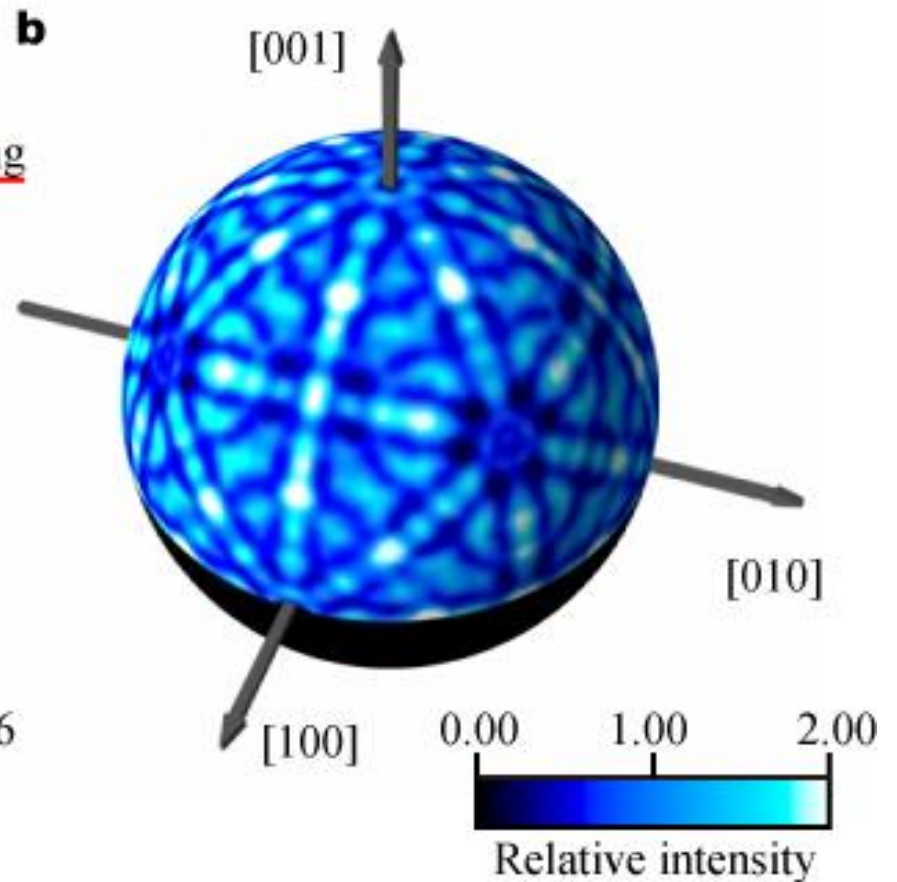
特性X線スペクトル

* ステージ動作の際、ビーム照射位置誤差
3μm以内を実現

Measured hologram of SrTiO₃

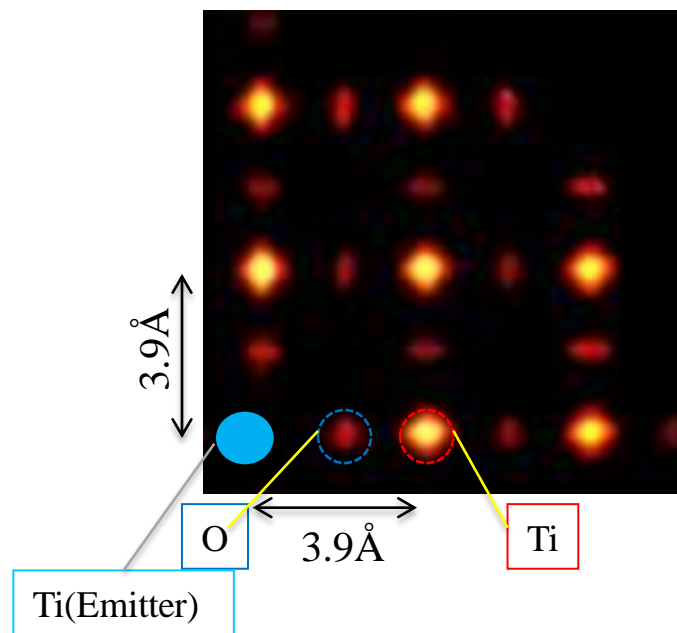
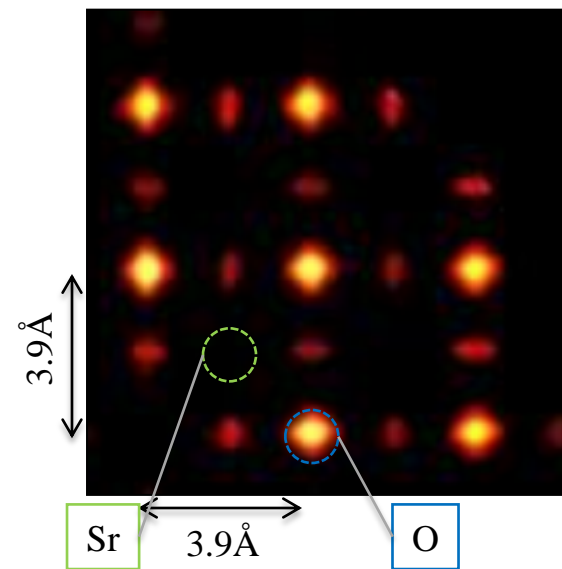
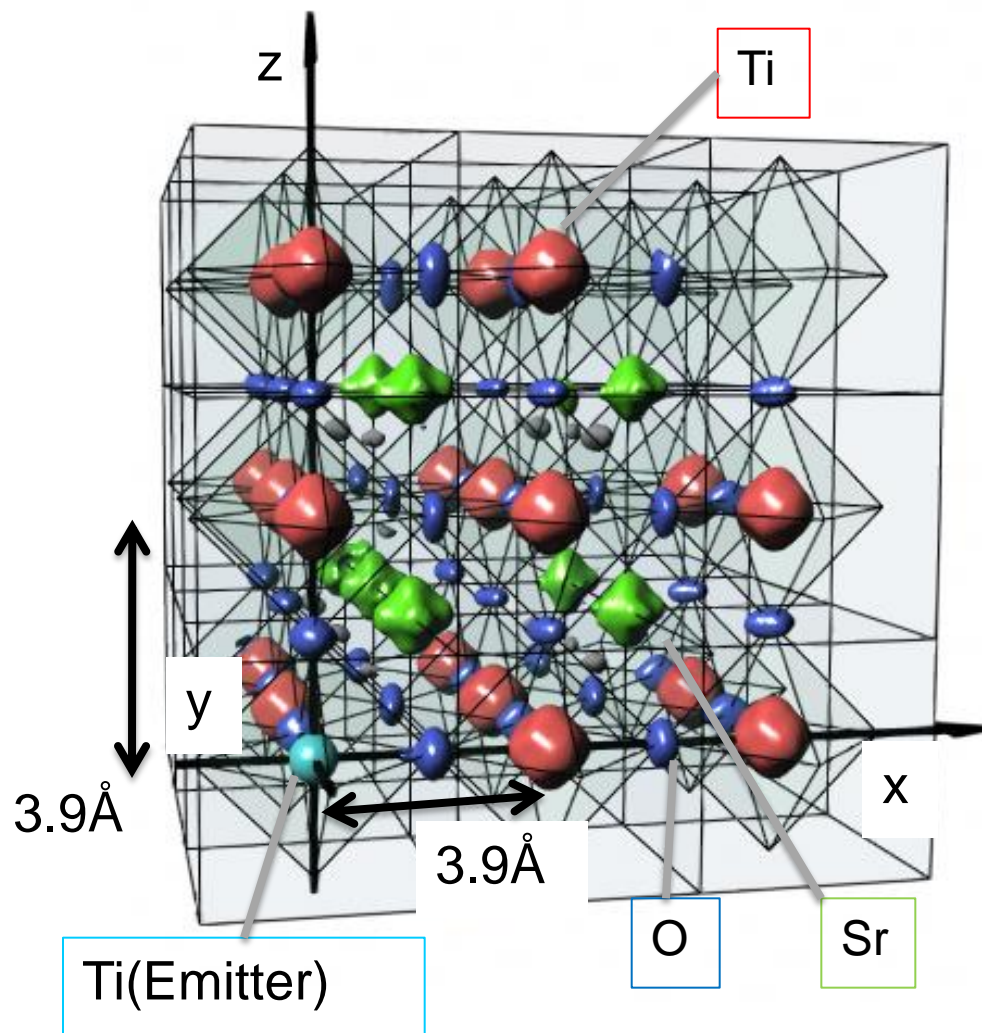


Experiment



Calculation

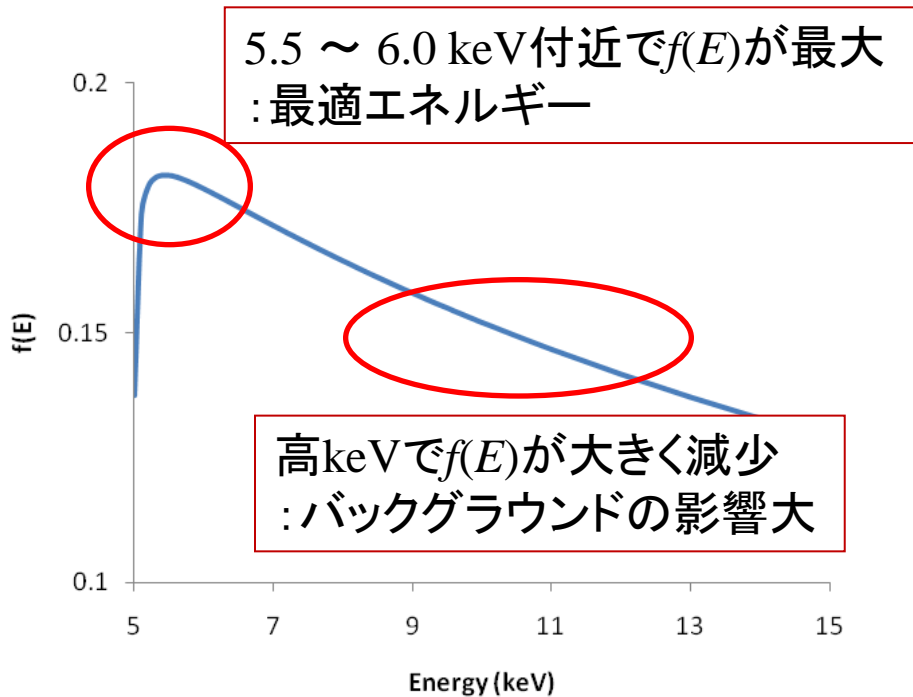
Reconstruction of atomic images around Ti



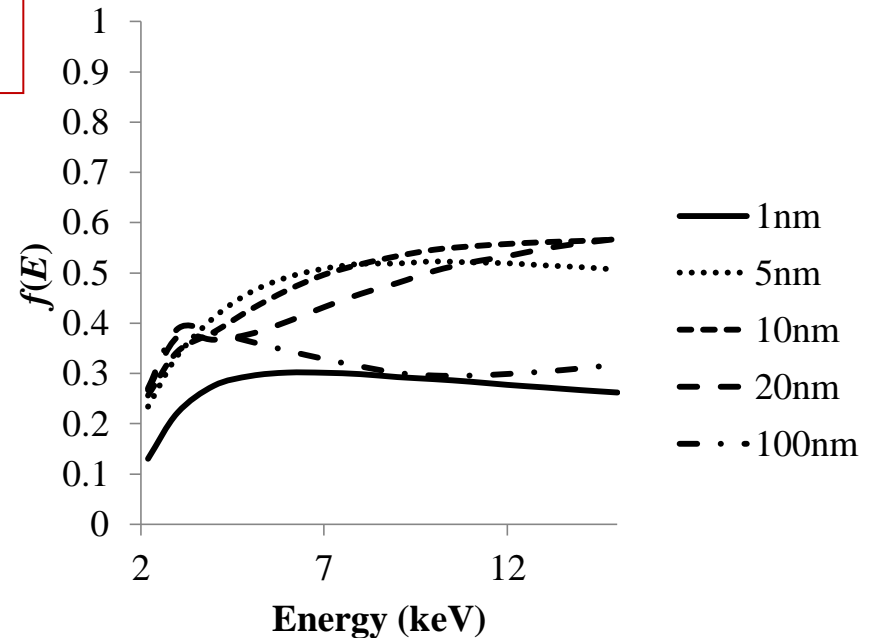
～最適条件の検討～

■ ホログラム振動と強度を考慮した測り易さの関数 $f(E) = \frac{I_h}{\sqrt{I_t}}$

● SrTiO₃バルク



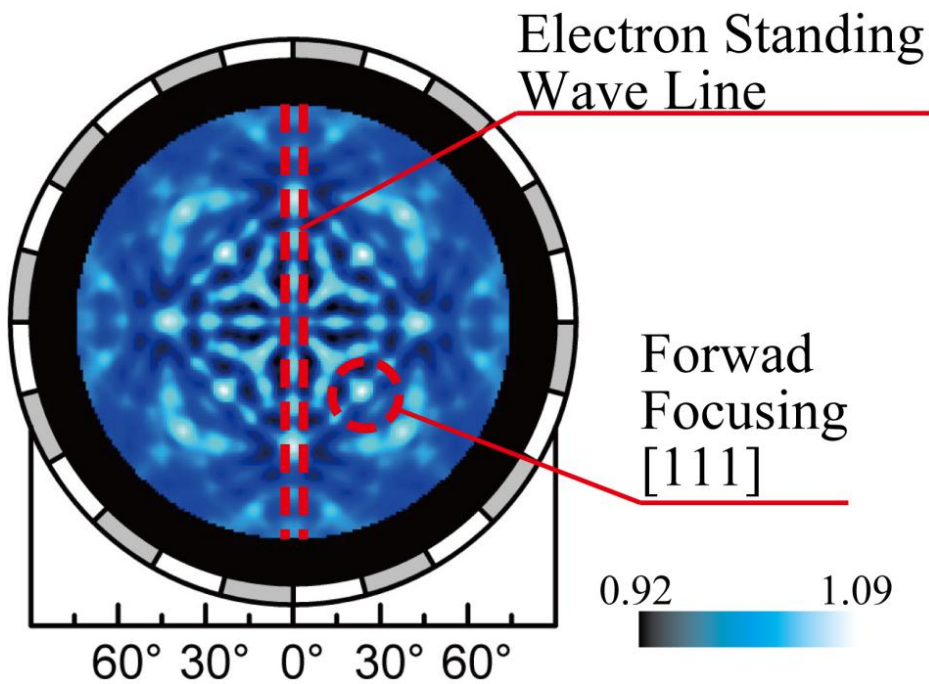
● Pt薄膜



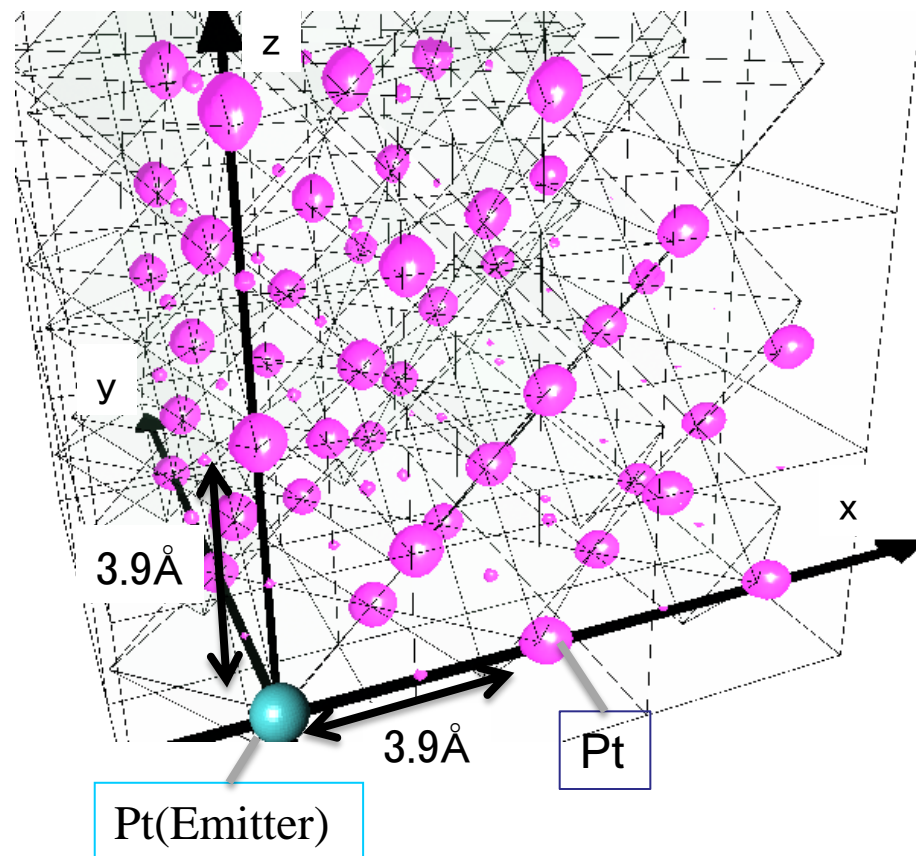
$f(E)$ なだらかに大(※明確なピークは現れず)
→多重エネルギーホログラム測定に有利

～ 10nmPt薄膜試料への応用～

■ 実験データ(AccV=4.00 kV)



■ 解析3D原子像



- SPEA-MEMを用いて、原子像の再生を行う

中性子線 ホログラフィー

中性子線とX線の違い

	中性子線	X線
核(原子)散乱断面積	$\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$ 軽重元素の違いなし	$\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$ 重元素程大きい
磁気散乱断面積	$\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$	$\sim 10^{-27} \text{ cm}^2$
二次放射線	即発 γ 線 非干渉性散乱	蛍光X線
フラックス(強度)	10^6 neutrons	$10^{9-12} \text{ photons}$

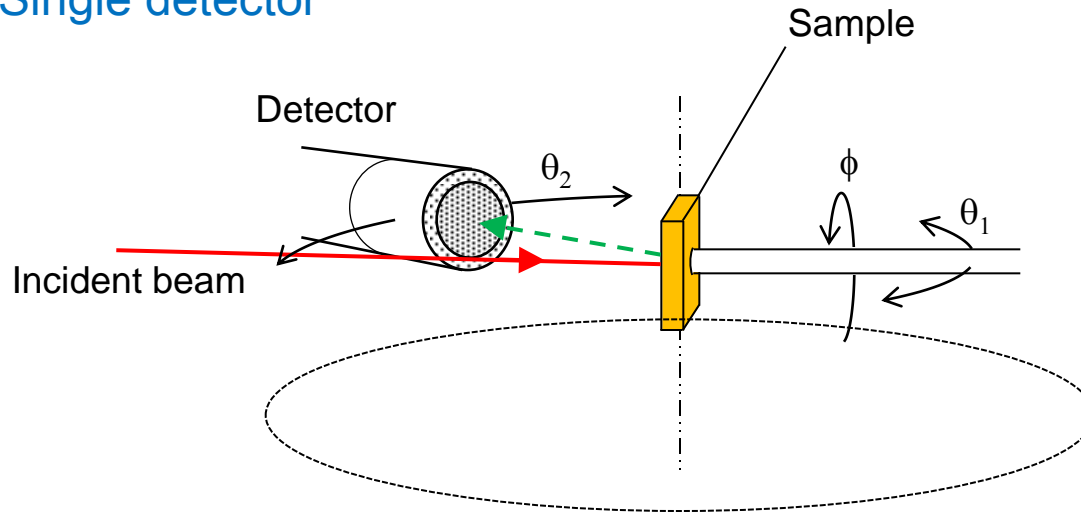
中性子線ホログラフィーの**メリット**、**デメリット**

- * **酸素原子などの軽元素の観測**が容易である。
- * **磁気構造イメージング**が行える。
- * **精度良いホログラムの測定**が困難である。

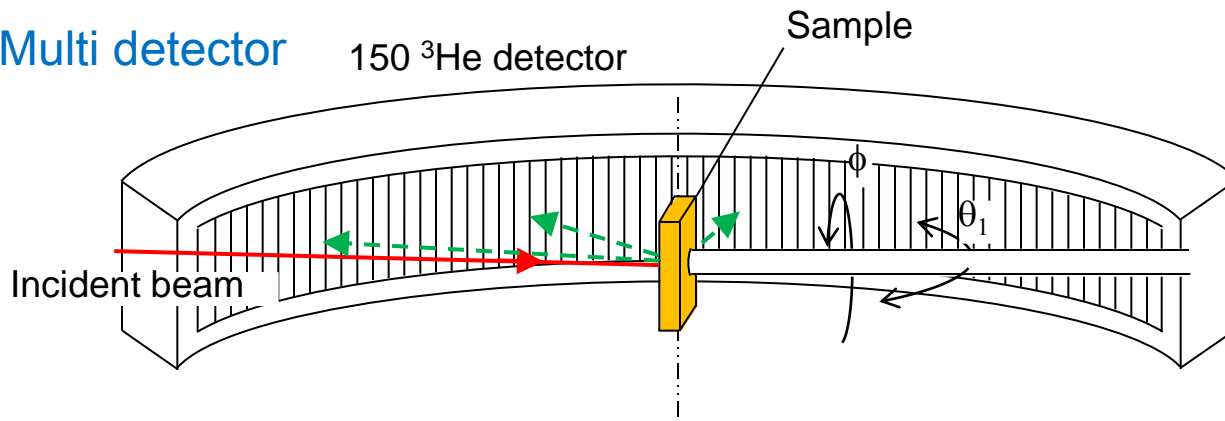
水素吸蔵物質

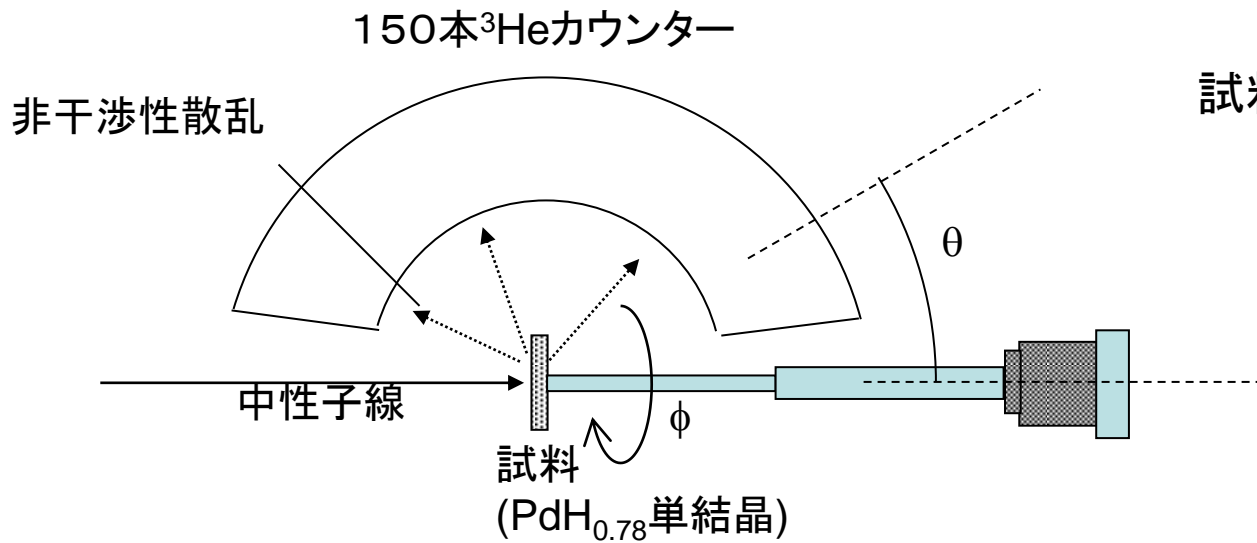
中性子線ホログラム測定のための実験配置

Single detector



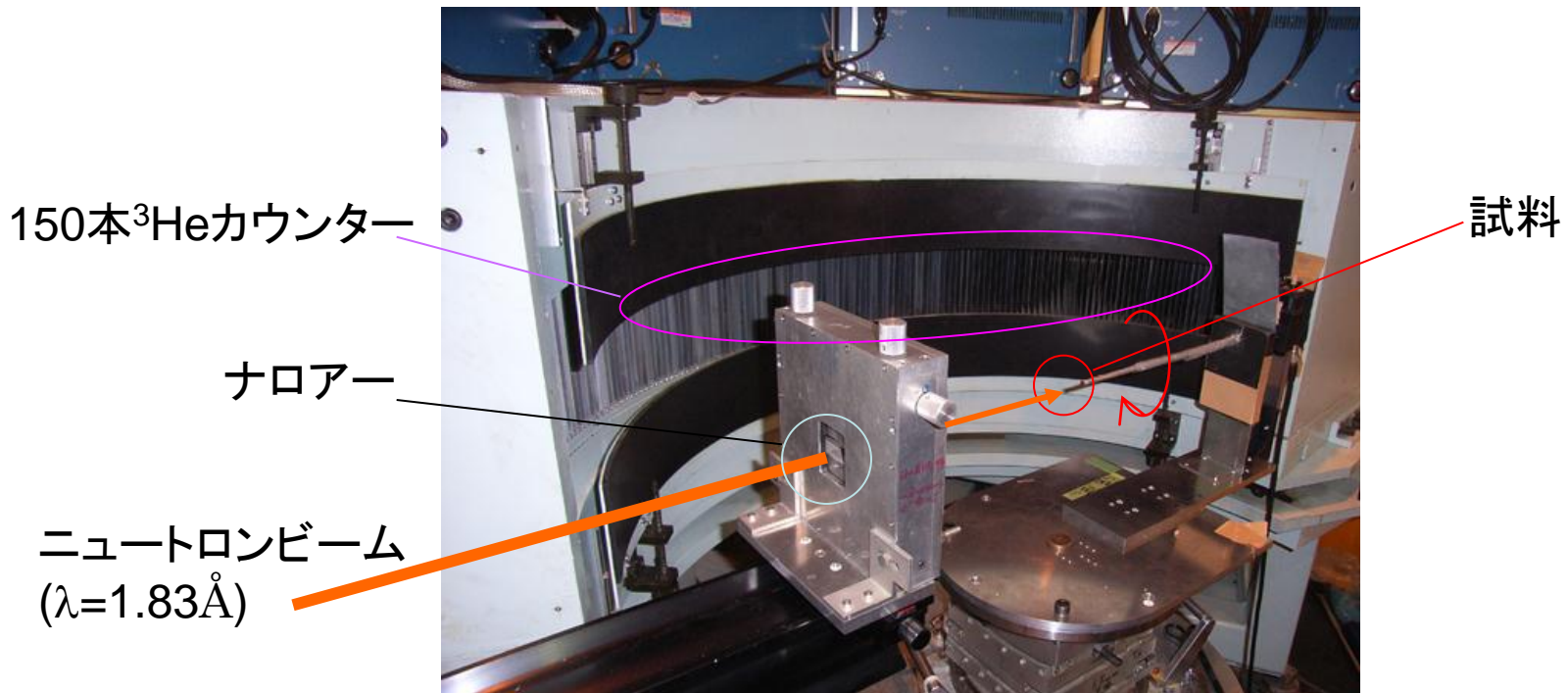
Multi detector



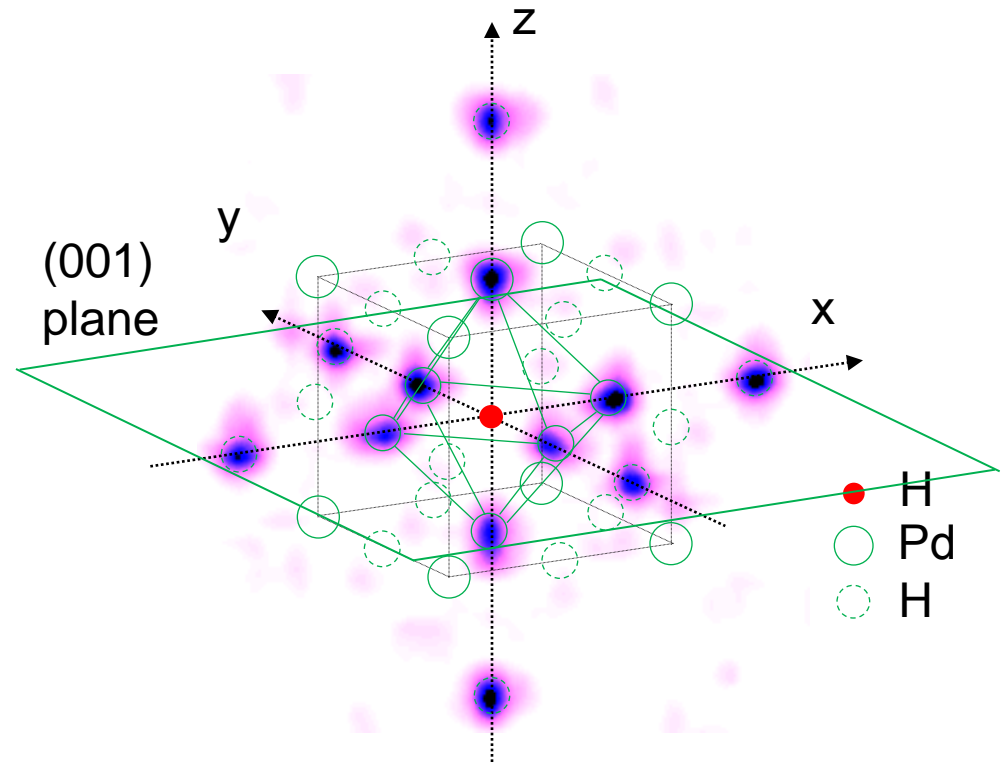
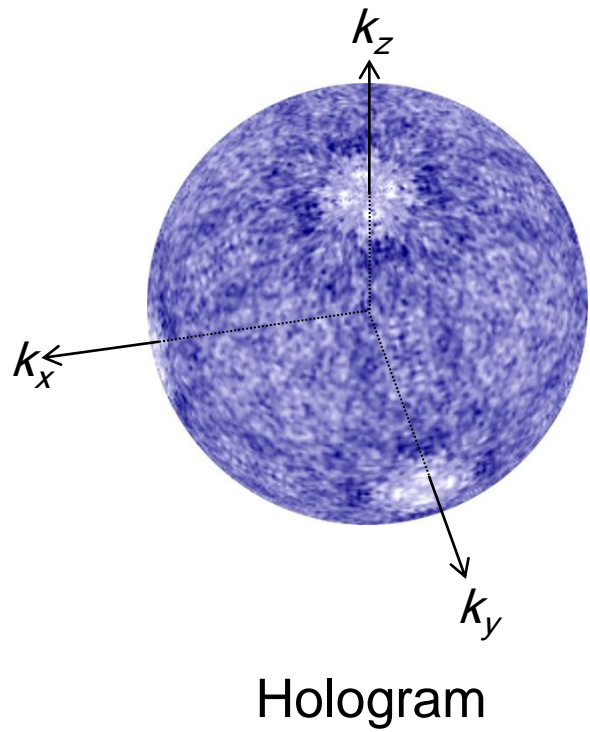


試料: Pd単結晶(6mmφ, 1mmt)
 に対し、水素の吸蔵を行
 ったもの(PdH_{0.78})。吸
 蔵後は、水素の放出を避
 けるために銅メッキを行
 った。

原研改三号炉、金研中性子回折装置HERMES



Hologram and nucleus image

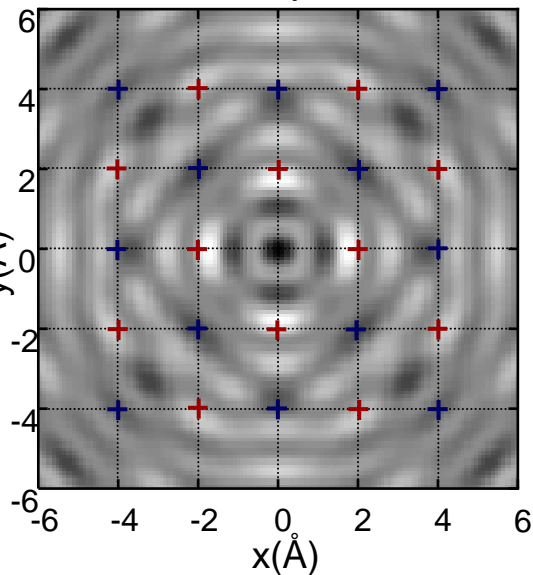


Characteristic of neutron scattering

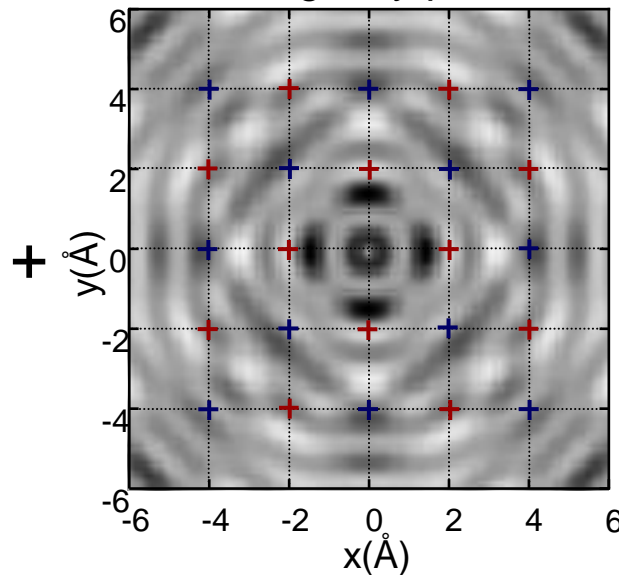
Neutron scattering lengths and cross sections

Isotope	conc	Coh b	Inc b	Coh xs	Inc xs	Scatt xs	Abs xs
H	---	-3.7390	---	1.7568	80.26	82.02	0.3326
Pd	---	5.91	---	4.39	0.093	4.48	6.9

Real part



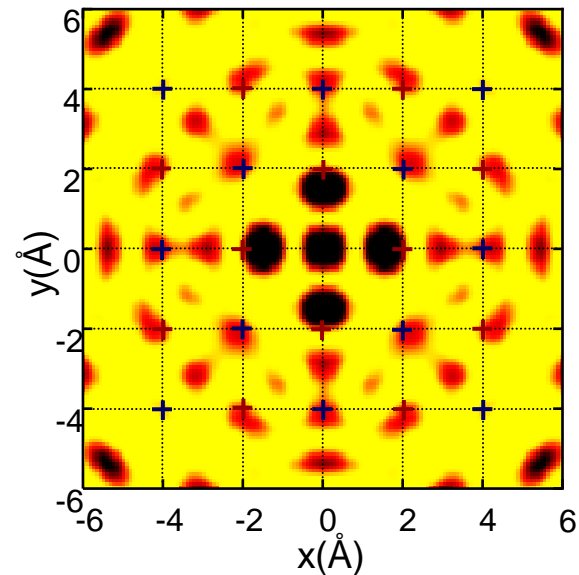
Imaginary part



+

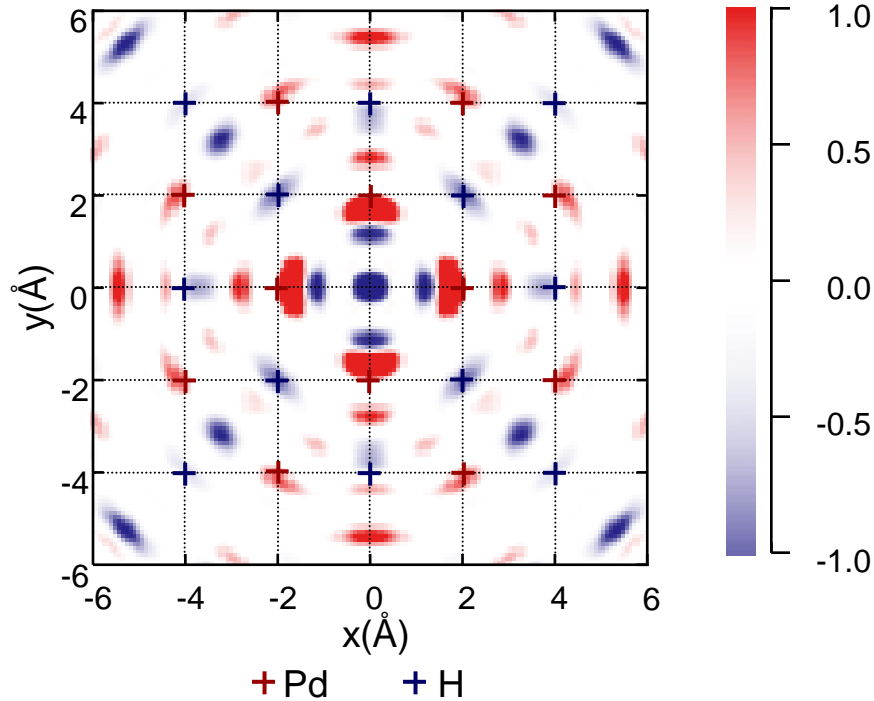
=

Absolute

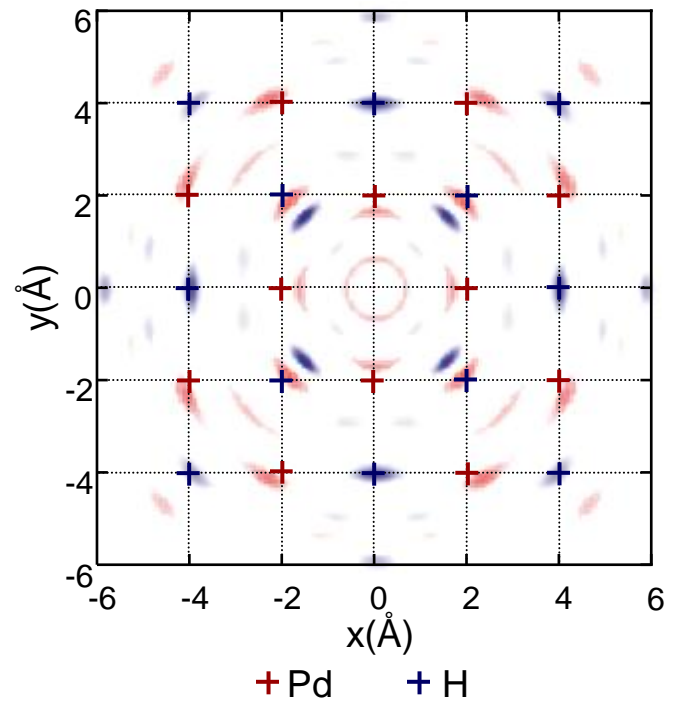


Atomic images obtained from the calculated hologram.

Calculation



Experimental



- 1) Strong holographic signal was observed owing to sample cooling.
- 2) Diffuse scattering was suppressed owing to sample cooling.
- 3) Accurate hologram data could be extracted.

We can identify elements by the sign of the scattering length.

まとめ

* 原子分解能ホログラフィーは、特定元素周辺の半径数nmにおける三次元原子配列を可視化することができる。像の空間分解能は 0.5\AA であり、原子の揺らぎに対し敏感であるという特徴がある。

* 原子分解能ホログラフィーは、ドーパントのサイトの決定、局所格子歪みの定量、ナノ構造体の発見に有望である。

* 蛍光X線ホログラフィーに関しては、かなり解析技術が確立され、応用研究も多数ある。一方、逆光電子・中性子線ホログラフィーは、新しい手法であり、今後の発展が見込まれる。