

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18738

研究課題名（和文）材料機能を探求する軽元素3次元原子イメージ

研究課題名（英文）Three-dimensional atomic images around light elements for investigating materials functions

研究代表者

細川 伸也（Hosokawa, Shinya）

熊本大学・大学院先端科学研究部（理）・教授

研究者番号：30183601

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：物質の原子配列研究で現在の最も大きな課題は、軽元素のまわりの局所構造を実験的に求めることである。本研究では、特殊なモデルを必要とせず特定元素のまわりの3次元原子イメージを得ることができるホログラフィー法を、蛍光軟X線を検出できるように技術的な開発を行い、軽元素を重元素と同等な精度で構造情報を得ることを試みた。これまでに湾曲ミラーを活用することにより、ホログラフィーに十分なフォトン数の蛍光線をAlなどで検知することに成功した。今後は、軽元素を含む機能性材料を対象として、材料の機能と原子配列の関係に視覚的な解答を与えることを目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

散乱やXAFSでは容易には得る事ができない、軽元素のまわりの局所原子配列を、重元素のまわりとは遜色のない精度で検出することが可能になった。この開発研究により、ワイド・ギャップ半導体など、軽元素が重要な機能性材料を対象として、軽元素のまわりの格子ひずみやクラスター形成など、材料の3次元特徴を描き出し、物性との関連を明らかにする。その結果は、さらに高度な機能を発現する材料の開発など、産業面に大きなインパクトを与える。

研究成果の概要（英文）：The most important task in the field of atomic structures is currently to experimentally obtain structures around light elements. In the present project, we tried to develop holography technique that enables one to draw three-dimensional atomic images without any special model, to investigate local structures around light elements with the same accuracy as those around heavy elements. We have succeeded in detecting fluorescent photons of Al etc. with enough counts for holographic experiments by utilizing a curved mirror. We will try to visually understand the relationship between atomic structures and properties in functional materials containing light elements.

研究分野：放射光構造物性

キーワード：3D活性サイト科学 軽元素 原子イメージング 元素選択 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

これまでわれわれが行ってきた蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) は、1) 特定元素のまわりの局所構造を、2) 特定モデルを必要としない簡単なデータ処理で、3) 3 次元原子イメージとして描き出す事ができ、4) 他の構造決定手段では解決できない位相問題を起こさない、などの優れた特長を持ち、回折、XAFS に続く第 3 の原子構造決定手段として注目をあびている[1]。

図 1 に XFH の測定原理を示す。(a)のように、結晶試料に、ある元素のある X 線吸収端より高いエネルギーの X 線を入射する。直接、平面波としてその元素に到達する X 線 (標準波) と、周囲の原子で散乱を受け、球面波として到達する X 線 (物体波) は、干渉を起こして蛍光線を放出する。ここで入射 X 線に対して結晶試料を回転させれば、この干渉が変化し、(b)のような蛍光線強度の変調 (ホログラム) が 1000 分の 2-3 程度の大きさで観測される。このホログラムに簡単なフーリエ変換を施せば、特定のモデルなしに(c)のような 3 次元原子イメージを一義的に得ることができる。ここで重要なことは、ターゲットである元素のまわりの原子配列は、高いエネルギーの入射 X 線の干渉によって角度変化として情報化され、ホログラム信号はエネルギーによらず、その元素に特徴的であればよい。これまでの XFH 実験では、空気中であまり吸収されない硬 X 線だけを計測したため、重元素に測定できる元素は限られた。K よりも原子番号 (#19) の大きい元素 (蛍光 X 線エネルギー 3.3 keV 以上) については、これまでも分光結晶の形状に工夫を施すことによって測定可能にしてきた[2]が、それより原子番号の小さな元素への XFH の応用はこれまでに行われていない。

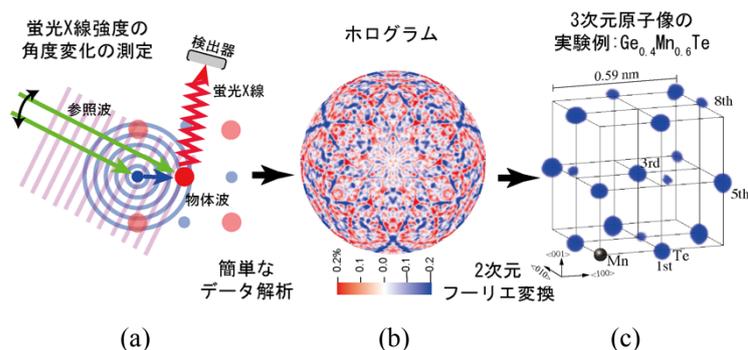


図 1 : XFH の測定原理

2. 研究の目的

本研究では、軽元素の発する軟 X 線や真空紫外線など、低エネルギーの蛍光線を検出することによる、軽元素を対象とした蛍光ホログラム測定を試みた。空気による蛍光線の吸収を除去するために、装置全体を小さな真空槽の中に組み込んだ。特に、通常大きな角度変化を必要とする検出系を、真空系に適用するための開発に取り込んだ。この開発研究により、少なくとも周期律表の第 3 列 (Na から Al まで) の軽元素のまわりの原子配列を明らかにするほか、第 2 列 (Li から Ne まで) の超軽元素の測定に見通しもつけたい。これにより、例えばワイド・ギャップ半導体の格子ひずみや不純物のクラスター形成など、産業界にインパクトのある開発研究を行いたい。

3. 研究の方法

図 2 に低エネルギーの蛍光線を検出するために考案した真空条件下の蛍光軟 X 線 (あるいは真空紫外線) ホログラフィー (SXFH) 測定装置の模式図を示す。10 keV 程度の入射 X 線は、0.2 mm 厚の薄い X 線窓を通して真空槽に導入する。天頂角 θ および方位角 ϕ を変化させるため、真空系への回転導入および真空仕様のステッピング・モータをそれぞれ利用した。

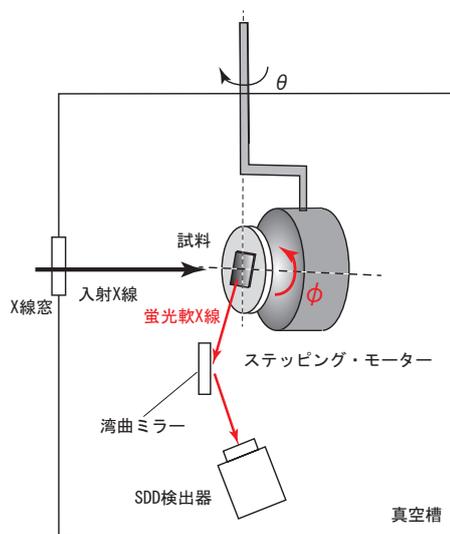


図 2: 真空条件下の SXFH 測定装置の模式図

通常の XFH 測定では、検出系に大きな角度変化を必要とするが、真空槽は小さく、大きな駆動部分を導入することは容易ではない。そこで、エネルギー分解できるシリコンドリフト検出器 (SDD) を θ 軸のほぼ延長上に設置し、 θ の変化による蛍光軟 X 線あるいは蛍光真空紫外線の測定条件にあまり変化が起こらないようにした。発生した蛍光線は湾曲ミラーを通して、他の重元素から発生する可能性のある硬 X 線成分を除去するとともに、集光を行って検出した。エネルギーの低い蛍光線を検出するため、SDD の窓を取り外した。

図 3 に開発した SXFH 装置の写真を示す。(a)は小型の真空槽で、右のフランジより(b)に示す 2 台のステッピング・モータを、左のフランジより(c)に示す湾曲ミラーのついた SDD 検出器を導



(a)

(b)

(c)

図 3: 開発した SXFH 装置の写真。(a)小型真空槽、(b) 2 台のステッピング・モータおよび(c)湾曲ミラー部品のついた SDD 検出器

入する。(b)の左側が θ を変化させる回転真空導入のついた大型ステッピング・モータ、右側が ϕ を変化させる真空仕様の小型ステッピング・モータを示す。また、(c)の右側は、移動可能な真空導入フランジのついた SDD 検出器、左側に光学的なトレーシングによって最適化した湾曲ミラーを最適な位置に配置したものを示す。

全てのモータおよび検出器は、一台のノートブック・コンピュータによって制御、検出するプログラムを開発した。SXFH 測定は、まず θ を 0° に固定してから ϕ を 0° から 360° まで 1° おきに回転しながら蛍光線の強度を測定し、それを $\theta=0^\circ$ からおよそ 75° まで繰り返す。

4. 研究成果

現在までのところ、入射 X 線として、SPring-8 の BL12B2 あるいは九州シンクロトロン光研究センターの BL15 ビームラインを利用して、偏向電磁石からの放射光を用いた動作テストを行った。図 4 は Al を試料として用いたときの蛍光軟 X 線スペクトルを示す。測定時間はおおよそ 30 s で Al $K\alpha$ のピークでおおよそ 800 カウントの信号を得た。 $K\alpha$ も $K\beta$ もホログラム信号として利用することができるので、この 2 つのピークの合計でおおよそ 5000 cps のデータを得ることができる。これはホログラム・データとしては 1 桁小さい値であるが、今後測定に 2 桁は強度の高いアンジュレータ・ビームラインからの放射光源を用いれば、十分すぎる蛍光線強度が得られることを確認できた。

また、Al と Cu の混合物を試料として、エネルギーの高い Cu $K\alpha$ (8.047 keV) を除去できるか確認を試みた。やや弱いシグナルが、入射 X 線の信号とともに SDD 検出器で見られた。これは真空槽内での迷光の影響と思われるので、槽内に重金属の遮蔽を配置してできる限り除去し、SDD 検出器が飽和しないように対策を行う必要がある。

今後はまず、Al、Mg あるいは Si を含む機能性材料を対象して、これらの軽元素のまわりの局所原子配列、格子ひずみ、あるいは不純物クラスターの情報を得て、その機能との関連を明らかにしたい。また、周期律表の第 2 列の元素を対象として、例えば B ドープ・ダイヤモンドや GaN の局所構造に検討を加えたい。さらに、科研費基盤 B の援助を得て、5 K までの超低温での XFH 測定を可能とするクライオスタットの開発を行った[3]ので、その技術を SXFH にも適用した超低温 SXFH の測定が可能となるように開発を続けていきたい。

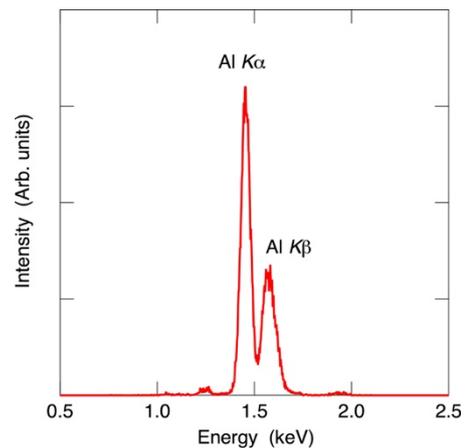


図 4 : Al の蛍光軟 X 線のスペクトル

引用文献

- [1] K. Hayashi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 093201 (2012).
- [2] N. Happo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 058006 (2018).
- [3] K. Hayashi, N. Happo, and S. Hosokawa, *Rev. Sci. Instrum.*, submitted.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計41件（うち査読付論文 41件／うち国際共著 13件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Stellhorn Jens Ruediger, Hosokawa Shinya, Happo Naohisa, Hayashi Kouichi, Matsushita Tomohiro, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 257
2. 論文標題 Local Structure of the Impurity Site in Nd:LaF ₃ by X Ray Fluorescence Holography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2000310-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202000310	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 細川伸也、八方直久、松下智裕、林好一	4. 巻 62
2. 論文標題 価数選択構造解析が可能な蛍光X線ホログラフィー:YbInCu ₄ 価数転移物質への適用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 80-81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosokawa Shinya, Happo Naohisa, Hayashi Kouichi, Kimura Koji, Matsushita Tomohiro, Stellhorn Jens Ruediger, Mizumaki Masaichiro, Suzuki Motohiro, Sato Hitoshi, Hiraoka Koichi	4. 巻 89
2. 論文標題 Valence-Selective Local Atomic Structures on an YbInCu ₄ Valence Transition Material by X-Ray Fluorescence Holography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034603-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosokawa Shinya, Happo Naohisa, Matsushita Tomohiro, Stellhorn Jens Ruediger, Kimura Koji, Hayashi Kouichi	4. 巻 58
2. 論文標題 Valence-selective local atomic structures in inorganic materials by X-ray fluorescence holography	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 120601-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab5258	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Hosokawa, J. R. Stellhorn, K. Hayashi, and T. Matsushita	4. 巻 255
2. 論文標題 Applications of a L1-regularized linear regression to x-ray fluorescence holography data of functional materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi B	6. 最初と最後の頁 1800089-1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201800089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細川伸也、林好一、木村耕治、八方直久、松下 智裕	4. 巻 61
2. 論文標題 蛍光X線ホログラフィーによる3次元原子イメージ研究の進展	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本表面真空学会誌「表面と真空」	6. 最初と最後の頁 784-789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.61.784	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計69件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 36件)

1. 発表者名 S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, K. Kimura, T. Matsushita, J. R. Stellhorn, M. Mizumaki, M. Suzuki, H. Sato, and K. Hiraoka
2. 発表標題 Valence-selective x-ray fluorescence holographic study of YbInCu ₄ valence transition material
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (10-14 December 2019, Yokohama) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Happo, A. Kubota, T. Matsushita, S. Hosokawa, K. Kimura, and K. Hayashi
2. 発表標題 Modification of graphite energy analyzer for light elements on X-ray fluorescence holography
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (10-14 December 2019, Yokohama) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	S. Hosokawa, N. Happo, T. Matsushita, A. K. R. Ang, K. Kimura, and K. Hayashi
2. 発表標題	Valence-selective x-ray fluorescence holography on an Fe ₃ O ₄ mixed valence crystal
3. 学会等名	14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (3-8 November 2019, Kobe) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, T. Matsushita, N. Kawaguchi, and T. Yanagida
2. 発表標題	Local structure of a Nd:LaF ₃ scintillator by x-ray fluorescence holography
3. 学会等名	14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (3-8 November 2019, Kobe) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, Koji Kimura, J. R. Stellhorn, H. Sato, and K. Hiraoka
2. 発表標題	Valence-selective study of three-dimensional local structures in YbInCu ₄ valence transition material
3. 学会等名	12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (20-25 October 2019, Miyako Messe, Kyoto) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	細川伸也、八方直久、Artoni K. R. Ang、木村耕治、林好一、松下智裕
2. 発表標題	蛍光X線ホログラフィーによるFe ₃ O ₄ マグネタイトの価数選択性原子配列の探索
3. 学会等名	第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2020年1月10-12日、名古屋市)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名 細川伸也
2. 発表標題 3D-atomic imaging of functional materials by x-ray fluorescence holography
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会 (2019年11月23-24日、熊本大学) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Hosokawa
2. 発表標題 Elemental identification of neighboring atoms by x-ray fluorescence holography using anomalous atomic form factor
3. 学会等名 Symposium on 3D Active-site Science in London (4 February 2019, Embassy of Japan in the UK) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Hosokawa, J. R. Stellhorn, T. Matsushita, K. Kimura, K. Hayash, N. Happo, and H. Ishii
2. 発表標題 Elemental identification of neighboring atoms by x-ray fluorescence holography using an anomalous atomic form factor
3. 学会等名 The 14th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (3-7 September 2018, Bari) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細川伸也、八方直久、林好一、木村耕治、Jens R. Stellhorn、佐藤仁、平岡耕一
2. 発表標題 YbInCu ₄ 価数揺動物質の価数選択的3次元局所構造
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 (2019年3月14-17日、九州大学伊都キャンパス)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	細川伸也、Jens R. Stellhorn、佐藤仁、八方直久、木村耕治、林好一、松下智裕、水牧仁一朗、鈴木基寛、平岡耕一
2. 発表標題	蛍光X線ホログラフィーによるYbInCu4価数揺動物質の価数選択性局所原子配列の研究
3. 学会等名	第32回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (1月9-11日、福岡国際会議場)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	細川伸也、Jens R. Stellhorn、八方直久、木村耕治、林好一、松下智裕、石井啓文
2. 発表標題	原子形状因子の異常を用いた蛍光X線ホログラフィーによるMnを添加したBi ₂ Te ₃ トポロジカル物質の近接元素種の同定
3. 学会等名	第32回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (1月9-11日、福岡国際会議場)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	細川伸也
2. 発表標題	スパースモデリングを用いたトポロジカル絶縁体Bi ₂ Te ₃ にドーブされたMnの局所構造解析
3. 学会等名	日本結晶学会2018年度年会 (2018年11月10-11日、東京工業大学大岡山キャンパス) (招待講演)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	細川伸也、Jens R. Stellhorn、木村耕治、林好一、Marc de Boissieu、Nils Blanc、and Nathalie Boudet
2. 発表標題	蛍光X線ホログラフィーによるD相Al ₇₅ Ni ₁₀ Co ₁₅ 準結晶の原子配列と位置ゆらぎ
3. 学会等名	日本物理学会2018年秋季大会 (2018年9月9-12日、同志社大学京田辺キャンパス)
4. 発表年	2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

量子ビーム・3D活性サイト科学研究室
<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/physics/SR/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	CNRS	SiMaP		
ドイツ	マールブルク大学			