

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360264

研究課題名（和文） 蛍光X線ホログラフィーによる機能性材料の相転移機構解明に関する研究

研究課題名（英文） Study on phase transition of functional materials by X-ray fluorescence holography

研究代表者

林 好一 (Koichi Hayashi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20283632

研究成果の概要（和文）：クライオスタットを組み込み、5Kまで測定できる蛍光X線ホログラフィー装置の開発を行った。また、 $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ 系単結晶の測定を相転移前後の温度で測定した。他にも、 $In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$ におけるGa周りにおける局所格子歪みの解析に本手法を適用した。それにより、ドーパント周辺では動径方向よりも角度方向に原子がずれやすいことなど、興味深い事実がいくつも判明した。

研究成果の概要（英文）：We have developed X-ray fluorescence holography apparatus with a cryostat system, which can cool samples down to 5 K. And, holograms of $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ systems were measured at temperatures below and above the phase transition temperatures. Moreover, we applied the X-ray fluorescence holography to the evaluations of local lattice distortions around Ga and in $In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$. Resultingly, it was founded that neighboring atoms around dopants are displaced along the angular direction rather than the radial direction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：拡散・相変態・状態図・蛍光X線ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

蛍光X線ホログラフィーは、原子によって散乱された波(X線)を、散乱されない波(X線)で干渉させ、その干渉パターン(ホログラム)を記録する撮像法であり、特定元素周辺の三次元原子像を一義的に再生できることを特徴とする。従来の回折法では解決困難な物質の構造の決定に対し有望であり、特に申請者らは、単結晶中の添加元素のサイト決定に有力であることを示してきた。一方、近年のホ

ログラム測定システムが目覚ましい技術的向上や、新規原子像再生アルゴリズムの開発により、半径20Å程度の三次元原子像をかなり明瞭に再現できるようになった。このような事実から、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X線吸収微細構造法(XAFS)とは異なり、特定元素のまわりの数原子先の原子配列(局所的中距離構造)を正確に知ることのできる第三の

構造測定手段として大きな期待を寄せられている。また、原子ゆらぎに対しても非常に敏感であり、得られる原子像を詳細に解析することにより、局所的な格子歪みに対する定量的な情報が得られる。我々は、このような蛍光X線ホログラフィーの特徴を活用し、混晶系物質において“長年解決されなかった課題”である、相反する現象のポーリング則とベガート則の両者を結びつけるモデルの構築と、局所的な格子歪を引き起こす原子配置を求めることができた。

さらに申請者らは、機能性材料の構造相転移機構の解明に対して有望であると考え、本手法を応用することを試みてきた。予備的な実験として、TiNi 系形状記憶合金の関連材料である $Ti_{50}Ni_{14}Fe_6$ 単結晶を試料として選定し、その相転移挙動を蛍光 X 線ホログラフィーで評価した。本材料は、常温から低温に向かって母相(P 相)、インコメンシュレート相(IC 相)、コメンシュレート相(C 相)が存在するが、P 相においては、均一に分布していた原子が、C 相では、半径 8\AA 程度のクラスター的な構造をベースにした不均質な構造へと変化したことが明らかとなった。また、クラスター内部は原子ゆらぎが凍結していることも分かり、相変態時のフォノンソフト化に対する極めて有効な構造的知見を提供できた。加えて、Fe に近接する Ti 原子が C 相においてロックされる現象を発見し、これがクラスタリングに大きく関与していることも明らかにした。このような新たないくつもの発見は、三次元原子像可視化・局所の中距離構造評価という蛍光 X 線ホログラフィーの強みが活かされた結果であり、種々の相転移現象の構造的知見を深化させられるという期待をもたらした。

2. 研究の目的

現行のホログラム測定システムでは、便宜的に窒素ガス噴き付け方式の試料冷却装置を用いて、試料の温度制御を行ってきた。しかしながら、この方式では、 100K 程度までしか冷却できない点や正確に試料温度を制御できない点がネックとなり、超伝導材料など、 100K 以下の温度で微妙な相転移現象を示す物質を測定対象とすることはできなかった。従って、本計画では、クライオスタットに極低温域でも動作可能なピエゾモーターを組み込み、 10K までの低温域で相転移が生じる材料をも測定できる専用の蛍光 X 線ホログラフィー装置を設計・開発する。また、 $Ti_{50}Ni_{150-x}Fe_x$ 系の試料に対し、より詳細にホログラム測定を行い、相転移機構の解明を行う。なお、相転移以外の研究に関しても、蛍光X線ホログラフィーの特徴を生かし、局所格子歪みの研究を期間内に行った。

3. 研究の方法

①クライオスタットホログラフィー装置の開発と Pd 単結晶の測定

図1に新しいXFH装置の写真とクライオスタットの内部の概略図を示す。装置の主な構成は、二軸のゴニオメーターと、その上に搭載しているクライオスタットである。クライオスタットの内部には、極低温でも動作可能なピエゾローターを取り付けている。本ピエゾモーターは、抵抗値を読むことにより角度の現在値を読むことができる。ゴニオメーターとピエゾローターを走査させ、試料から放出される蛍光X線の強度変化を測定することによりホログラムを測定できる。デモンストレーション用の試料として Pb 単結晶を室温と 5K で測定した。ホログラムパターンは、 13.2KeV の単色X線を用い、Pb $L\alpha$ 線を検出することによって行った。

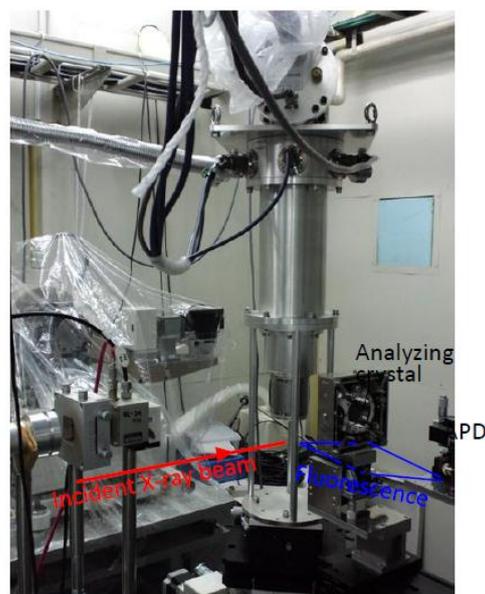


図1 クライオスタットを導入した新しい蛍光X線ホログラフィー装置。上は外観の写真であり、下は内部の概略図である。

② $Ti_{50}Ni_{150-x}Fe_x$ 系試料の測定

ここでは、常温から低温に向かってP相-IC相を示す $Ti_{50}Ni_{142}Fe_8$ のホログラム測定を、P相及びIC相において、Ni と Fe 元素に対して行った。用いた入射X線のエネルギー範囲は、

7.5~12.0keV(0.25 KeV ステップ)であり、NiとFeの蛍光は、それぞれグラファイト湾曲結晶で分光・集光し、高速検出器であるアバランシェフォトダイオードで検出した。

③ドーパント周辺の局所格子歪み

我々は、赤外線通信等に用いるInSbに0.5%ドーパしたGaの蛍光X線ホログラムを測定した。また、標準試料としてGaSbのGa蛍光X線ホログラムも観測した。Gaの蛍光X線の検出は、上記のように湾曲分光結晶とアバランシェフォトダイオードを用いた。入射X線のエネルギーは、10.5~14.0keV(0.5keV)の範囲のものを用いた。

4. 研究成果

①クライオスタットホログラフィー装置の開発とPd単結晶の測定

我々は、ピエゾローテーターの上にセットされている試料が、目的温度まで冷却されるように、試料プレートと冷却源を銀ワイヤーで繋いだ。図2は昇温時と降温時における試料と冷却源の温度変化をプロットしたものである。温度は抵抗温度センサーを用い、その位置は図1に示してある。昇温時も降温時も、両者の温度に殆ど違いはなく、試料温度が冷却源の温度によく追従していることが分かる。

図3は、室温と4Kで測定したときのPb単結晶の蛍光X線ホログラムパターンである。

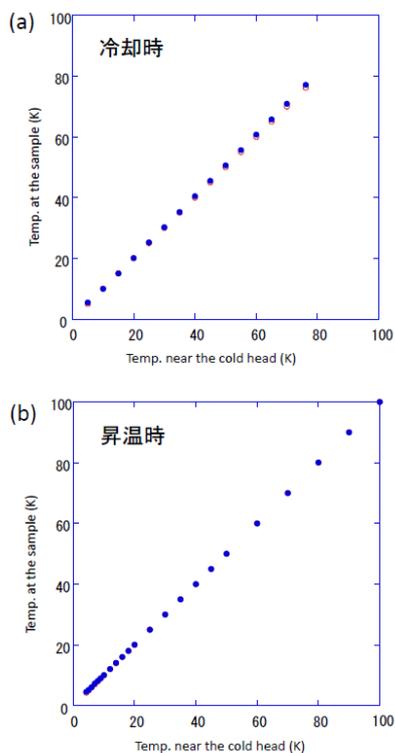


図2 (a)昇温時と(b)降温時における試料(filled circles)と冷却源(open circles)の温度のプロット。

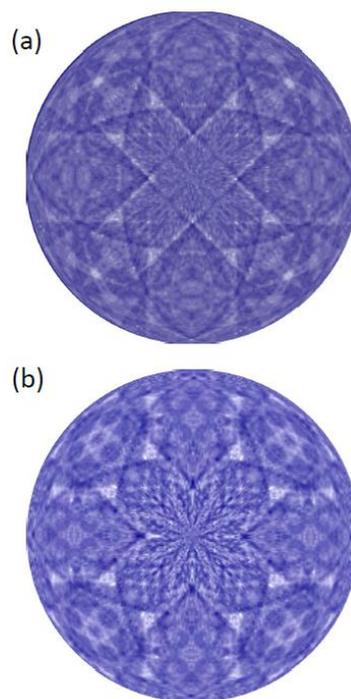


図3 (a)室温及び(b)4KにおけるPbの蛍光X線ホログラムパターン。

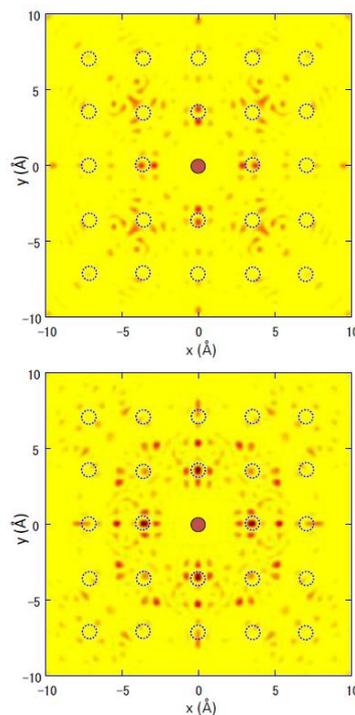


図4 (a)室温及び(b)4KのPbの蛍光X線ホログラムパターンから再生した原子像。

4Kのホログラムパターンは、室温のものに比べて、より細かな構造が現れてきている。その微差構造は、主にX線定在波線によるものだと思われ、特に高次反射によるX線定在波線が、冷却することによって強く現れてきて

いる。

図 4 は、室温及び 4K のホログラムパターンから再生した実空間像である。○の位置が理想的な原子位置であるが、4K の方が、これらの位置に強く原子像が再生されていることが分かる。Pb はデバイワラー温度が金属の中ではとりわけ低く、室温では大きく熱振動を起こしている物質である。この熱振動のために原子像の強度は減衰するため、冷却することによって、これを抑えられる。

②Ti₅₀Ni_{50-x}Fe_x 系試料の測定

図 5 は、Ti₅₀Ni₄₂Fe₈ における Fe 周りの原子像であり、図 6 は Ni 周りの原子像である。Ni 周りとは大きく異なり、Fe 周りのものは比較的、ほぼ全ての周辺原子が再生されるのに対し、Ni 周辺のもの、近接原子でも見えるものと見えないものが存在した。温度変化に関しては、Fe の方は、225K においては、より広い範囲で原子像が再生されているのに対し、100K の方では、その範囲が 8Å 以内に狭まっていることが分かる。このような傾向は、Ti₅₀Ni₄₂Fe₈ についても観測されており、ナノクラスター構造が形成されていることが示唆された。一方、低温相で Ni 周辺の局所構造に関しては、低温相では結晶格子の三倍周期のサイトに比較的強く原子像が再生された。また、3 倍周期の位置ではないが、図 6 (b) の○の位置には、低温相において非常に強く原子像が再生されている。このため、結晶構造全体としては、超格子を反映した構造になっているが、鉄周辺の局所的にはその状態が阻害されていることが分かった。

③ドーパント周辺の局所格子歪み

図 7 (a) 及び (b) は、それぞれ、(004) 面の In_{0.995}Ga_{0.005}Sb 及び GaSb の原子像である。両者を比較した際の、最も大きな違いは、第一近接原子の強度である。In_{0.995}Ga_{0.005}Sb の場合には、近接の Sb 原子像は非常に弱く、GaSb の場合には強く観測されている。図 8 は、半径 12Å までにおける、In_{0.995}Ga_{0.005}Sb と GaSb における Sb 原子像の強度をプロットしたものである。また、それぞれのプロットの下に、In_{0.995}Ga_{0.005}Sb と GaSb の原子像強度の比を示した。実に第一近接原子の強度は、標準試料の 37% である。このように強度が減少する理由は、原子半径の異なる Ga が In サイトに置換することによって、第一近接 Sb が大きく揺らいでいることが考えられる。この濃度における Ga-Sb 原子間距離は 2.67Å であり、マトリックスである In-Sb 原子間距離は 2.80Å であることを考えれば、約 0.13 Å 内側にシフトしていることになる。しかし、単純に内側にシフトするだけならば、原子像の強度は減衰することはない。

XAFS の結果から、Ga-Sb 原子間距離はかなり強固であり、動径方向のゆらぎも 0.05 Å

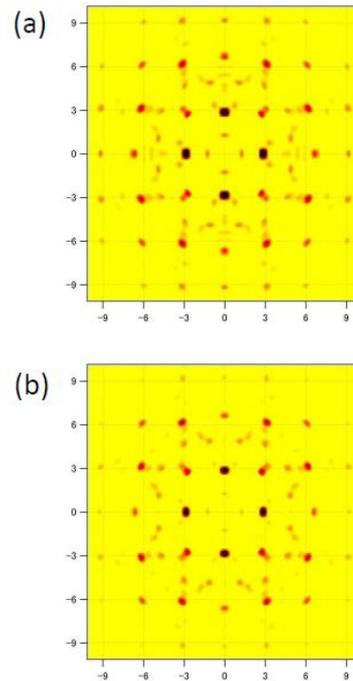


図 5 Ti₅₀Ni₄₂Fe₈ における Fe 周辺の原子像。(a):225K。(b):100K

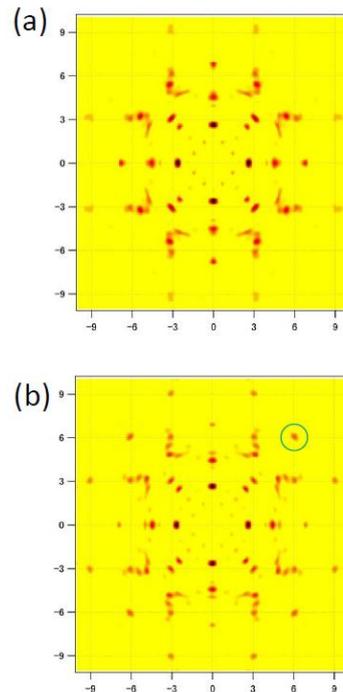


図 6 Ti₅₀Ni₄₂Fe₈ における Ni 周辺の原子像。(a):225K。(b):100K

と非常に小さいことが分かっている。このため、角度方向にのみ大きく揺らいでいることが分かる。この角度方向の分布を計算すると、 $\sigma_a=0.4\text{\AA}$ と非常に大きな値となった。このような変化は、Cd_{0.04}Zn_{0.96}Te における Zn 周辺の構造にも見られる。従って、ドーパント周辺

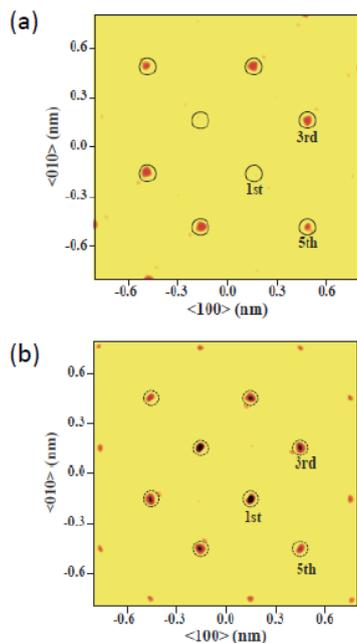


図7 (a) $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ 及び (b) GaSb における Ga 周辺の原子像。

の第一近接原子が、動径方向よりも角度方向に大きく変化するという現象は、比較的ユニバーサルな現象なのだと考えられる。さらにグラフを見ると、Ga から遠ざかるに従い、 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ と GaSb の原子像の強度値が近づいている。このことより、原子位置が安定化し歪みの緩和が起きていることが分かる。但し、第三近接原子の強度も標準試料の 71% であることから、ゆらぎが持続しており、十分に緩和していないことも分かる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① T. Yamamoto, K. Hayashi, I. Seki, K. Suzuki, and M. Ito, Pd-based metallic glass with a low glass transition temperature, *J. Non-cryst. Solids* 359, 46-50 (2013).

DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.029

② 八方直久, 林 好一, 細川伸也, 仙波伸也, X線ホログラフィーによる添加元素周辺の三次元原子イメージング、放射線 38 巻 1 号, 3-8 (2012).

③ K. Morishita, K. Hayashi, and K. Nakajima, One-shot spectrometer for several elements using an integrated conical crystal analyzer, *Rev. Sci. Instrum.* 83, 013112 (2012).

DOI: 10.1063/1.3677326

④ K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu, and T. Matsushita, X-ray fluorescence holography, *J. Phys. Condens. Matter* 24, 093201 (2012).

DOI: 10.1088/0953-8984/24/9/093201

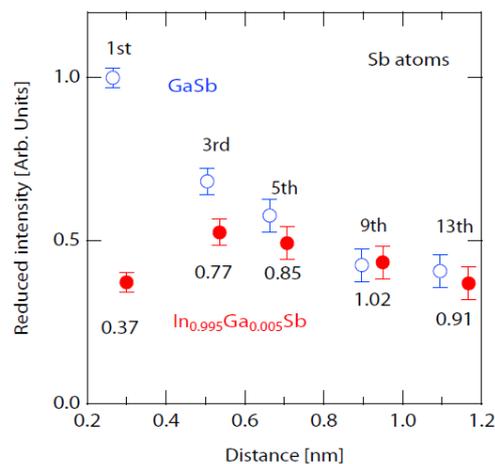


図8 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ 及び GaSb における Sb 原子像の強度。横軸は中心 Ga からの距離。

⑤ N. Happo, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Hosokawa and K. Hayashi, Lattice distortions in γ -ray detector material $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ probed by Zn $K\alpha$ X-ray fluorescence holography, *J. Electr. Spectros. Relat. Phenom.* 181, 154-158 (2010).

DOI: 10.1016/j.elspec.2010.05.008

⑥ N. Happo, K. Hayashi and S. Hosokawa, Data analysis of X-ray fluorescence holography by subtracting normal component from inverse hologram, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 116601 (2010).

DOI: 10.1143/JJAP.49.116601

[学会発表] (計 12 件)

① 林 好一, X線・中性子線ホログラフィーの現状と将来、第 73 回表面科学研究会 (招待講演)、2012 年 4 月 12 日、東京

② 林 好一, 蛍光 X線ホログラフィーの薄膜試料への応用、第 59 回 日本応用物理学会 (招待講演)、2012 年 3 月 15-18 日、東京

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<https://sites.google.com/site/atomichol>

ography/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 好一 (Hayashi Kouichi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：20283632

(2) 研究分担者

古原 忠 (Furuhara Tadashi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：50221560

山本 篤史郎 (Yamamoto Tokujiro)
宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40334049

掛下 知行 (Kakeshita Tomoyuki)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90127209

寺井 智之 (Terai Tomoyuki)
大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：20346183

松下 智裕 (Matsushita Tomohiro)
(財)高輝度光科学研究センター・制御・情報
部門・主幹研究員
研究者番号：10373523

鈴木 基寛 (Suzuki Motohiro)
(財)高輝度光科学研究センター・利用研究促
進部門・主幹研究員
研究者番号：60443553