

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02814

研究課題名(和文) 元素および電子状態選択性3次元原子配列と超低温物性の相関

研究課題名(英文) Correlations between element- and electron-states-selective three-dimensional atomic arrangements and low temperature nature of materials

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：蛍光X線ホログラフィーは、元素選択性に加えて価数やスピン状態に選択的な原子配列情報を、3次元原子イメージとしてモデルなしに得ることができる。本研究では、数々の機能性材料を原子配列の観点から議論することを試みるために、その物性が発現する超低温を達成する専用の冷凍機を開発した。そして、YbInCu₄価数転移物質について室温と7Kで測定を行い、Yb²⁺とYb³⁺イオンを区別した原子構造を、スパース・モデリングを用いた解析を行って求めた。続いて、FeSe_{0.4}Te_{0.6}高温超伝導体を対象とした実験を8Kで行い、特に過剰Feの存在などFeの価数選択的な原子配列情報を得ることを目指している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究によりまず、幅広い温度条件でホログラフィー実験を行うことが可能になった。それにより、超伝導をはじめ現象が発現する条件で詳しい原子配列を、元素選択的に3次元イメージとして求めることが可能となった。さらに、超低温での物性に重要な価数選択的な原子イメージの導出することを、データ科学を援用して具体的に実現した。これらは回折やXAFSなどの従来の原子構造解析の手法では容易に得られない。これらの成果は、多岐にわたる機能性物質群について多大なブレークスルーを与えることが期待できる画期的な手法を確立しつつあることを示す。

研究成果の概要(英文)：X-ray fluorescence holography (XFH) enables to construct three-dimensional atomic images without any special models, with a element- and valence-(or spin-) selective function.

In this study, a special cryostat for FKH was developed to discuss the structure-property relationship of several functional materials. Firstly, a YbInCu₄ valence transition material was measured at 300 and 7 K, and different atomic structures around the Yb²⁺ and Yb³⁺ were separately obtained by using a sparse modeling analysis of the obtained data. Secondly, an FeSe_{0.4}Te_{0.6} high-temperature superconductor was investigated at 8 K. At present, we are trying to obtain local atomic images, in particular, around the excess Fe atoms by using a valence-selective function in the FKH technique.

研究分野：放射光構造物性

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

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

新学術領域研究「3D 活性サイト科学」をはじめとするいくつかの助成を受けて、申請者らは、それまで典型的で単純な結晶にしか適用できなかった蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 法を発展させ、さまざまな機能性物質の複雑な結晶に適用してきた。特に、回折では原理的に難しい不純物について、その存在するサイトの決定や隣接原子位置のひずみなどを研究対象としてきた。すなわち、混晶半導体や希薄磁性半導体、熱電材料、トポロジカル絶縁体などに含まれる不純物などの特定元素のまわりの原子構造の特徴を明らかにしてきた。その過程で、構成元素の持つ価数やスピン状態など電子状態に選択的な情報を得ることができる可能性があることがわかっていった。しかしながら、XFH の測定条件は室温あるいは窒素ガス吹き付けによる 100K までの低温に限られており、超低温や高温、高圧力などの極端条件下の測定にはまだ技術的に未完成であり、機能性材料の構造学的な探求にはまだ大きな余地があった。

2. 研究の目的

機能性物質の物性は、回折で得られるような長距離周期性よりむしろ機能を発現する元素の局所構造に大きく依存する[1]。その解明には XFH が非常に有効であることはこれまでも示してきたが、本研究では、その測定条件を 10 K 以下の超低温まで大きく広げ、例えば高温超伝導体の超伝導状態を発現する条件での測定を可能とする。また、その原子構造の解明に重要な価数選択性を持つ研究方法を確立することを目指した。

3. 研究の方法

XFH の測定では、入射角 θ と方位角 ϕ をそれぞれ 75° および 360° の範囲で掃引する必要がある。 θ は、クライオスタット全体を回転させれば良いが、 ϕ は冷却部を回転させる必要がある。図 1 に、考案した XFH 測定用クライオスタットの試料部を模式的に示す。クライオ・ヘッドに小型のステッピング・モータを取り付け、正確に ϕ を回転させる。技術的な問題として、回転するモータが発生する熱の大きさと、 θ を回転させるためのゴニオメータに固定するクライオスタットの冷凍能力を最適化させた。 θ と ϕ を回転させて求める 1 つのホログラム測定に、室温での測定のおよそ 2 倍の約 3-4 時間で終わることができる。

図 2 に、大型放射光施設 SPring-8 に設置したクライオスタットの写真を示す。薄い Be 製の X 線窓を通して入射 X 線を導入し、発生する蛍光 X 線を再び窓を通して取り出し、円筒型のグラファイト分光器を用いて蛍光 X 線だけを選別し、APD 検出器で計測する。

通常の解析方法であるフーリエ変換では入力できるデータ量が不足する。原子は空間にそれほど多く存在できないと考えられるので、この研究ではスパース・モデリングの一つである L1 正則化を用いた解析を行った[2]。

価数選択性は、入射 X 線を吸収端付近でのある価数のターゲット元素に特徴的なスペクトル構造を示すエネルギーに設定することにより、ある価数を持つ元素からのみ蛍光 X 線を発生させることが原理的に可能であることによる[3]。

4. 研究成果

本研究ではまず、温度を変化させることだけによって価数を変化させることができる YbInCu₄ 価数転移物質を標準物質として、XFH 法により価数の異なる Yb イオンのまわりの原子配列を個別に求める方法が確立した[4]。YbInCu₄ は C15b 型 fcc 晶系で温度変化しない。Yb イオンは室温ではほとんど 3 価であるが、42 K で 2 価イオンが 20% 程度突然現れ、それに伴いさまざまな物性に変化が現れる。2 価イオンの原子半径は 3 価のものと比較して 17% 増加するが、格子定数は 0.15% 程度しか膨張しないので、2 価イオンは結晶中で窮屈になっており、転移による大きな格子ひずみが想定される。

図 3 は、300 K (□) および 7 K (■) での YbInCu₄ の Yb L_{III} XANES スペクトルを示す。低温での 2 価イオンの存在は、8.939 keV に現れる肩にはっきりと現れている。したがってこの入射 X 線エネルギー E_0 を用いれば、Yb²⁺ イオンからのみ蛍光 X 線が放出されるため、Yb²⁺ イオンのまわりの原子配列を観測できる。一方、8 eV だけ高い $E_0 = 8.947$ keV を選択すれば、2 価、3 価双方のまわりの原子配列が混在する。

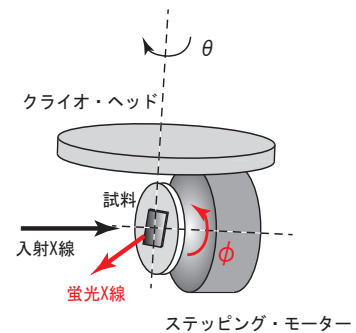


図 1 : XFH 測定用クライオスタットの試料部

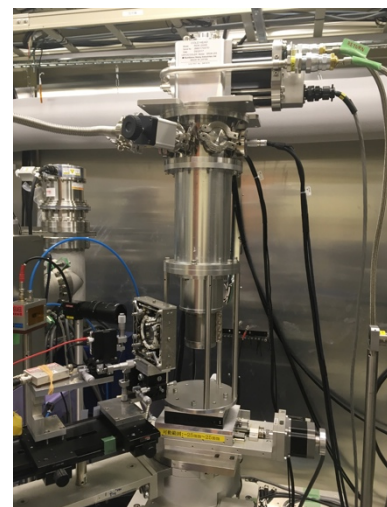


図 2 : SPring-8 に設置した XFH 測定用クライオスタット

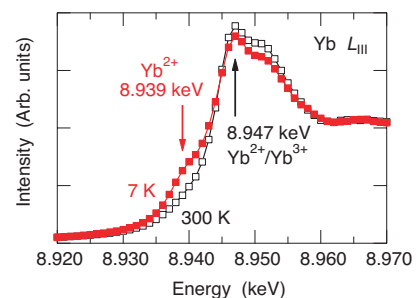


図 3 : YbInCu₄ の Yb L_{III} XANES スペクトル[4]

図 4 (a)に $E_0 = 8.939$ keV における 7 K の (001) 面における隣接 Yb 原子のイメージを示す。破線は結晶格子を示し、イメージ強度は図 4 (b)の横にカラー・バーとして示す。結晶格子の中心にあるべき最近接 Yb の原子イメージは弱い。最も特徴的なことは、第 2、第 3 近接 Yb イオンの形状が、図では十字形に、3 次元でイメージを観測すれば立体十字の形状をはっきりと示す。また、その十字を詳細に観察すれば、いずれも中心 Yb^{2+} イオンより遠い側が強く、近い側は弱い。これまでの XANES などのさまざまな実験より 42 K 以下では Yb^{2+} イオンの割合はおおよそ 20% であることがわかっているので、測定した 2 つのデータより概算した Yb^{3+} イオンのまわりの原子イメージを図 4 (b) に示す。図で明白のように、 Yb^{3+} イオンのまわりでは通常の fcc 的な原子配列をしている。

図 4 (c) は、これらの実験結果を説明する 2 価の Yb^{2+} イオンのまわりの原子配列を模式的に示す。第 2、第 3 近接 Yb イオンがそれぞれ立体十字の原子分布をしていると考えるよりは、中心にある Yb^{2+} イオンが最近接 Yb 原子を避ける 6 つの方向にシフトした分布をしていると考える方が自然である。また、中心原子の位置シフトにより、それに押された最近接 Yb 原子に大きな位置ゆらぎが生じ、その結果、それらの原子再生イメージが非常に微弱となると考えられる。

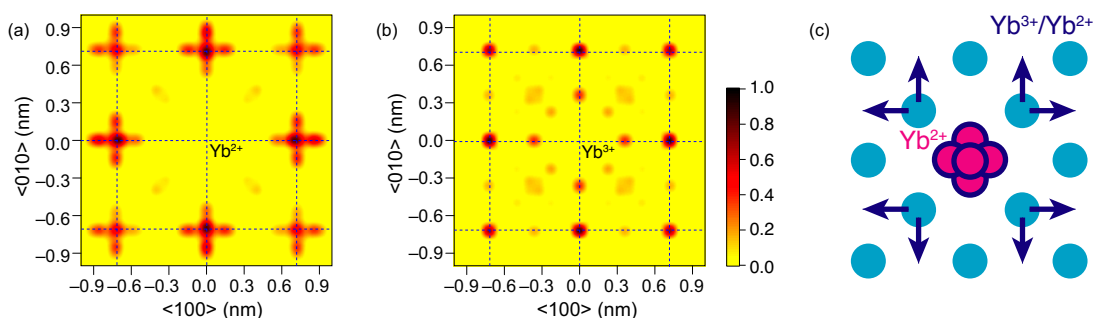


図 4 : (a) Yb^{2+} および (b) Yb^{3+} のまわりと推定される原子イメージと (c) Yb^{2+} のまわりを説明する原子配列モデル[4]

続いて、高温超伝導体 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ を対象として、SPring-8 で超伝導状態が発現している 8 K で $\text{Fe K}\alpha$ XFH を測定した。室温での測定は以前に行っている[5]。超伝導性は、正方晶中の Fe 原子層と Se や Te のカルコゲン層の間隔が重要な情報であると考えられている。また、Fe 元素が組成より過剰に存在することも超伝導性に大事な役割を果たすと思われる。通常の XFH の測定を行って Fe のまわりの平均的な原子配列を観測するとともに、Fe K XANES スペクトルに現れる価数の異なる過剰 Fe に関係すると思われる肩の部分に入射 X 線エネルギーを設定して、過剰 Fe のまわりの原子配列を選択的に観測し、過剰 Fe の存在する原子位置を同定することを試みた。また、入射 X 線エネルギーを Se K 吸収端付近に設定し、原子形状因子に現れる異常効果を利用して、隣接原子の Se 元素を選択的に観測する試みを新たに取り入れ、強い Te の原子イメージと重畳している微弱な Se 原子のイメージを選択的に取り出した。SPring-8 で得られた測定結果は現在でいいにデータ解析を行っており、得られる新しい原子配列の情報と超伝導性の関連性について早急に論文で公表する予定である。

この研究課題により、これまで従来の回折や XAFS で困難であった、価数選択的な原子配列の観測が超低温で可能となった。この特長により、価数が物性、機能を決定するさまざまな物質の、価数の異なる原子のまわりの局所構造を、XFH では知ることができる。例えば、遷移金属や希土類金属を含む磁性体や、光合成タンパク質 PSII などの価数が重要な役割を果たす物質の原子構造の基礎的研究に今後有力である。

引用文献

- [1] S. Hosokawa *et al.*, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **9**, 265-272 (2011).
- [2] S. Hosokawa *et al.*, *Physica Status Solidi B* **255**, 1800089-1-13 (2018).
- [3] S. Hosokawa *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, 120601-1-9 (2019).
- [4] S. Hosokawa *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **89**, 034603-1-5 (2020).
- [5] Y. Ideguchi, S. Hosokawa *et al.*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **230**, 489-498 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計51件（うち査読付論文 51件 / うち国際共著 12件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 細川伸也、八方直久、松下智裕、林好一	4. 巻 印刷中
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：YbInCu4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 印刷中
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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	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 YbInCu4 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 Kimura K., Yamamoto K., Hayashi K., Tsutsui S., Happo N., Yamazoe S., Miyazaki H., Nakagami S., Stellhorn J. R., Hosokawa S., Matsushita T., Tajiri H., Ang A. K. R., Nishino Y.	4. 巻 101
2. 論文標題 Local structure and atomic dynamics in Fe2VAI Heusler-type thermoelectric material: The effect of heavy element doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024302-1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.024302	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 J. R. Stellhorn, Y. Ideguchi, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, M. Suzuki, H. Okazaki, A. Yamashita, Y. Takano, and S. Hosokawa	4. 巻 255
2. 論文標題 Local structure of FeSe _{0.4} Te _{0.6} by low temperature x ray fluorescence holography	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi B	6. 最初と最後の頁 1800093-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201800093	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 -

1. 著者名 S. Hosokawa, J. R. Stellhorn, T. Matsushita, N. Happo, K. Kimura, K. Hayashi, Y. Ebisu, T. Ozaki, H. Ikemoto, H. Setoyama, T. Okajima, Y. Yoda, H. Ishii, Y.-F. Liao, M. Kitaura, and M. Sasaki	4. 巻 96
2. 論文標題 Impurity position and lattice distortion in a Mn doped Bi ₂ Te ₃ topological insulator investigated by x-ray fluorescence holography and x-ray absorption fine structure	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 214207-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.214207	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 該当する

〔学会発表〕 計98件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 53件）

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

〔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
研究分担者	木村 耕治 (Kimura Koji) (20772875)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (13903)	
研究分担者	中島 陽一 (Nakajima Yoichi) (50700209)	熊本大学・大学院先端機構・助教 (17401)	
研究分担者	下條 冬樹 (Shimojo Fuyuki) (60253027)	熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授 (17401)	