



展 TENBO 望

理工学部会 企画 *

軽元素局所構造解明のための 原子分解能中性子ホログラフィー



大山 研司
Ohoyama Kenji

(東北大学 原子分子材料科学高等研究機構, 金属材料研究所)



林 好一
Hayashi Kouichi

(東北大学 金属材料研究所)

1 はじめに：中性子ホログラフィーの必要性

現代の社会基盤を支える機能性材料は、多かれ少なかれ、異種元素を少量混ぜること（ドーピング）によりその性能を制御できる。例えばシリコンは、ホウ素や燐などを 0.001% 程度混ぜることで半導体としての性質を n 型^{*1} か p 型^{*2} かに制御できる。これは微量ドーピングがマクロな性質に大きな影響を与えることを意味している。構造物性の視点で考えれば、ドーピングされた微量異種原子（ドーパントという）周りで原子の構造はどう変わるか、そもそもドーパントはどこに入るのかといった、局所的な構造の実

験的検証が機能性解明に重要であろう。しかし、近年では pair distribution function (PDF) 法や X 線吸収微細構造法 (XAFS 法) などにより局所原子構造研究が可能になってはいるが、現段階では原子間距離の情報にとどまり、3 次元な原子構造を観測することはできていない。また、放射光施設を用いたとしても、ホウ素などの軽元素の局所構造情報を得るのは困難である。このため、シリコンのような代表的な材料であっても、ドーパントが本当はどのような状態でどこに入っているのかすら実験的な検証は十分ではない。

筆者らは、局所原子構造の観測手法として原子分解能ホログラフィー法に注目している。原子分解能ホログラフィー法は、波が原子に当たったときに生じる非干渉性散乱波（物質波）と、原子に当たっていない波（参照波）とでは位相差が生じることから、両者の干渉を観測することで局所的な 3 次元原子構造を再現する手法である。歴史的には 1986 年に A. Szöke が X

* 中性子応用専門委員会

^{*1} n 型：電圧が掛けられると伝導電子や自由電子など電子の移動により電化が運ばれる半導体。

^{*2} p 型：電圧が掛けられると正孔の移動によって電荷が運ばれる半導体。

線や電子線での原子分解能ホログラフィーを提唱し¹⁾、1990年代に光電子や蛍光X線を用いた原子分解能ホログラフィーの実験が行われた。現在では、光電子や蛍光X線を用いたホログラフィー法は、原子像観測手法として既に確立された技術である。

原子分解能ホログラフィー法が回折法やPDF法、XAFS法などに比べて優れている点は、(a) モデルなしで3次元な局所原子像が得られる、(b) ドープメントから約20 Åまでの中距離原子構造を再生できる、(c) 中心元素を選択できる、の3点である。特に(c)の元素選択性は重要で、狙ったドープメントから見た周囲の構造を知ることができるため、ドープが構造に与える影響を考える上で最適な情報を与えてくれる。

原子分解能ホログラフィーはヨーロッパ生まれの技術ではあるが、現在では、原子分解能ホログラフィーを駆使した物質材料研究において、日本が他国を大きく引き離している。ホログラフィーの結果が重要な意味を持った研究の例として、ZnTeにMnをドープした系での原子間距離の問題を挙げよう²⁾。X線回折で決定した最近接Zn-Te距離とXAFSで直接測定した最近接Zn-Te距離のMn濃度依存性に不一致があることが知られていたが、細川らは、蛍光X線ホログラフィー実験によりTe周りの第15最近接原子までもの3次元中距離原子構造を明らかにし、Mnドープにより局所構造と平均構造とに差異が生じることを可視化することで、X線とXAFSの矛盾を見事に解消すると同時に、局所構造理解の重要性を示した²⁾。

このように、日本においては、原子分解能ホログラフィー法は既に物質科学で重要な役割を果たしているが、光電子線とX線は水素、ホウ素、リチウムなどの軽元素には感度が低く、軽元素系の研究はまだ現実的でない。この点、中性子を用いれば、その高い軽元素感度を利用し軽元素を含む物質でも局所構造の解明が可能になる。また、中性子は物質の磁性を決定して

いる原子磁石であるスピンも観測できるので、将来的には局所スピン構造の観測も可能になるかもしれない。エネルギー材料での軽元素とスピンの重要性を考えれば、中性子ホログラフィーによる物質材料研究の実現が社会に与えるインパクトは大きい。

中性子ホログラフィーが実現可能であることは2001年にL. Cserらにより理論的に提案され³⁾、同年にB. Surらが世界初の中性子ホログラフィー実験に成功しているが⁴⁾、その後の物質材料科学への応用は不十分である。そこで筆者らは、局所構造研究の先進国である日本において中性子ホログラフィーによる軽元素系の局所構造研究を展開するため、開発を進めている。

2 原理

中性子ホログラフィー測定には、散乱中性子を計測するノーマル法と、試料で発生する γ 線を計測するインバース法の2種類がある。理解しやすいように、結晶ではなく原子2個からなる系を考えよう。図1(a)はノーマル法測定の概念図で、試料に入射した中性子は原子核Aで非干渉性散乱を起こし球面波を作る。この原子核Aを中心とする球面波が参照波で、いわば原子核Aが光源となっている。この参照波は距離dだけ離れた原子核Bで再び散乱され別の球面波が発生する。この球面波が物質波となる。参照波と物質波の2つの球面波は干渉を起こすので、非干渉性散乱起源でありながら検出される中性子強度は散乱方向及び原子間距離dによって異なる。すなわち、この微弱な干渉波に原子核A、Bの位置の情報が含まれている。検出される干渉波の強度は、A-Bを結ぶ線と散乱方向のなす角度を θ としたとき、以下のように記述できる。

$$I(\theta, \lambda) \cong 1 + 2\text{Re} \left(\frac{b}{2\pi d} e^{2\pi i d (\cos \theta - 1) / \lambda} \right) \quad (1)$$

λ は中性子の波長、 b は原子核Bの中性子散

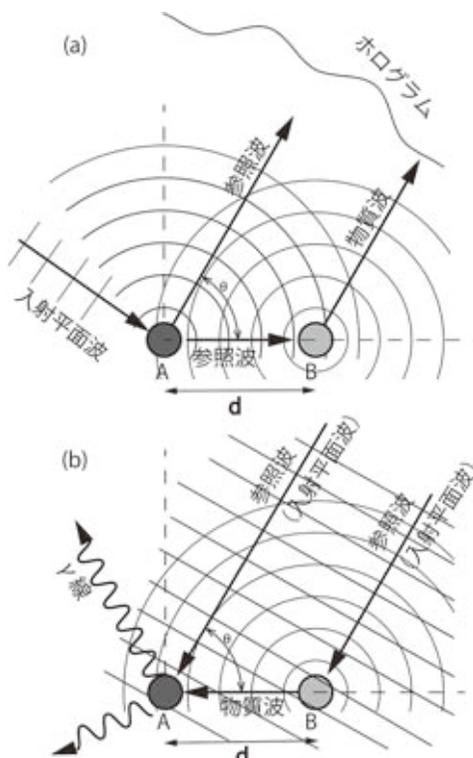


図1 原子分解能ホログラフィーの原理
 図1(a)がノーマル法，(b)がインバース法の測定である

乱長^{*3}である。 $I(\theta, \lambda)$ はホログラムと呼ばれ、ホログラフィー実験の測定データである。図2に典型的なホログラムの例を示す。これは後述のPdH_{0.78}での測定結果と比較するために、264原子からなる仮想的なPdH結晶の理論計算から得られたホログラムである。

一方、インバース法(図1(b))では、試料に入射する平面波が参照波となり、この入射平面波が原子核Bで散乱されて生じる球面波が物質波となる。この平面波(参照波)と球面波(物質波)も干渉を起し、試料内で定常波を作る。この干渉波はAとBの位置関係と参照波の入射方向で決まる。インバース法では、中

*3 中性子散乱長：原子核が中性子をどれだけ強く散乱するかを表す数値。

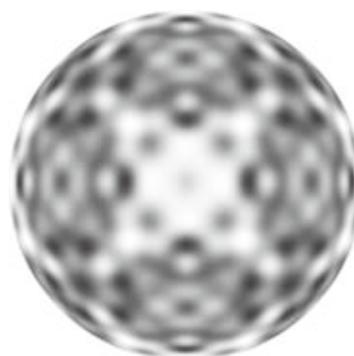


図2 ホログラムの例(計算)

性子の重要な性質として、中性子が原子核で吸収されると中性子強度に比例した γ 線が発生する事に注目する。図1(b)のように原子核Aから発生した γ 線強度を測定すれば、干渉で生じた定常波の原子核Aでの振幅が分かるからである。さらに、 γ 線強度の中性子入射方向依存性を測定することで干渉波全体が分かり、この干渉波からAとBの配置関係が分かる。この場合、原子核Aはいわば検出器の役割を果たしている。このインバース法においても、原子核Aでの定常波の振幅、すなわち計測される γ 線の強度は(1)式で記述でき、ノーマル法と等価のホログラムが得られる。

実験によりホログラムが得られれば、Helmholtz-Kirchhoffの式と呼ばれる次のフーリエ変換的な式により、原子像、正確にいうと散乱長密度が得られる⁵⁾。

$$U(\vec{r}) = \iint e^{-i\vec{k}\vec{r}} I(\vec{k}) d\sigma \quad (2)$$

ここで \vec{k} は入射中性子ベクトル、 $d\sigma$ は全立体角での積分を表す。

3 中性子ホログラフィーによるPdH_{0.78}の原子構造観測

筆者らは、(独)日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3及び大強度陽子加速器施設J-PARCの物質生命科学研究所施設MLFにおい

て、中性子ホログラフィー装置開発と応用実験を進めている。ここでは JRR-3 で行ったノーマル法ホログラフィーによる水素化物 $\text{PdH}_{0.78}$ の原子局所構造観測を簡単に説明する^{6,7)}。

ホログラフィー実験には、東北大学金属材料研究所が JRR-3 に設置している高能率中性子粉末回折装置 HERMES を用いた⁸⁾。結晶モノクロメーターにより単色化された波長 1.82 \AA の中性子を用いた。HERMES には 150 本の検出器が 1 度おきに配置されており、原子炉での回折装置としては非常に高い測定効率を持っている。測定では、HERMES の試料位置に $\text{PdH}_{0.78}$ 単結晶を置き、ビームに平行な軸周りに試料を回転させることで、ノーマル法ホログラムが得られる。図 3 は得られたホログラムから再現した室温での $\text{PdH}_{0.78}$ の局所原子構造で、周囲の黒い部分は、中心にある水素からみた散乱長の分布、すなわち原子構造に相当する^{6,7)}。色の濃い部分は散乱長が大きいことを意味し、薄いところほど散乱長が小さくなる。したがって原子は色の濃い位置付近に存在しているといえる。実線と破線の円は、平均構造から予想される Pd と H の位置を表す。図 3 は、264 原子からなる仮想的な PdH 結晶からのシミュレーション計算によるホログラム (図 2) から得られる理論的な原子核像とよく一致することから、今回の実験により信頼できる原子像が再現できたものと考えている。これは日本で最初の中性子ホログラフィーによる局所構造観測である。なお、図 3 では白黒表示のため Pd と H は区別がつきにくいだが、Pd の散乱長が正、H が負であることから、データでは両者を明瞭に区別することができ、それぞれの状態を評価できる。理論的な原子像との比較から、図 3 の原子位置が理論位置と基本的によく説明がつく一方で、図 3 には本質的でないピークが含まれること、原子が全体に中心方向にシフトした位置で再現されることも分かった。この解決については次章でふれる。JRR3 での実験では $T=100 \text{ K}$ での測定も行っており、低温では再現原子像で

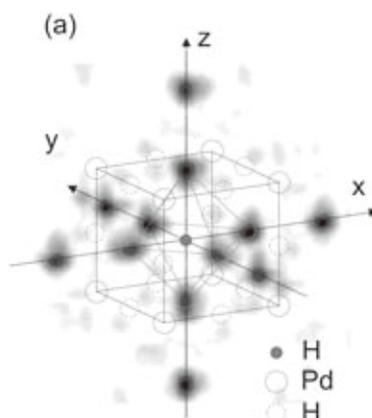


図 3 単結晶 $\text{PdH}_{0.78}$ での水素周りの局所原子構造
(文献 7) Fig.6 より転載：許可済み)

の水素のピークがシャープになることが確認できた。これは水素の熱振動の温度変化でよく説明できることから、ホログラフィー法による原子像の可視化により、局所的構造での水素の振動についても知見が得られることが分かった。

これまでに得られた成果から、筆者らの進めている手法により、日本でも水素を含む原子の局所構造観測が可能になったと考えている。本実験では水素量の多い $\text{PdH}_{0.78}$ を用いたが、L. Cser らは Cd を 0.26% ドープした Pd 単結晶でのインバース法中性子ホログラフィーを行い、Cd ドープメント周りの Pd 像を再現することに成功している⁹⁾。これはより微量ドープメントでも中性子ホログラフィーが可能であることを示唆している。

4 課題と今後の展望

日本でも中性子ホログラフィーでの水素の局所構造観測に成功したものの、本格的な研究への応用のために克服すべき課題として、偽原子像を取り除き原子像の精度を向上させること、再現原子像の位置の信頼性を向上させること、の 2 つが必要である。この問題点の主要原因は、JRR3 での実験で 1 つの波長でのホログラムのみしか得られていないことにある。蛍光 X

線ホログラフィーの経験から、波長の異なる多数のホログラムを解析に用いることで再生原子像の精度を大幅に向上できることが分かっているので、筆者らは、中性子での多波長測定実現のため、世界最強レベルの中性子強度を誇る J-PARC/MLF での中性子ホログラフィーに取り組んでいる。単に強度が強だけでなく、MLF では白色中性子ビーム^{*4}が発生していることが重要で、原理的には多波長での中性子ホログラムを短時間に得ることが可能と予想している。既に予備実験を開始しており、主要シンチレーション材料である Eu ドープ CaF₂ での原子像の再生におおよそ成功している。高精度での中性子ホログラフィーが実用化されれば、軽元素局所構造観測が可能になり、酸化物系、水素化物系機能性材料での機構解明に重要な役割を果たすだろう。テーマとして、シリコンにドープしたホウ素周辺構造と電気伝導の関係の解明、原子炉遮蔽材として重要なホウ素含有鉄でのホウ素周りの構造の解明からより高性能の遮蔽材の開発といった研究テーマを想定している。さらに野心的な取り組みとして、中性子磁気ホログラフィーも視野に入れており、これが実現すれば、局所スピン構造というこれまで誰も見るができなかったミクロな世界を解明できるかもしれない、そうなればスピントロニク

^{*4} 白色中性子ビーム：太陽光のように様々な波長を持つ中性子からなるビーム。

スはじめ磁性材料の機能性発現解明に大きなインパクトがあるに違いない。

【謝辞】

本稿で紹介した研究の一部は東北大学金属材料研究所の折茂慎一教授、高橋英志准教授、日本原子力研究開発機構の柴田薫氏らとの共同研究である⁶⁾。また、科学研究補助金「挑戦的萌芽研究」(課題番号：21654039, 24656004)、基盤研究(A)(課題番号：23244068)から研究補助を受けて実施された。

参考文献

- 1) Szöke, A., *AIP Conf. Proc.*, **147**, 361 (1986)
- 2) Hosokawa, S., Happo, N., and Hayashi, K., *Phys. Rev. B*, **80**, 134123(1)-(7) (2009)
- 3) Cser, L., Krexner, G., and Török, Gy., *Europhys. Lett.*, **54**, 747-752 (2001)
- 4) Sur, B., Rogge, R.B., Hammond, R.P., Anghel, V.N.P., and Katsaras, J., *Nature*, **414**, 525-527 (2001)
- 5) Barton, J.J., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1356-1359 (1988)
- 6) Hayashi, K., Ohoyama, K., Orimo, S., Nakamori, Y., Takahashi, H., and Shibata, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2291-2293 (2008)
- 7) 林好一, 大山研司, 表面科学, **33**, 290-295 (2012)
- 8) Ohoyama, K., Kanouchi, T., Nemoto, K., Ohashi, M., Kajitani, T., and Yamaguchi, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319-3326 (1998)
- 9) Cser, L., Török, Gy., Krexner, G., Sharkov, I., and Faragó, B., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 175504(1)-(4) (2002)