

物質科学 X線発光分光

微量元素の埋もれた電子状態の観測

希土類元素は、様々な高機能性材料に利用されており、近年は、それらを含む天然資源の探査や回収が課題となっています。天然鉱物中に含まれる元素は、特にその量が微量な場合、分析手法に限界がありました。例えば、地殻物質中のユーロピウム (Eu) 含有量は通常1 mg/kg以下であり、天然試料中のEuの電子状態を従来法で直接検出することはできませんでした。特に、この検出限界はEuの濃度ではなく、同じ天然試料中に含まれるマンガン (Mn) の強い蛍光線の重量によって決まってしまう。したがって、Euの電子状態の決定には、EuとMnの蛍光線を分離することが不可欠となります。

X線発光分光 (図1) は蛍光X線を高いエネルギー分解能で観測する手法であり、従来の蛍光X線分析に利用されるエネルギー分析が可能な半導体検出器では観測不可能であった微量元素の蛍光X線を抽出することができます。また、その高いエネルギー分解能という特長は、従来のXANESスペクトル構造を明瞭化するため、電子状態の詳細を観測することが可能となります。本研究では、X線発光分光を用いて、従来型XANES測定の課題を解決し、高エネルギー分解能 (HERFD) XANES測定によって、Eu濃度が5 ppm以下の一般的な造岩鉱物であるカリ長石 (地質調査所発行の岩石標準試料JF-1 (大平長石:長野県南木曽町産のカリ長石); 図2) のEu価数の決定に成功しました。

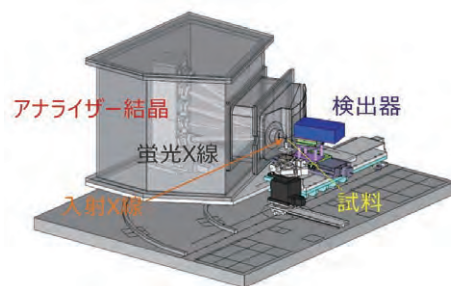


図1. X線発光分光器の概略図。試料からの蛍光X線をアナライザー結晶によって高いエネルギー分解能で分光かつ集光を行い、検出器でその強度を計測する。

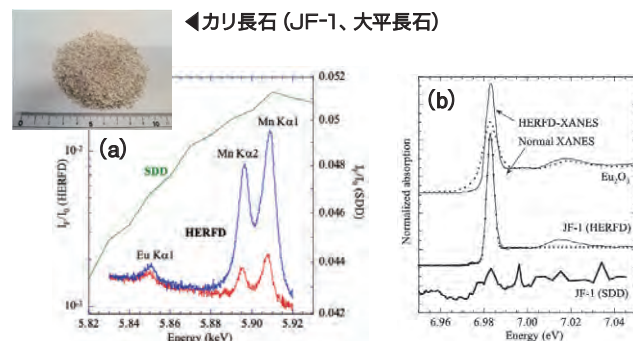


図2. (a) 半導体検出器 (SDD) およびX線発光分光 (HERFD) 法を利用したJF-1試料の蛍光X線スペクトル。(b) SDDとHERFD法を利用したJF-1試料のXANESスペクトル。

BL39XU 東京大学 小長谷 莉未、高橋 嘉夫
論文: R. Konagaya *et al.*, *Chem. Lett.* **50**, 1570 (2021)

物質科学 室温・低温・高圧力下X線回折

超高压力下で高温超伝導を示す硫化水素の結晶構造を解明

常圧では超伝導を示さない物質も、高圧力下では超伝導体となる物質があります。そのような物質の中でも、水素や水素を多く含む化合物は超高压力をかけることで室温超伝導体となることが昔から期待されていました。近年、硫化水素が150万気圧 (150 GPa) の超高压力下で-73℃の超伝導転移温度 T_c を示すことが発見され、これまでの最高値であった銅酸化物系超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の T_c (図1▲) を30℃以上も更新し、地球表面の最低温度 (-93℃) を超えました。

硫化水素は高圧力下で高温超伝導を示す水素化物という物質系の先駆けとなりましたが、その超伝導機構の解明に重要な結晶構造は不明でした。そこで本研究では、SPring-8の高圧専用ビームラインBL10XUで110から190 GPa、室温から-263℃の圧力・温度領域で粉末X線回折と電気抵抗の同時測定を行い、高 T_c 相の結晶構造を調べました。硫化水素は硫黄と水素という軽元素で構成されるうえ、超高压力発生のために試料サイズが直径30 μm 以下と極めて小さく薄いため、BL10XUで使用できる高輝度・高エネルギー (30 keV) かつ、半値幅2 μm に集光されたX線が大変有用で、圧力発生装置中の微小な試料の分布も調べることができます (図2)。本研究の結果、高 T_c 相は硫黄原子が体心立方構造で並ぶ H_3S であり (図1右)、高圧力をかけられた硫化水素 H_2S は H_3S と硫黄に分子解離することを世界で初めて明らかにしました。

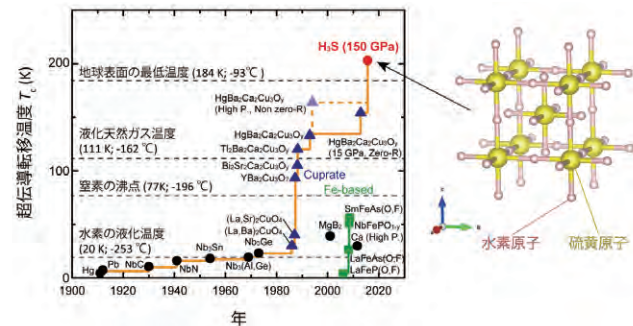


図1. (左) 超伝導転移温度 T_c の推移と (右) 硫化水素の高温超伝導相 (高 T_c 相) の結晶構造 (予測)。

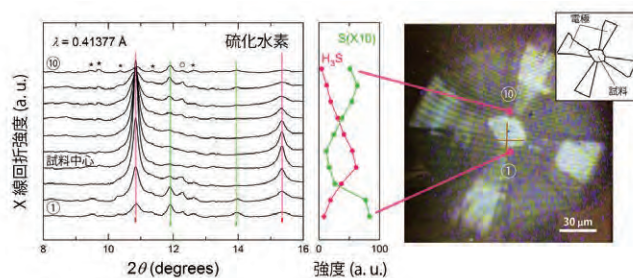


図2. (左) X線スキャンによる圧力装置内の試料の分布と (右) 試料付近の顕微鏡写真。試料の中心付近に H_3S が多く存在していることがわかる。

BL10XU 大阪大学 榮永 茉莉

物質科学 光電子ホログラフィー

ダイヤモンド中のドーパント原子立体配列の解明

ダイヤモンドは宝石に使われるほどの美しさだけでなく、高強度、耐熱性、絶縁性能などの優れた特性により応用上も重要な物質です。炭素というありふれた元素の結晶であるため、資源の少ない我が国にとって、元素戦略的な観点からも注目されています。優れた絶縁性は、微量元素のドーピングにより高性能な半導体として機能することにつながるため、次世代パワーデバイスや量子センサーなどへの応用が期待されています。デバイス応用のためには、微量元素ドーピングによりダイヤモンド中に電子またはホール (電子の抜け殻) を導入し導電性を付与することが必要です。p型半導体はホウ素ドーピングにより、n型半導体はリンドーピングにより制御可能であり、これらの高品質化がデバイス性能に関わる重要な因子となります。

本研究では、化学気相成長法により作製したリンドーピングn型ダイヤモンド薄膜 (リン濃度: 0.06 atom%, 産総研 加藤光氏により提供) に対して、超高精度光電子ホログラフィー実験 (図1) を行うことにより、従来技術の電子顕微鏡やX線結晶構造解析では不可能だった、ダイヤモンド中のリン元素の3次元的な原子配列構造を世界で初めて明らかにしました。結果は、ドーピングしたリン原子が、(a) リン原子がダイヤモンドを構成する炭素原子と置き換わった構造 (格子置換構造) と、(b) 隣り合う炭素原子が2つ外れて、その中間位置にリン原子が存在する構造として導入されることを見出しました。電気特性として、(a) の構造はダイヤモンド結晶中に電子を放出する、電氣的に活性な構造であるのに対し、(b) は逆に電子を捕獲してしまう不活性な構造です。さらに、構造 (b) はダイヤモンド成長方向に配向していることも観測されました。ダイヤモンド中のリン原子配列構造と電氣的活性化状態が“見える”ようになったことから、ダイヤモンドの結晶成長条件を変えながら、この測定による構造の変化を観測することで、不活性構造を抑制して活性な構造の濃度を上げるなど、より高度な試料合成の戦略を立てることができるようになります。

BL25SU 岡山大学 横谷 尚陸、奈良先端大 松下 智裕
論文: T. Yokoya *et al.*, *Nano Letters* **19**, 5915 (2019)

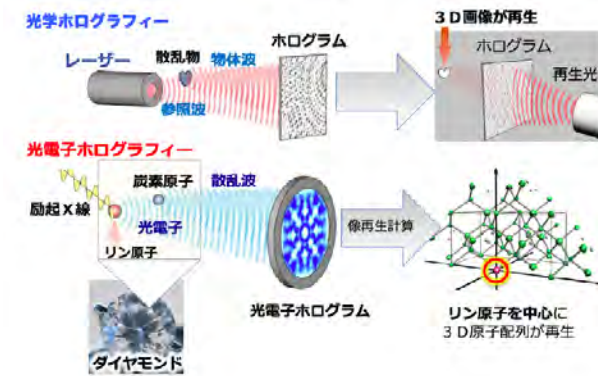


図1. 光電子ホログラフィーの原理図

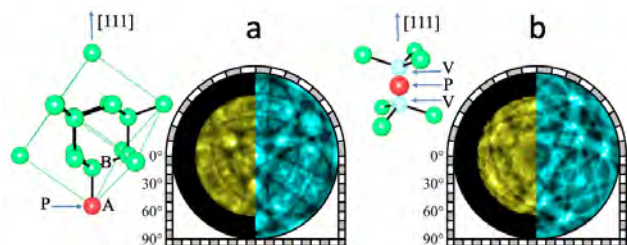


図2. 光電子ホログラムと再生されたダイヤモンド中のリンの原子配列

物質科学 時分割構造X線回折

原子の動きを100万分の1秒でとらえる

圧電体結晶は、電界を印加するとマクロに伸縮したり変形したりします。この現象は、19世紀の終わりにJ.キュリーとP.キュリーによって発見されました。今日では、この現象を用いたピエゾ (圧電) 素子が、プリンターのインク噴出制御や携帯のタッチパネルなどに応用され、わたしたちの生活に欠かせないものになっています。圧電体が大きく外見変化するしくみとして様々な機構が議論されていますが、本質的なしくみを理解するためには、電圧がオンになった瞬間からマイクロなレベルで結晶中の原子が変位するまでの過程を調べる必要があります。しかし、この原子変位は極めて小さく検出が困難なため、これまで、結晶格子の運動さえも明らかにできていませんでした。

本研究では、SPring-8 BL02B1の持つ精密結晶構造解析技術と高速時間分解計測技術 (図1) という2つの先端計測技術を融合して、圧電振動する圧電体結晶の結晶格子の時間変化をマクロ秒オーダーでその場計測することに世界で初めて成功しました。電界印加によって引き伸ばされた結晶格子が、あたかもバネが減衰振動するように変化していく様子が世界で初めて観測されました (図2)。特に、結晶が大きく伸びる直前の分極反転が起こっている最中に、結晶格子が一度縮むという興味深い現象も観測できました。この成果をきっかけに、今後、ナノ秒やピコ秒オーダーでの原子変位のダイナミクスの研究が進展し、動作している電子デバイス中の原子の挙動をあたかも透視して観測することができるようになると期待されます。同時に、コンデンサや電池などの蓄積デバイス用新材料の開発にも応用できる計測技術と考えられます。

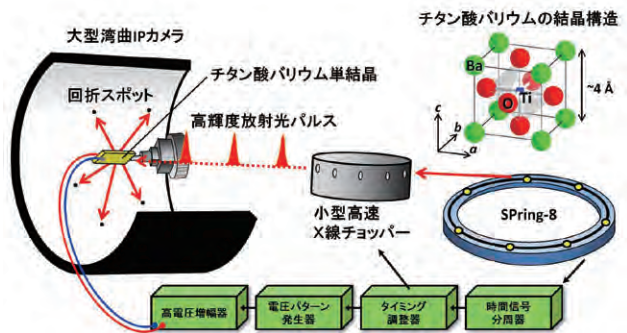


図1. SPring-8の放射光パルスを用いた時分割X線回折実験

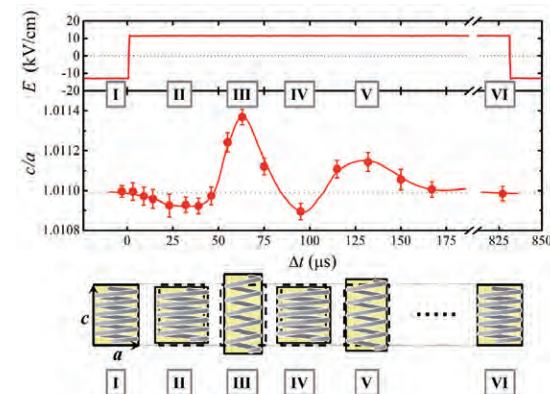


図2. 電圧 E に対する圧電体結晶のダイナミックな応答

BL02B1 広島大学 森吉 千佳子、黒岩 芳弘