材料科学での中性子の新しい使い方：白色中性子ホログラフィー

大山 研司, 林 好一*

(茨城大学 理工学研究科, 名古屋工業大学 工学研究科*)

Novel Usage of Neutrons: White Neutron Holography

Kenji Ohoyama and Kouichi Hayashi*

Graduate School of Science and Technology, Ibaraki University and

Graduate School of Technology, Nagoya Institute of Technology*

ABSTRACT

In this article, the novel neutron technique, white neutron holography, is introduced. White neutron holography is an indispensable probe for local atomic structures around dopants in functional materials. The advantages, brief principle, and recent results are explained. We believe that white neutron holography will be a novel probe which characterizes materials science in J-PARC.

Keywords: *local atomic structure, functional materials, white neutron holography*

1. 材料科学でのホログラフィーの役割

J-PARC では世界最高峰の装置群が輝かしい成果をあげているが、この小文では、それら J-PARC 装置とは少々異なる新しい中性子の使い方として、J-PARC オリジナルの手法である白色中性子ホログラフィーを紹介したい。

J-PARC の中性子実験では、ラジオグラフィーを除けば Q- ω 空間ないし Q 空間で測定を行なっていて、これは物質中の空間的周期性に対する物理量を測定していることを意味する。一方で、機能性材料においては結晶中の非周期構造が決定的な役割を果たしている場合がある。たとえば、Si 半導体では、B や P など異種元素をわずか 10^{-3} ~ 10^{-7} % 程度ドーピングすることで抵抗率が桁々も変化することを利用して半導体製品として機能させている。不純物ドーピングがキャリアドーピングに対応するのはもちろんだが、構造物性の視点では、ドーパント周りの原子構造がどのように変化したのか、が重要であることは容易に想像できる。

Fig.1. Local atomic structure around a dopant, which is slightly distorted from the average structure.

Fig. 1 は異種元素ドーピングによる周囲の原子構造の変化のイメージ図である。このようなドーパントまわりの構造をここでは局所構造と呼ぶ。この局所構造が機能性発現の鍵であろうし、そもそもドーパントが格子中のどの位置に入るのかも局所構造観測によって決定することができる。しかし、Fig. 1 の孤立した局所構造には並進対称性がないため、通常の間折法は局所構造観測には無力である。したがって、ドーピングによる局所構造の変化、あるいはドーパントの位置の確定は、その重要性にもかかわらず十分とは言えなかった。

この局所構造の観測に有効な手法のひとつが原子分解能ホログラフィー(以下、ホログラフィー)である[1,2]。ホログラフィーは放射光 X 線、光電子線を用いてすでに広く用いられており、他の原子観測手法、たとえば、通常の間折法、二体分布関数 (PDF) 法、X 線吸収微細構造 (XAFS) 法などと比べ、以下の重要な強みがある。

- 1) 試料中の特定の元素 (ドーパント) の周囲のみを選択的に観測できる
- 2) ドーパント周りの局所構造を三次元でモデルなしで可視化できる。
- 3) 中心原子から約 20 Å の範囲を可視化可能で、局所構造から平均構造への変化を観測できる。

元素選択的観測は間折法、PDF 法にはない強みであり、また局所構造観測の代表的手法である XAFS 法と比べても 2), 3) は大きな利点である。モデルなしに直接三次元像を可視化できることから、ホログラフィーは原子イメージング法とも言

える．このような利点を生かし，日本においては放射光 X 線，電子線を用いて局所構造研究に活発に利用されているおり，すでに，希薄磁性半導体，リクサー，トポジカル絶縁体，超伝導体などで独創的な成果があがっている[3-9]．ホログラフィーが決定的な役割を果たした一例として， TiO_2 薄膜での室温強磁性について簡単に紹介する．半導体 TiO_2 薄膜に Co を 5%程度ドーピングすると， $T_c \sim 600 \text{ K}$ をもつ室温強磁性状態が発現することが知られており[10]，当然 Co と周囲の環境の変化の理解が重要となるが，電子顕微鏡では構造の異常は観測されなかった．そこで Hu らは蛍光 X 線ホログラフィーにより Co 周りの原子構造を可視化し， Co を 1%ドーピングした常磁性 TiO_2 では，単純にルチル型構造のまま Ti と Co が置換しているのに対し， Co を 5%ドーピングした強磁性 TiO_2 では， Co 近傍の原子構造が CoO_2Ti_4 と同じ亜酸化物構造をとる事を明らかにし，この亜酸化物構造がルチル型 TiO_2 内で安定化することが強磁性発現の鍵となることを見事に示した[3]．これは，ドーパントが原子構造に与える影響を観測することで，物性の起源を解明できた好例といえよう．

一方で，X 線，電子線では B などの軽元素を高精度で観測することができないため，長い研究と利用の歴史がある Si でさえ，ドーピングされた B が格子のどこにいるのかは実験的には検証されていなかった．（もちろん，B が Si 位置にはいることは周知のことではあるが．）一方で，近年の機能性材料においては，H, Li, B などの軽元素が重要な役割を果たしていることから，中性子でのホログラフィーが材料科学にとって必要となる．

中性子ホログラフィーは，2001 年にハンガリーの Csér らにより提案され，同年に Sur らによって Chalkriver 研究所において最初の実験が成功している[11,12]．国内では 2008 年に筆者らにより JRR-3 の単色中性子を用いて $\text{PdH}_{0.76}$ 単結晶での水素まわりの局所構造の観測に成功している[13]．しかし，これまでの中性子ホログラフィーでの原子像は精度が不十分であった．ホログラフィーの原理的な特徴として，単一波長のみでの測定ではかならず真の原子位置と対称な位置に偽の原子像が生じ，これが再生原子像を劣化させてしまうからである[2]．原子像の信頼性を高めるには，複数の波長での測定が必須であり，実際，放射光でのホログラフィー実験では 5~10 の波長で測定し，全部のデータを統合して解析する．しかし原子炉での中性子実験では JRR-3 の例でいえば 1 波長の測定でも約 4 日かかり[13]，複数波長測定は現実的ではないため，過去の中性子ホログラフィー実験はデモ測定にとどまっていた．

中性子での多波長ホログラフィー実験を実現し，原子像の信頼性を劇的に向上させたのが，2017 年に筆者が開発した「白色中性子ホログラフィー」である[14,15]．J-PARC での白色中性子とイベント処理を最大限活用することで，1 度の測定で最大 130 の異なる波長での測定を可能にし，後述する

Eu ドープ CaF_2 での局所構造を高精度で可視化することに成功した[14]．使用する波長の数は原子像の信頼性に直結することから，白色中性子ホログラフィーでの原子像の精度が放射光 X 線でのそれを凌駕する可能性すら秘めている．実際，これまでの経験では，中性子での原子像の方が放射光 X 線での原子像よりも明瞭であることが，重元素であっても起きている．その意味でも，白色中性子ホログラフィーは J-PARC を特徴づける新たな顔の一つになりうると期待している．また，J-PARC と放射光施設でのホログラフィー実験の試料サイズはもちろん大きく異なるものの，1 つの試料の測定に必要なマシンタイムはどちらも約二日である．同じ時間で同程度の精度の結果が得られることから，中性子と放射光 X 線のホログラフィーは，同格の存在感をもつ相補的利用の好例となる．

2. 白色中性子ホログラフィーの原理

Fig. 2 は J-PARC で行われている白色中性子ホログラフィーの原理図である[14,15]．基本的には放射光施設での蛍光 X 線ホログラフィーのインバースモードと同じ原理である[2]．入射中性子ビームは平面波であり，試料中の原子 B などでも散乱され球面波が生じる．この球面波と別の球面波の遠方での干渉がブラッグ反射を生むが，原子 B で生じた球面波は入射平面波ともわずかに干渉を起しており，試料中に定在波が生じる．この定在波には原子 B の位置情報が含まれており，もし原子 A の位置でこの中性子定在波の強度を観測することができれば，原子 A からみた原子 B の位置を決定できる．原子 A 近傍のどの原子も同様の定在波をつくるので，結局，定在波を測定できれば原子 A 周りの局所構造が観測できる．

Fig. 2. Principle of white neutron holography. A is the dopant.

問題は原子 A 位置のみの定在波強度をどう測定するか、である。ドーパントである原子 A がホウ素や Eu のように吸収断面積の大きい元素である場合、中性子吸収によりドーパントから即発ガンマ線 (Fig. 2 の波線) が等方的に発生する。このガンマ線の強度は原子 A 位置の中性子強度に比例し、その中には定在波の成分も含まれている。B や Sm などであれば即発ガンマ線強度は他の元素、たとえば Si からの即発ガンマ線よりも圧倒的に強いので、この強度差が元素選択性を保証する。この原子 A からのガンマ線強度を試料を回転させながら測定し、それを k 空間で球体に貼り付けたのが「ホログラム」である。ホログラム $\chi(\vec{k})$ は以下のよう表される。

$$\chi(\vec{k}) = 2 \sum_i \frac{b_i}{r_i} \cos(kr_i - \vec{k}\vec{r}_i) \quad (1)$$

ここで、 $\vec{k}$ は入射ビームの波数ベクトル ($k=2\pi/\lambda$) だが、ホログラフィーでは向きを入射ビームと反対にとる。この $\vec{k}$ をホログラム上の位置ベクトルとするためである。 r_i と b_i は i 番目の原子とドーパントとの距離とその原子の核散乱長である。(1) 式からわかるように、ホログラフィー実験では散乱ベクトルは意味をもたない。

Fig. 3(a) は中性子ホログラフィー実験で得られた中性子ホログラムの例で、標準試料として Cu 単結晶を用いた。この場合は、ドーパントではなく各 Cu 周囲の歪みのない原子像を観測していることになる。Fig. 3(a) で幾何学的な模様が観測されており、これが中心原子周りの原子構造を反映している。Fig. 3(b) は半径 100 Å の Cu クラスターモデルから得られたホログラムのシミュレーション結果で、Fig. 3(a) と 3(b) の幾何学模様は細部までよく一致しており、Fig. 3(a) のホログラムには原子構造が観測されていることがわかる。

Fig. 3(a) のようなホログラムから原子像を得るには、Barton 法とよばれる以下の式を用いる [14,15]。

$$U(\vec{R}) = \sum_k e^{ikR} \int_{\sigma} \chi(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{R}} d\sigma \quad (2)$$

ここで、 $\vec{R}$ は実空間での位置ベクトル、 $d\sigma$ はホログラム上の微小面積である。白色中性子ホログラフィーの場合、広い範囲の値をもった多数の k を用いている。初期状態である平面波を干渉に用いるため、回折実験での位相問題がここには含まれないことが重要で、モデルなしに直接実空間での核散乱長分布、すなわち原子像が得られる。当然ながら、三次元原子像を得るには三次元の $\chi(\vec{k})$ が必須なので、試料が単結晶である必要がある。

Fig. 3 は $\lambda=1.65$ Å でのホログラムなので、いわば薄皮一枚の球体だが、白色中性子ホログラフィーのホログラムは、 k の大きさ (ホログラムの半

Fig. 3. An obtained neutron hologram of Cu with $\lambda=1.65$ Å. (a) Experiment, (b) Simulation.

径) に十分な幅があるため、厚みのあるホログラムとなる。三次元原子像を得る上で、薄皮一枚のデータと十分な厚みがあるデータとでどちらが有利か、は明らかであろう。これが白色中性子を用いることで高精度の原子像が与えられる理由の一つである。

測定は、J-PARC の BL10 で装置グループの全面的な協力を得て行なっている。測定はシンプルで、 ω - ϕ 二軸ゴニオで試料を回転させ、試料からでるガンマ線を検出し、Fig. 3 のホログラムを得る。このとき ω 軸は鉛直、 ϕ 軸は水平に置いてある。試料と検出器の距離は約 100 mm ~ 170 mm、線源から試料までの距離は 14.0 m である。測定は ω 角を固定し ϕ 軸を連続で 360° 回転する過程を繰り返す。角度と強度は TriggerNet を用いたイベント処理で結びつき、ホログラムが得られる。典型的な実験での ω 角の範囲は 10° から 170° で、放射光 X 線では装置の構造上の制約から 0°-75° 程度であるのと比べると、より広い範囲でデータが得られる。このことは対称の低い構造での解析で非常に重要であり、中性子ホログラフィーの強みである。必要な試料サイズは、B ドープ試料ならば 5 mm 角程度の試料で成功例がある。

ホログラフィー実験装置の特色として、高精度の原子像を得る上で他の分光器や回折装置のよう

な意味での高分解能は必要ない、という点が挙げられる。多数の波長でホログラムを作る際には、いわばある波長幅で $I(\lambda)$ を切り取りその範囲のカウントを積分してデータ化しているため、モデレーター上でのパルス形状は直接的には原子像に反映されない。また、ドーパントから等方的に発生する即発ガンマ線を検出するため、試料—検出器間の角度分解能も不要で、逆にひたすら立体角を大きくする方が効率的である。この意味で、白色中性子ホログラフィー装置は比較的作るのが簡単、と言えるかもしれない。ただし、中性子ホログラフィーは生まれたばかりの手法であり、装置パラメーターの何が原子像の精度に最も重要なのか、は今後検討していかなければならない。

5. 最近の成果

白色中性子ホログラフィーの成果として、B ドープ Si と代表的シンチレーション結晶 CaF_2 での結果を簡単に紹介する。Fig. 4 は白色中性子ホログラフィーで可視化した 0.26 at% ^{10}B doped Si での B (中央) 周りの局所原子構造である[15]。通常の結晶構造ではなくて、B 周りにだけ存在する局所構造であることに注意いただきたい。Fig. 4 から、B 周りの Si はダイヤモンド構造をとっていることが確認され、B は確かに Si と置換していることが示された。これはすでに広く知られていることではあるが、実験的な証拠が得られたのはこの白色中性子ホログラフィー実験が初めてであり、予想通りではあってもその重要性は理解いただけると思う。また、わずか 0.26 at% の含有量の元素から情報が得られる、ということも中性子としては驚異的なことである。

Fig. 5 は代表的シンチレーション結晶である Eu ドープ CaF_2 での Eu (中央) 周りの局所構造である[14]。Fig. 5A が測定結果から得た Eu 周りの原子像、Fig. 5B は母物質 CaF_2 での Ca 周りの原子像

Fig. 4. Local atomic structure around B in 0.26 at% B doped Si. (Reproduced from Figure 14 of ref. 15 with permission. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

のシミュレーションである。Fig. 5A の Eu 周りの構造が Fig. 5B のシミュレーションと一致することから、Eu は Ca 位置に入ることがわかる。一方、 CaF_2 中の Eu は三価になっていることがわかっていて、 Eu^{3+} が Ca^{2+} と置き換わるならば電気的中性が問題となる。Fig. 5A の原子像の詳細な解析から、 Eu^{3+} から 2.3 Å 離れた位置に過剰な F が存在していることがわかり、これが電気的中性を担保していることが明らかになった。過剰 F により電気的中性が維持されるというのは古くから指摘されていたことだが、これも実験的に観測されたのは初めてである。また、ドーブ効果として興味深いことも観測された。Fig. 5A と 5B を比べた結果、Eu にもっとも近い F サイトはドーブの影響をあまり受けていないのに対し、その外側にある Ca サイト (Fig. 5A 中の丸) は大きく揺らいでおり、そのため Fig. 5A では第 2 近接 Ca では明瞭な原子像が得られない。すなわち最近接よりも第 2 近接の原子にドーブ効果が強く現れていることになる。これは異元素ドーブが格子に与える影響は単純ではなく、直接観測することの重要性を示している。

ここでは二つの例のみを挙げたが、すでに白色 LED 材料 SiC 、熱電材料 Mg_2Si 、強相関電子系 RB_6 (R: Yb, La, Tm) など様々な物質でのドーパント周りの原子像の可視化に成功しており、特に SiC と

Fig. 5. Local atomic structure around Eu^{3+} in CaF_2 . (A) Reconstructed images from the experiments, (B) Reconstructed images from simulation (Reproduced from Figure 4 of ref. 14 with permission)

Mg₂Si では B の位置を世界で始めて決定することができた。

現在のところ、中性子ホログラフィーで対象になるドーパントは ¹⁰B, Eu, Sm, Cd など、中性子では忌み嫌われる元素である。これらの元素からのガンマ線は強いので、元素選択性を保証できる。しかし、ホログラフィーをより広く応用するには、吸収の比較的弱い、したがって即発ガンマ線の弱い元素に取り組む必要がある。その場合に元素選択性を保証するためには、ガンマ線エネルギー分解能の高い Ge 検出器を用い、元素ごとの即発ガンマ線を分解することで原理的には対応できる。高ガンマ線エネルギー分解能でのホログラフィー実験は現在、開発を進めている。

6. 今後の展開

白色中性子ホログラフィーは、現段階では筆者らのみが、すなわち J-PARC でのみ成功している。この材料科学での J-PARC の特色あるリードを維持するために、さらに技術的に進展させていきたいと考えている。まだまだ技術的な課題は多いものの、「見えるか見えないか」という第 1 段階は乗り越えつつある。第 2 段階として、原子像の定量的評価に取り組んでいる。たとえば、異種元素ドーピングにより近接の原子は多かれ少なかれ動的または静的なゆらぎが生じることが予想される。そのような隣接原子のゆらぎは、原子像の強度の低下と原子像の幅の拡大として観測できる。これは回折実験や散漫散乱で観測している平均的なゆらぎとは異なり、ドーピングによって生じた局所的なゆらぎである。定量的な解析の精度が高まれば、格子に対するドーピング効果をより詳細に議論することができる。

さらに、新たな、そして野心的な挑戦として、水素でのホログラフィーおよび磁気ホログラフィーの開発を 2019 年度より始めている。また、水素化合物の場合、水素脆化により単結晶は期待できないため、粉末試料でのホログラフィーにも取り組み始めた。粉末での測定に成功すれば様々な材料に適用できるので、中性子ホログラフィーが XAFS 法のように材料科学に欠かせない手法となると期待している。

謝辞

本研究では多くの方のご協力をいただいているが、特に J-PARC の原田氏と及川氏、および稲村氏の全面的なサポートにより実現することができた。紙面をお借りしてお礼申し上げたい。

ホログラフィー開発では主に新学術領域「3D 活性サイト」(課題番号: 26105006) の支援をいただいた。また、2019 年度より、水素化合物でのホログラフィーは新学術領域「ハイドロジェノミクス」

(課題番号: 19H05045) の、磁気ホログラフィーは科研費基盤 A (課題番号: 19H00655) のご支援をうけ、実験を開始している。

参考文献

- [1] A. Szöke, in *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications*, AIP Conf. Proc. No. 147, edited by D. T. Attwood and J. Boker (American Institute of Physics, New York, 1986).
- [2] K. Hayashi and P. Korecki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061003 (2018).
- [3] W. Hu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 222403 (2015).
- [4] W. Hu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 140103(R) (2014).
- [5] K. Hayashi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **119**, 125703 (2016).
- [6] Y. Wakabayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 245117 (2016).
- [7] A. Sato-Tomita, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 063707 (2016).
- [8] T. Yamamoto, *et al.*, *Acta Mater.* **130**, 534 (2017).
- [9] S. Hosokawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 214207(2017).
- [10] Y. Matsumoto *et al.*, *Science* **291**, 854 (2001).
- [11] L. Cser *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175504 (2002).
- [12] B. Sur *et al.*, *Nature* **414**, 525 (2001).
- [13] K. Hayashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2291 (2008).
- [14] K. Hayashi *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**, e1700294 (2017).
- [15] K. Ohoyama and K. Hayashi, *Phys. Status Solidi B* **255**, 1800143 (2018).