

高圧下での蛍光X線ホログラフィー測定の実立

愛媛大学 PIAS 地球深部ダイナミクス研究センター

石松直樹、Zhan Xinhui (战鑫慧)

名古屋工業大学 物理工学類 木村耕治

広島市立大学大学院 情報科学研究科 八方直久

Abstract

蛍光X線ホログラフィーは特定元素周りの3次元的な原子配置を可視化する構造解析手法である。本稿では大型放射光施設 SPring-8 の強力なX線、ダイヤモンドアンビルセルおよび「ヒメダイヤモンド」とも呼ばれるナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を組み合わせた測定システムを構築して蛍光X線ホログラフィーの高圧下測定に初めて成功した成果について報告する。我々はNPDからの回折X線をX線吸収フィルターで除去し、SrTiO₃単結晶からのホログラフィー像を13.3 GPaの高圧まで明瞭に観測することができた。その結果、Sr周りの原子像再生と加圧による圧縮過程を見出した。この測定技術の実立により、圧力誘起の構造相転移の前駆現象の観測、原子間距離をコントロールした時のドーパ元素の挙動など、物質科学や材料科学の研究トピックへの応用が今後、期待される。

1. はじめに

蛍光X線ホログラフィー (X-ray fluorescence holography: XFH) は、結晶内の特定元素まわりの原子配列を可視化できる局所構造解析の手法である^[1]。1996年に初めて実証実験が行われて以来^[2]、ドーパントのサイトやクラスター構造の解析手法として発展を遂げてきた^[3,4]。特定元素まわりの原子配列を解析できる類似の手法としてX線吸収微細構造 (XAFS) がある。XAFSが特定原子周りの動径方向の原子配列、すなわち一次元の局所構造が得られるのに対し、XFHでは単結晶を試料とすることで三次元の原子配置が局所構造として得られることが利点である。

試料の特定の原子から球面波となって放射された蛍光X線は、その蛍光X線が周囲の原子によって散乱した物体波と干渉を起こす。この結果、試料から全立体角に放出された蛍光X線には微弱な干渉パターンが現れる。この全立体角の干渉パターンが蛍光X線ホログラム像となる。なお、本稿では蛍光X線ホログラム像を「XFH像」と略記する。特に試料が良質な単結晶の場合は単位胞の周期性に起因して強い干渉を起こし、その結果、結晶の対称性を反

映した線状のイメージがXFH像に現れる。これをKossel線という。この全立体角のXFH像をフーリエ変換することで三次元の原子配置を可視化する原子像再生ができる。

XFHの測定にはノーマルモードとインバースモードの二種類がある。ノーマルモードは、前述の蛍光X線と周辺原子との散乱との干渉によってホログラム像を取得する方法である。二次元検出器を使って短時間で統計精度の良いホログラム像が得られる点が利点である。しかし、XFH像の取得面積が二次元検出器により限定されること、XFH像が蛍光X線の単一のX線エネルギーとなるために、原子像再生において双画像と呼ばれるゴースト像の出現が欠点となる。インバースモードはX線を単結晶試料に入射した時に試料内に発生した定在波が、X線の入射方向を変えると結晶の対称性を反映した強度変調を特定原子サイトに与えることができるので、その強度変調を反映したXFH像を得る手法である。インバースモードの場合、入射X線に複数のエネルギーを用いることで複数のXFH像が得られるので、原子像再生において双画像を低減できることが利点として挙げられる^[5]。原子像再生の質を考慮す

ればインバースモードが優れるので、近年のXFH測定が多くがインバースモードを採用する。しかしながら、今回の我々の高圧下測定では圧力セルのX線窓とX線の入射方向が制限されることを考慮して、ノーマルモードを採用した。

原子間距離を自在にコントロールできる高圧発生技術は、近年、放射光実験に広く用いられ、圧力誘起の構造相転移の観測など高圧科学の発展に貢献している。放射光実験の高圧下測定はX線回折実験を筆頭に、XAFSや放射光メスバウアー分光、非弾性散乱など多岐にわたる。XFHを高圧下測定すれば原子間距離を収縮することで原子間の相互作用を変えた時の物質のレスポンスを特定の原子周りの三次元の局所構造として可視化できる。しかしながら、XFHを高圧下測定した報告はこれまでなかった。その大きな理由は、高圧下の微小な試料からの微弱なホログラムの信号強度に対して、圧力装置からの様々なノイズが大きい技術的困難である。このため、我々はこれらのノイズを除去する技術開発を行い、XFHの高圧下測定を試みた^[6]。

2. 高圧下XFH測定のための技術開発

実験はSPRING-8のBL37XUとBL39XUで実施した。どちらのビームラインもKirkpatrick-Baez集光ミラーによって、高圧下の実験に適したマイクロメーターに集光された高輝度X線が得られる。加圧にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。図1

に実験のセットアップの写真とDACまわりの実験配置の模式図を示す。DAC側面の窓から入射したX線はBeガスケットを透過して試料表面に対して約5°の角度で試料に照射される。試料から発した蛍光X線はDACの前面の窓を出て、リガク製の二次元検出器 (HiPix-9000) でXFH像として測定した。このDACは今回の高圧下XFH測定のためにデザインされた。テーパー型の広い底面を持つダイヤモンドアンビル^[7]を用いることで、XFH像の取得に有利な100°の広い開口のX線窓をこのDACに持たせている。

測定では常誘電体材料のSrTiO₃単結晶を試料とした。この試料の選択にはSrTiO₃の良質な単結晶試料が市販されている点、DACで容易に発生できる圧力範囲に構造相転移がある点を考慮した。室温常圧で立方晶のペロブスカイト構造をとるSrTiO₃は、室温、約10 GPaで正方晶へ構造相転移し、*c/a*比が加圧で増大する^[8]。本実験では鏡面の(100)面を保持して、試料の裏面を約13 μmの厚さになるまで研磨剤を用いて慎重に薄片化した。その薄片から70 μm角の試料片を切り出し、(100)面が蛍光X線の出射面になるようにDACに封入した。X線の透過能が高いBeガスケットを用い、静水圧性の高いヘリウムを圧力媒体に用いた。今回のXFH実験ではSr Kα 蛍光線 (14.165 keV) のXFH像を測定したので、Sr原子周りの局所構造が検出される。

先に述べたようにXFHの信号強度は蛍光X線の

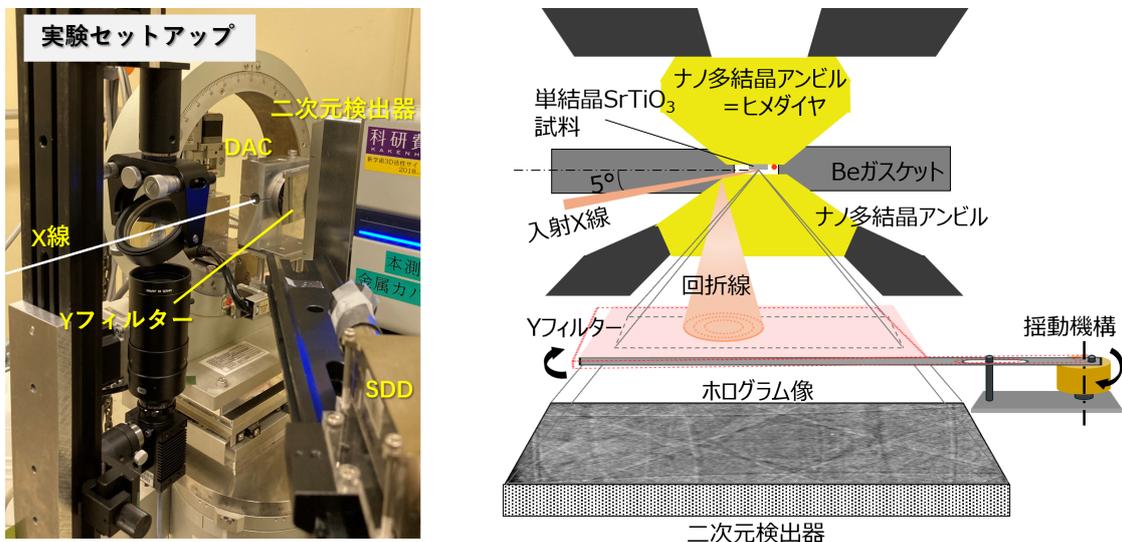


図1 実験のセットアップの写真とダイヤモンドアンビルセル (DAC) まわりの実験配置の模式図。

(a) 単結晶ダイヤモンドアンビルの場合	(b) ナノ多結晶ダイヤモンドアンビル(NPD)の場合	(c) NPDとYフィルターなしの場合 1.3 GPa	(d) NPDとYフィルターの場合 1.3 GPa	(e) SrTiO ₃ 単結晶の コッセル線のシミュレーション
----------------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------------------	---

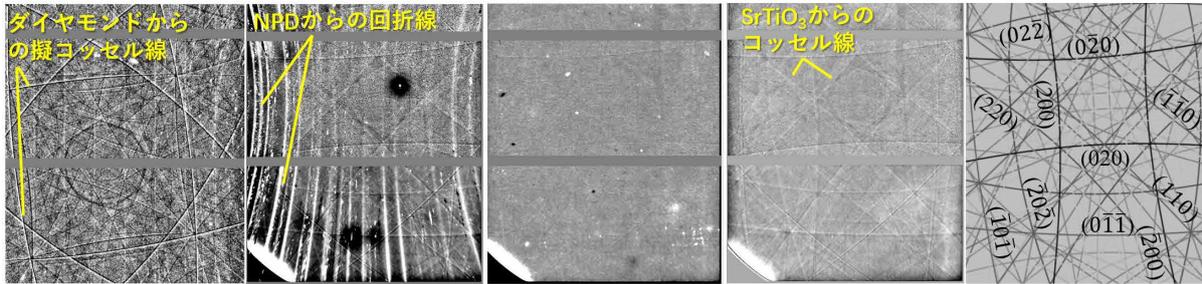


図2 DAC中のSrTiO₃単結晶試料から得られた高圧下ホログラム像のノイズ除去のプロセス。NPDアンビルと揺動するYフィルターによって、高圧下でもSrTiO₃試料の単結晶性に由来するコッセル線を含む明瞭なホログラム像が得られた。

強度に対して微弱 (10^{-3} 程度) であるために、高圧下でのXFH測定ではDACから生じる様々なノイズの低減が技術的な課題となった。まず、一般的に使われるダイヤモンドアンビルは単結晶であるため、ここから生じる擬Kossel線が問題となった^[9,10]。擬Kossel線はDAC内の試料から発した蛍光X線がX線源となってダイヤモンドアンビルの単結晶構造によって干渉するために生じる。図2 (a) に示すように、この擬Kossel線は強く、試料からのXFH像はほぼ観測できない。そこで我々はアンビルをナノサイズの多結晶ダイヤモンドのNano polycrystalline diamond (NPD:「ヒメダイヤ」とも呼ばれる) アンビルに交換した^[11]。その結果、図2 (b) に示すようにNPDアンビルからの擬Kossel線は観測されず、試料からのKossel線が観測できた。単結晶ダイヤモンドのアンビルはXAFS測定でも吸収スペクトルに単結晶由来のグリッチを重畳させることが問題となっていた。しかし現在は、グリッチフリーのアンビルとしてNPDアンビルは高圧下のXAFS測定に広く用いられている^[12]。XAFSとXFHという局所構造解析手法において、どちらも多結晶性のNPDアンビルが有用である点が興味深い。

しかしXFH測定の場合は、これで問題解決とはならず、次にNPDアンビルの多結晶構造が粉末X線回折をXFH像に重畳させることが分かった。図2 (b) で上下方向に延びる円環状のパターンがNPDアンビルからのX線回折である。隣接する斑点状の回折パターンはBeガスケットからの回折パターン

と考えられる。XFH像の多くの面積をこれらの回折パターンが重なるため、これらも除去する必要がある。我々はXFH像がSr K α 蛍光線であるのに対し、X線回折は入射X線の弾性散乱であることから、このX線エネルギーの差を利用した。入射X線をイットリウム (Y) K吸収端より高い17.391 keVに設定し、試料と二次元検出器の間にY金属板を置くことでX線回折を除去した。今回、使用した厚さ125 μ mのY金属板はX線回折の強度をSr K α 蛍光線に対して2桁減じるように吸収する。これにより図2 (c) と図2 (d) に示すようにX線回折が除去できSrTiO₃試料のKossel線が観測された。Y金属板は研磨作業によって、表面を可能な限り鏡面に仕上げられている。しかし、表面に微細なキズが研磨痕として残ったため金属板のクランク機構によって板面内で ± 1 mm程度揺動することで、見かけ上のY金属板表面の平坦性を向上させた。この揺動の効果は大きく、揺動しない場合はフィルター表面の粗さやキズが図2 (c) のようにXFH像に投影されてしまいKossel線がまだ不明瞭だが、揺動することで図2 (d) に示すように鮮明なXFH像を得ることができた。図2 (e) にSrTiO₃試料のKossel線のシミュレーション示したが、これらの実験結果との一致は極めて良い。

3. SrTiO₃試料のXFH像の圧力変化

図3に本実験で得られたXFH像の圧力変化を示す。圧力下のXFH像は、DACを用いない常圧下のXFH像に近い解像度を持っている。圧力下で

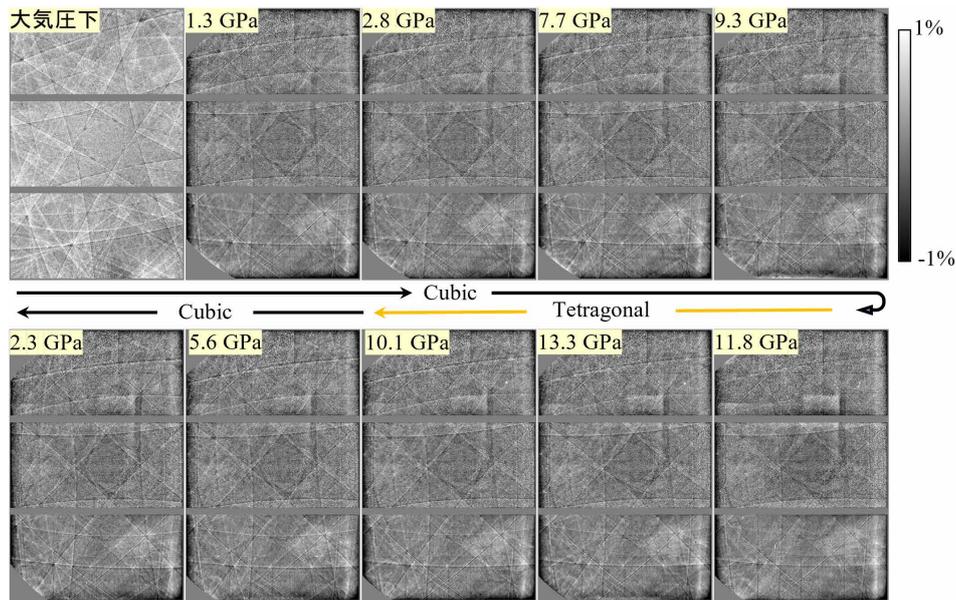


図3 DAC中のSrTiO₃単結晶試料から得られた高圧下ホログラム像の圧力変化。左上の大気圧下のXFH像はDACなしで測定された。

は10 GPaの立方晶-正方晶の構造相転移を超える13.3 GPaまで鮮明なKossel線をもつXFH像が得られた。静水圧性のよいヘリウム圧力媒体を用いることで、試料に歪を与えることなく加圧でき、鮮明なXFH像を維持できた。一方、図3のXFH像を一見ただけでは圧力変化を見出すことは難しい。このためXFH像の圧力変化を定量的に解析した。まず、XFH像から試料と検出器間の距離と、検出器に対する試料の結晶方位を決定した。立方晶の結晶対称性を考慮して得られたXFH像を全球のパターンに拡張した。全球のXFH像に対するKossel線の位置を調べることで、X線回折のように試料の格子定

数を求めることができる。図4は200反射のKossel線から求めた格子定数の圧力変化である。既往のXRD測定の結果^[8]と比較して僅かに長い格子定数が導出されたが、加圧による単調な格子定数の収縮が見出されており定性的な一致は良い。このことは図4の挿入図に示すように、Kossel線の位置が加圧で系統的に高角度側にシフトしたことを示す。

全球のXFH像をBarton法でフーリエ変換して原子像再生した。その結果、得られたSr原子周りの原子像を図5に示す。軽元素のO原子のイメージは得られていないが、TiO₂面でのTi原子とSrO面でのSr原子の像が、丸印で示された結晶構造から期待される位置にそれぞれ再現できた。最近接のSrの原子像は<100>方向に延びたイメージとなっている。また原子が存在しない位置にもゴースト像もいくつか見られた。これらはXFH像の強度変化にまだ不均一性があること、測定法が単一のX線エネルギーでXFH像を測定するノーマルモードだったことが原因と考えられる。また、Kossel線の圧力変化と異なり、原子像の出現位置にはばらつきがあったため系統的な圧力変化を見出せなかった。

本実験の最大圧力の13.3 GPaは10 GPaの正方晶の二次相転移圧力に近いので、試料の結晶構造はまだ立方晶に近似できるXFH像であった。実際、13.3 GPaで期待される正方晶の軸比 c/a は $c/a = 1.001$

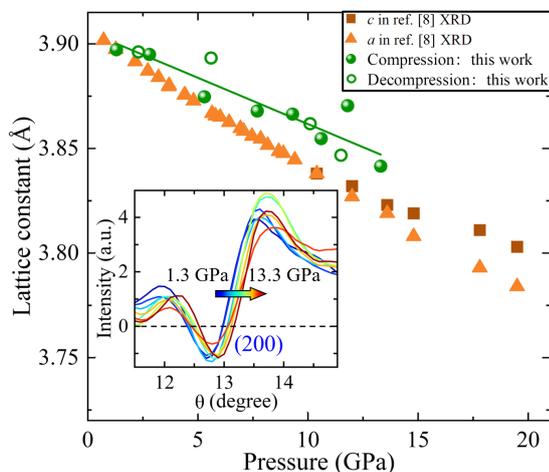


図4 200面のKossel線から求めた格子定数の圧力変化。挿入図はKossel線のプロファイルを示す^[8]。

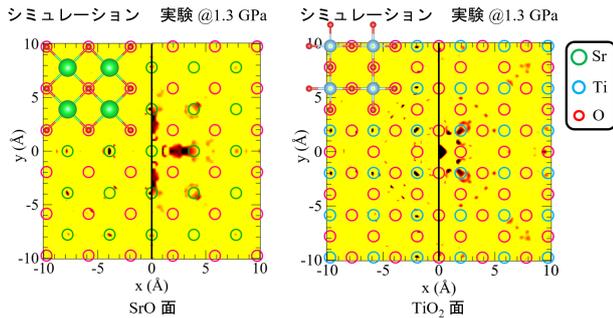


図5 高圧下XFH像から再生されたSrTiO₃の原子像。

と1に近く、立方晶と仮定しても問題ない圧力領域といえる。さらに高圧に加圧してXFH像を測定できれば、 c/a 比の増大によるKossel線のブロードニングや分裂が観測されると期待される。

4. まとめと今後の展望

本研究ではノーマルモードを用いて高圧力下で初めてXFH測定に成功し、その決め手となった実験技術を紹介した^[6]。高圧下の微小な試料のホログラム像に重畳する圧力セルからの様々なノイズを、NPDアンビルとY金属フィルターを用いたことで除去できた。その結果、明瞭なKossel線を持つXFH像とその圧力変化を観測できた。

原子像再生に至らなくても、高圧下で得られた明瞭なKossel線の分布は局所構造解析に有用である。実際、常圧下において分極方向のスイッチングによって、強誘電性物質の結晶対称性が変化することが、Kossel線の位置や出現/消失の解析によって見出されている^[13]。我々の今回の技術開発によって、同様の解析が圧力誘起の構造相転移でも可能となったといえる。

最近、我々は集束イオンビームを用いて単結晶試料から厚さ数 μm の微小試料を取り出してXFH像を高圧下でテストした。集束イオンビームで切り出した単結晶試料は結晶の歪がほぼないため、手作業で研磨した単結晶試料のXFH像より鮮明、かつ常圧のバルク試料と同質のKossel線をもつXFH像を得ることができた。集束イオンビームで得た良質な試料を用いれば、放射光の集光X線と直径300 μm 以下の小さな先端を持つNPDアンビルを組み合わせることができ、50 GPaから100 GPaを超える超高压領域でのホログラム像も測定が不可能ではない。

近い将来、超伝導状態の発現に関連する圧力誘起の構造相転移の観測、特徴的な物性に寄与する極微量添加元素（ドーパ元素）の挙動といった、物質科学、材料科学へ広く展開できるだろう。

高圧下での原子像は系統的な圧力変化を議論するには分解能が十分ではないものの、本研究ではSrTiO₃の原子像再生にも成功した。将来の分解能の向上には、インバースモードを用いた高圧下のXFH測定の技術開発が必要であろう。このためにはX線の窓と入射X線の方向を広く取れた圧力セルの開発が重要と考えられる。今回の高圧下XFH測定の成功から「得られた特性・機能に関わっているのは材料のどの部分なのかを原子レベルで可視化したい」というXFH測定の科学的な探求を、高压科学の研究トピックまで拡張できた。今後、XFHの高圧下測定で生み出される成果に期待していただきたい。

5. 謝辞

この成果は愛媛大学 PIAS 地球深部ダイナミクス研究センター 新名亨、入船徹男、広島大学大学院先進理工系科学研究科 中島伸夫、名古屋工業大学物理工学類、林好一、熊本大学産業ナノマテリアル研究所 Halubai Sekhar、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 佐藤友子、高輝度光科学研究センター 河村直己、東晃太郎、関澤央輝、門林宏和、田尻寛男、兵庫県立大学理学研究科 江口律子、岡山大学異分野基礎科学研究所 久保園芳博、鳥根大学材料エネルギー学部 細川伸也、奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 松下智裕との共同研究として実施されました。

この研究は日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業・学術変革領域研究（A）「超秩序構造が創造する物性科学」（課題番号：20H05878、20H05879、20H05881、20H05884、21H05567、21H05569、23H04117）、および科学技術振興機構（JST）「科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業」（課題番号：JPMJFS2129）の支援を得て実施されました。またSPRING-8利用研究課題（課題番号：2022A1011、2022B1022、2023A1022、2023B1520、2024A1277）の元、実施されました。

参考文献

- [1] K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu, and T. Matsushita: *J. Phys.: Condensed Matter* **24** (2012) 093201.
- [2] M. Tegze and G. Faigel: *Nature* **380** (1996) 49.
- [3] K. Kudo, S. Ioka, N. Happo, H. Ota, Y. Ebisu, K. Kimura, T. Hada, T. Kimura, H. Tajiri, S. Hosokawa, K. Hayashi, and M. Nohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** (2019) 063704.
- [4] N. Happo, A. Kubota, X. Yang, R. Eguchi, H. Goto, M. Ikeda, K. Kimura, Y. Takabayashi, J. R. Stellhorn, S. Hayakawa, K. Hayashi, and Y. Kubozono: *Chem. Mater.* **36** (2024) 4135.
- [5] 林好一: 日本物理学会誌 **68** (2013) 217.
- [6] X. Zhan, N. Ishimatsu, K. Kimura, N. Happo, H. Sekhar, T. Sato, N. Nakajima, N. Kawamura, K. Higashi, O. Sekizawa, H. Kadobayashi, R. Eguchi, Y. Kubozono, H. Tajiri, S. Hosokawa, T. Matsushita, T. Shinmei, T. Irifune, and K. Hayashi: *J. Synchrotron Rad.* **32** (2025) 1302.
- [7] R. Boehler and K. D. Hantsetters: *High Pressure Res.* **24** (2004) 391.
- [8] M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, and D. Machon: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054115.
- [9] M. Okada and H. Iwasaki: *Phys. Stat. Solid. (a)* **58** (1980) 623.
- [10] G. Novelli, K. V. Kamenev, H. E. Maynard-Casely, S. Parsons, and G. J. McIntyre: *IUCrJ.* **9** (2022) 73.
- [11] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya: *Nature* **421** (2003) 599.
- [12] N. Ishimatsu, K. Matsumoto, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Sumiya, and T. Irifune, *J. Synchrotron Rad.* **19** (2012) 768.
- [13] S. Nakashima, K. Kimura, N. Happo, A. K. R. Ang, Y. Yamamoto, H. Sekhar, A. I. Osaka, K. Hayashi, and H. Fujisawa: *Sci. Rep.* **14** (2024) 14358.

石松 直樹 *ISHIMATSU Naoki*

愛媛大学
PIAS 地球深部ダイナミクス研究センター
〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5
e-mail : ishimatsu.naoki.uu@ehime-u.ac.jp

战 鑫慧 *ZHAN Xinhui*

愛媛大学
PIAS 地球深部ダイナミクス研究センター
〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5
e-mail : zhan.xinhui.ho@ehime-u.ac.jp

木村 耕治 *KIMURA Koji*

名古屋工業大学
物理工学類
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町
e-mail : kimura.koji@nitech.ac.jp

八方 直久 *HAPPO Naohisa*

広島市立大学大学院
情報科学研究科
〒731-3194 広島市安佐南区大塚東3-4-1
e-mail : happo@hiroshima-cu.ac.jp