



平成 29 年 12 月 28 日

報道機関 各位

熊本大学  
高輝度光科学研究センター  
広島市立大学  
名古屋工業大学  
広島工業大学  
富山大学  
高エネルギー加速器研究機構  
九州シンクロトロン光研究センター  
台湾國家同步輻射研究中心  
山形大学

機能性材料の性質決定に不可欠な  
不純物の原子位置決定に世界で初めて成功  
— 新規材料の開発に新たな指針 —

(概要説明)

熊本大学の細川伸也教授、Jens R. STELLHORN外国人特別研究員は、高輝度光科学研究センター、広島市立大学、名古屋工業大学、広島工業大学、富山大学、高エネルギー加速器研究機構、九州シンクロトロン光研究センター、台湾國家同步輻射研究中心、山形大学の研究者と協力して、放射光 X 線を利用した蛍光 X 線ホログラフィー(注 1)および X 線吸収微細構造分光(注 2)の実験を行うことにより、未来のコンピュータ材料の一つとして期待されているトポロジカル絶縁体に含まれる不純物(添加物)の添加位置を決定することに成功しました。これには スパース・モデリング(注 3)という新たなデータ解析法を用いました。この結果はこれまで回折実験や電子顕微鏡では観測できなかった、世界で初めての発見です。この技術を応用することにより、添加元素によって性能を制御する半導体材料、磁性材料などの機能を解明できるとともに、新規材料開発に新たな指針を与えるものとして期待されます。

本研究は文部科学省科学研究費補助金(新学術領域)「3D活性サイト科学」および「疎性モデリング」の支援を受けて実施したもので、米国の科学雑誌「Physical Review B」に平成29年12月26日に掲載されました。

(説明)

- 放射光X線を用いた蛍光X線ホログラフィーとX線吸収微細構造分光の組み合わせによって、従来の回折実験では得られなかった不純物元素の原子位置を世界で初めて決定しました。
- スパース・モデリングという新しい解析手法により、通常解析手法では得ることができなかった原子像を、極めて明瞭に再現できました。
- さまざまな機能性材料に含まれる不純物の役割を、原子配列の面から解明することが可能となり、新規材料開発に新たな指針を与えるものとして期待されます。
- この研究成果は、研究テーマの発案から試料作製、実験、データ解析にいたるまで中小規模の大学の研究者が持ち味を出し合って協力し、汎用的な放射光X線光源を利用した結果、得ることができたものです。

(発表者)

細川伸也	熊本大学 大学院先端科学研究部 (理学系) ・教授
Jens R. STELLHORN	同・外国人特別研究員
松下智裕	高輝度光科学研究センター・情報処理推進室・主席研究員
八方直久	広島市立大学 大学院情報科学研究科・准教授
木村耕治	名古屋工業大学 大学院工学研究科・助教
林 好一	名古屋工業大学 大学院工学研究科・教授
尾崎 徹	広島工業大学 工学部・教授
池本弘之	富山大学 大学院理工学研究部 (理学) ・教授
瀬戸山寛之	九州シンクロトロン光研究センター・副主任研究員
岡島敏浩	九州シンクロトロン光研究センター・主任研究員
依田芳卓	高輝度光科学研究センター・主幹研究員
石井啓文	台湾國家同步輻射研究中心・助研究員
北浦 守	山形大学 学術研究院・教授
佐々木実	山形大学 客員教授

(発表内容)

【研究の背景】

現代社会のテクノロジーは、スマートフォンに象徴されるように、半導体、磁性体、電池材料などの高性能材料に支えられています。より優れた材料が常に求められていますが、高性能材料の開発には、原子レベルでの材料の構造の理解が有効です。現在、物質を形成する原子を観測する主流の手法はX線回折法や電子顕微鏡法で、これらの方法によりたくさんの物質の研究が行われ、その物質がどんな原子配列から成っているかが解明されてきました。一方、多くの材料では、微量な異種元素を添加することで、その性能が引き出されることが非常に多く、添加元素が原子の構造に与える影響の理解が、性能向上にとって重要なことが分かっています。添加元素、すなわち不純物

は、いわば料理に使うスパイスのように、製品全体の価値を決める重要な役割を果たします。

原子の配列を調べる手段としては、これまでX線や中性子を用いた回折法がよく用いられてきました。回折実験で不純物の原子配置を観測するためには、図1 (a)のように小さな赤丸で示す不純物原子がある規則を持って結晶の中に入っていることが必要になります。たとえタンパク質のように不純物間に1万個のホスト原子が入っていても、不純物原子が規則正しく並んでいれば、強力な放射光X線や中性子を用いて観測することが可能です。

しかしながら、現実には不純物原子は図1 (b)のように、ランダムにホストの結晶中に位置するため、回折実験ではそのスペクトルにはっきりとした信号は現れません。そのため、不純物のまわりの原子配列の研究は、これまでX線吸収微細構造分光 (XAFS) (注2) のみが有効な実験手段でした。XAFSは特定元素のまわりの情報を得ることができますが、2つの技術的な問題があります。それは、主として最近接原子、あるいはせいぜい2、3原子先までの限られた距離の情報しか得られないことと、3次元的な配列観測が困難であることです。したがって、例えば図1 (b)のようなモデルがあらかじめあって初めて、その正当性が検証できることとなります。そのため、長い距離にわたって、3次元的な情報があらかじめ実験的に準備されていれば、XAFSは不純物の研究に大きな力を発揮できます。

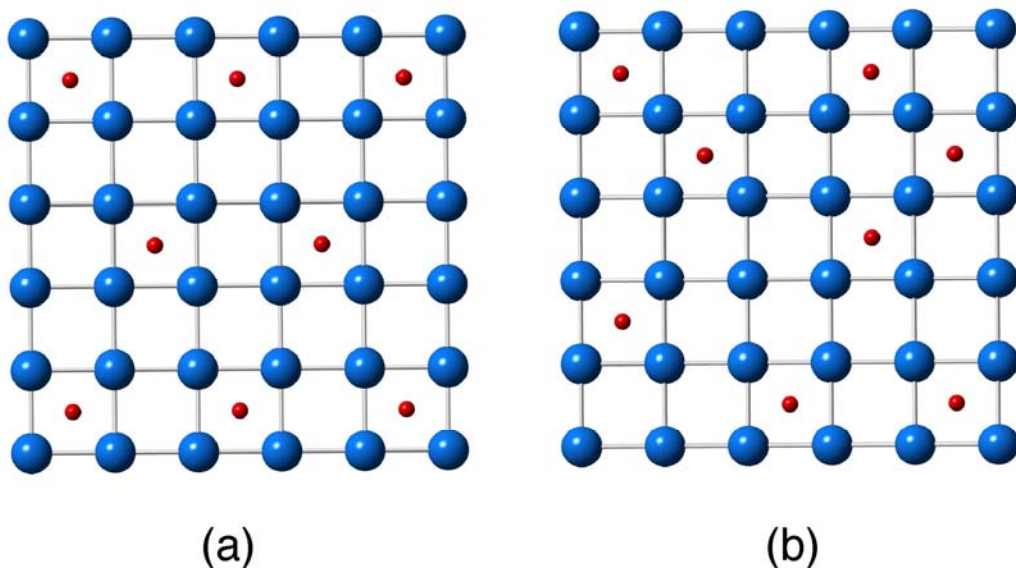


図1 回折実験で(a)観測可、(b)観測不可の不純物(小さな赤丸)の原子配置。大きな青丸はホストの原子の結晶構造を示す。

蛍光X線ホログラフィー (XFH) 法 (注1) は、そのような要求に応えることができる新しく優れた技術で、不純物のまわりの3次元的な情報を、現在最大で20原子程度遠くまで得ることができます。

今回の研究では、マンガン (Mn) を不純物として含むテルル化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) の、Mnの添加されるサイト (位置) の決定を行いました。Mnを不

純物として含む $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は、現在省エネルギーで高速な新しいコンピュータ材料として注目されているトポロジカル絶縁体の一つです。トポロジカル絶縁体は、内部は絶縁体で電気を通しません、表面はほとんど電気抵抗がゼロになる物質のことを言います。この表面を流れる電気を使って高速コンピュータの実現を目指しています。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 自体は半導体で絶縁体ではありませんが、最近Mnなどの遷移金属を添加するとトポロジカル絶縁体となることが分かってきました。

この研究では、トポロジカル絶縁体となるために、Mn不純物は $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のどこに存在しているのかを実験的に明らかにすることを目標にしました。図2に、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の層状結晶およびMn元素の可能な添加位置を模式的に示します。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ はBiが2列、Teが3列の層が重なる層状物質です。Mn不純物が添加される位置としては、層の間（ピンク）に入る、Bi（紫）やTe（青）と置き換わる、あるいは層の中のすき間（緑）に入り込むなどの可能性があります。これまでのXAFSによる研究では、これらの添加位置の可能性をモデルとして、Mnからの近接原子の距離や配位数から推定するしか方法がなく、決定的な証拠をつかむことができていませんでした。

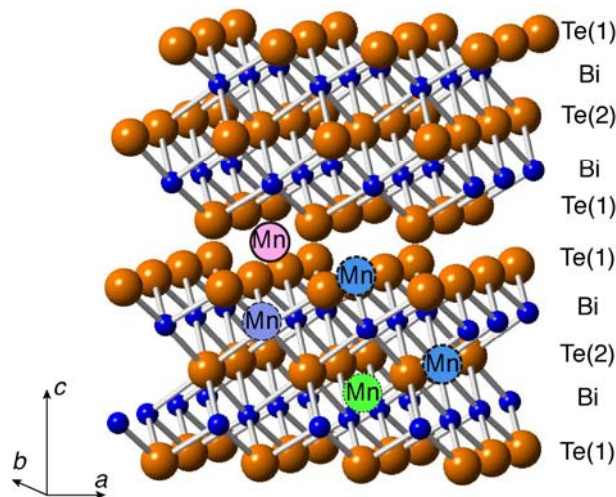


図2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の層状結晶とMn元素の可能な添加位置

#### 【研究技術の説明】

蛍光を不純物の発見などに適用することはよく行われています。例えば、サスペンス・ドラマでよく出てくるルミノール反応は、特殊な試薬を血痕にふりかけると、その部分のみが蛍光を発するために、そこに血痕があることを明らかにすることができます。また、不純物の種類と濃度を、X線を照射することにより観察する蛍光X線分析法という方法があり、この方法は放射光を用いた犯罪捜査で話題になりました。

XFH法は、蛍光X線分析法をさらに発展させた方法で、蛍光X線の強度がまわりの原子の並び方によってわずかに変化することを利用してします。

がって、もしもまわりの原子が図 1 (b) のように四角形の真ん中に常に位置していれば、まわりの四角形の原子イメージを明瞭に得ることができますし、それ以遠のホスト原子の列についても明瞭に再現することができます。これには、回折実験で必須である図 1 (a) のような不純物原子の並進対称性は不要ですので、ある決まったサイトではあるけれどもランダムに存在する不純物の位置の解明には極めて有効な手段です。また、その結果は 3 次元的な原子配列をモデルなく一意的に求めることができます。その結果を XAFS と組み合わせることにより、不純物の位置とそのゆらぎを極めて正確に求めることができます。

しかしながら、XFH法にはその解析方法にまだ大きな問題がありました。ホログラムから原子像を正確に再現するためには、原理的には、全ての角度あるいは全てのエネルギーの情報を必要としますので、現実的にはこれらの情報を限られた実験時間で得ることは不可能です。限られた実験情報からより正しい原子像を得るため、実験情報から原子イメージを「フーリエ変換」という数学的手法で得ようとする従来の方法から脱却し、スパース・モデリング（注 3）と呼ばれる最新のデータ解析アルゴリズムを用いた解析を行いました。このアルゴリズムは、隣接原子は疎な（スパース）状態で限られた数しか存在しないという物理的な常識を解析に取り入れたもので、現在、脳の血管像の解析や宇宙のブラックホールの形状の解明など、さまざまな分野でその能力が証明されています。

#### 【得られた成果】

図 3 に今回の研究で得られた温度 100 K での Mn 不純物のまわりの原子イメージを示します。この結果は 2 種類の不純物位置の存在を示しています。一つは ab 平面内に六角形の形で存在する 6 つの原子像です。これを図 2 の結晶構造に当てはめてみますと、Mn が Bi あるいは Te と置き換わっていればそのような原子像が再現できます。それを XAFS によって解析したところ、図 4 (a) に示すように、層表面の Te(1) 原子と置き換わっている可能性が非常に高いことが分かりました。

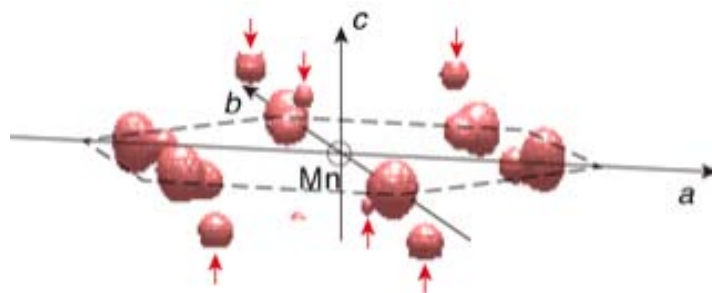


図 3 今回の研究で得られた 100 K での Mn 不純物のまわりの原子イメージ



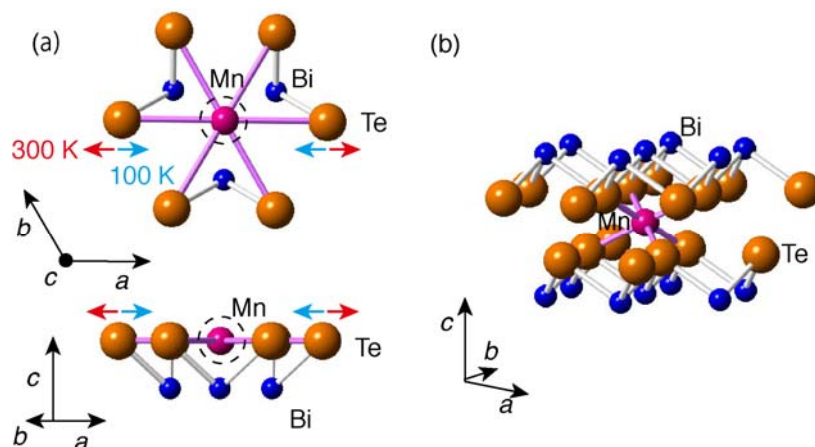


図4 今回の研究で得られた不純物Mnの原子位置。  
 (a) Te(1)と置き換わった位置。(b) 層間に存在する八面体ポケットの中心。

二つ目は、図3に矢印で示したようにc軸方向の上下に存在する小さな正三角形のイメージです。三角形の方向は上と下では逆になっています。これは、その形および距離ともちょうど層の間に存在する図4(b)に示すような八面体ポケットと呼ばれる空間の中心にMn原子が存在することに正確に対応します。この2つの位置におよそ3:2の割合で存在することも、XAFSデータの詳しい解析により分かりました。

#### 【今後の展望】

蛍光X線ホログラフィーのデータについて、スパース・モデリングを用いた解析を詳しく行うことにより、これまで回折実験では求めることができなかった不純物の位置の同定を正確に行うことができました。X線吸収微細構造分光を併用することにより、対象とする原子の位置の状態をさらに詳しく解析することに成功しています。不純物は、料理のスパイスのように機能性材料の性能に大きく貢献していることが分かっていますので、今回の研究成果は「どのように性能を持たせているか」というメカニズムを明らかにできたという非常に大きな意義を持つものです。今後、さまざまな機能性材料に含まれる不純物の役割を、原子配列の面から解明することが可能となり、新規材料開発に新たな指針を与えるものとして期待されます。

また、この研究成果は、研究テーマの発案から試料作製、実験、データ解析にいたるまで中小規模の大学の研究者が持ち味を出し合って協力し、汎用的な放射光X線光源を利用した結果、得ることができたものですので、大学の社会貢献を考える上でも非常に意義があります。

(発表雑誌)

雑誌名： Physical Review B  
 論文タイトル： Impurity position and lattice distortion in a Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  topological insulator investigated by x-ray

fluorescence holography and x-ray absorption fine structure

著者 : 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

DOI番号 : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.214207>

URL : <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.96.214207>

**【お問い合わせ先】**

(研究に関すること)

熊本大学 大学院先端科学研究部 (理学系)

担当 : 細川伸也

電話 : 096-342-3353

e-mail : [shhosokawa@kumamoto-u.ac.jp](mailto:shhosokawa@kumamoto-u.ac.jp)

高輝度光科学研究センター 情報処理推進室

担当 : 松下智裕

電話 : 0791-58-1042

e-mail : [matusita@spring8.or.jp](mailto:matusita@spring8.or.jp)

広島市立大学 大学院情報科学研究科

担当 : 八方直久

電話 : 082-830-1553

e-mail : [happo@hiroshima-cu.ac.jp](mailto:happo@hiroshima-cu.ac.jp)

名古屋工業大学 大学院工学研究科

担当 : 林 好一

電話 : 052-735-5308

e-mail : [khayashi@nitech.ac.jp](mailto:khayashi@nitech.ac.jp)

広島工業大学 工学部

担当 : 尾崎 徹

電話 : 082-921-4289

e-mail : [ozaki@cc.it-hiroshima.ac.jp](mailto:ozaki@cc.it-hiroshima.ac.jp)

富山大学 大学院理工学研究部 (理学)

担当 : 池本弘之

電話：076-445-6587  
e-mail：ikemoto@sci.u-toyama.ac.jp

九州シンクロトロン光研究センター  
担当：岡島敏浩  
電話：0942-83-5017  
e-mail：okajima@saga-ls.jp

國家同步輻射研究中心（台湾） スプリングエイト台湾ビームライン事務所  
担当：石井啓文  
電話：0791-58-1867  
e-mail：h\_ishii@spring8.or.jp

山形大学 学術研究院  
担当：北浦 守  
電話：023-628-4560  
e-mail：kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

（報道に関すること）  
熊本大学 マーケティング推進部広報戦略室  
担当：早川和明  
電話：096-342-3119  
e-mail：sos-koho@jimu.kumamoto-u.ac.jp

高輝度光科学研究センター 利用推進部普及情報課  
電話：0791-58-2785  
e-mail：kouhou@spring8.or.jp

広島市立大学 事務局企画室  
担当：佐々木友則  
電話：082-830-1666  
e-mail：kikaku@office.hiroshima-cu.ac.jp

名古屋工業大学 企画広報課広報室  
担当：牧野円香  
電話：052-735-5316  
e-mail：pr@adm.nitech.ac.jp

広島工業大学 総務部  
担当：藤村 亜衣  
電話：082-921-3123



e-mail : kouhou@it-hiroshima.ac.jp

富山大学 総務部広報課

担当 : 杉本美由紀

電話 : 076-445-6028

e-mail : kouhou@u-toyama.ac.jp

高エネルギー加速器研究機構\* 広報室

担当 : 引野 肇

電話 : 029-879-6047

e-mail : press@kek.jp

\* 今回の発表論文に高エネルギー加速器研究機構所属の共著者はいないが、機構所有の施設および機器を共同利用

九州シンクロトロン光研究センター 利用企画課

担当 : 川副慎司

電話 : 0942-83-5017

e-mail : kawasoe@saga-ls.jp

国家同步輻射研究中心 (台湾) スプリングエイト台湾ビームライン事務所

担当 : 石井啓文

電話 : 0791-58-1867

e-mail : h\_ishii@spring8.or.jp

山形大学 総務部総務課 (広報室)

担当 : 菅井久美子

電話 : 023-628-4008

e-mail : koho@jm.kj.yamagata-u.ac.jp

(用語の解説)

#### (注1) 蛍光X線ホログラフィー

通常の写真とは異なり、物体の立体像を記録・再生することのできる技術をホログラフィーと呼びます。偽造防止のため、お札やクレジットカードに印刷してあり、社会にも広く普及している技術です。原理については図5に示しますが、通常的光学ホログラフィーの場合には、レーザーなどの干渉性の良い光源を用い、ある散乱物 (図ではハート) に照射します。その散乱物によって光は散乱されて物体波となります。物体波の位相 (波の山・谷の位置に関する情報) は、散乱体の奥行きに関する情報が含まれますが、物体波そのものを観測しただけでは、位相の情報は失われます。ホログラフィーでは位相を記録するために、光源から出る光 (参照波) を物体波と干渉させます。その干渉パターンを記録したものがホログラムです。そして、再生光を

ホログラムの反対側から当てると、散乱物の画像を再生させることができます。

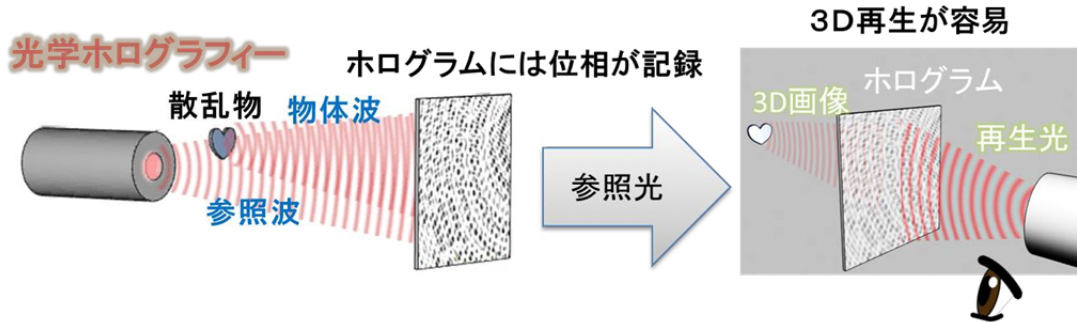


図5 ホログラフィーの原理

蛍光X線は、元素に特有なエネルギー以上のX線を照射すると、ある特定のエネルギーでその元素から放出されるX線を示します。蛍光X線ホログラフィーは、原子サイズの像を再現することを目標としますので、原子間の距離と等しい波長を持つ光、すなわちX線を用います。図6左に示すように赤丸の原子をターゲットとすると、直接照射される入射X線（参照波）とまわりの元素に散乱されてからターゲット原子に当たる散乱X線（物体波）が存在します。この2つのX線の波は干渉を起こし、入射X線は入ってくる角度によって1/1,000くらいのわずかな強弱を示します。その様子を示したのが図6中のホログラムと呼ばれているものです。このホログラムには、20原子くらい先までの近接原子の3次元的位置やその個別のゆらぎなどの情報が全て含まれていて、フーリエ変換と呼ばれる簡単な数学的手法で、ターゲット原子のまわりの3次元原子像を図6右のように得ることができます。

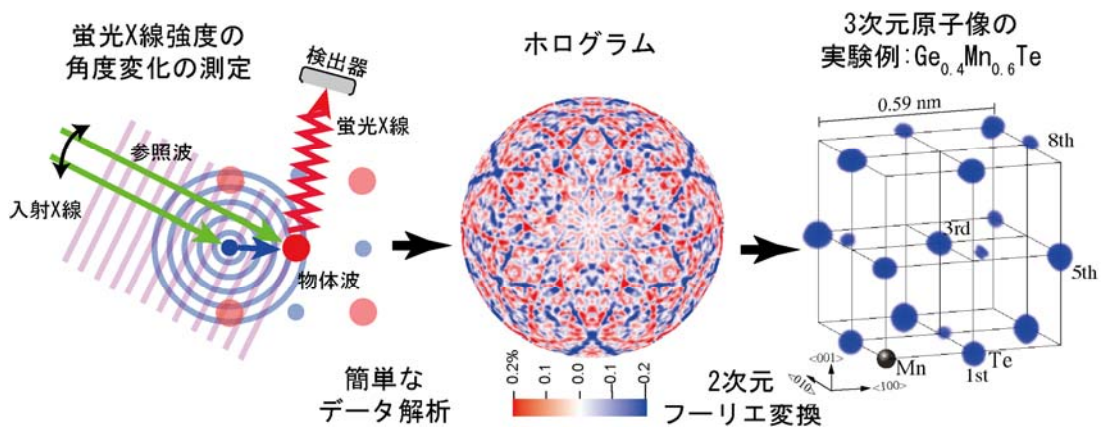


図6 蛍光X線ホログラフィー(XFH)の原理

しかしながら、完璧なフーリエ変換はホログラムに全ての角度、全てのエネルギーの情報を必要としますので、現実的にはこれらの情報を限られた実

験時間に得ることは不可能です。そのため限られた実験情報からより正しい原子像を得るために、私たちはスパース・モデリングと呼ばれる最新のデータ解析アルゴリズムを用いた解析を行いました。

現在、この蛍光X線ホログラフィー技術を飛躍的に進展させる科学研究費補助金・新学術領域「3D 活性サイト科学」が進行しており、この研究は計画研究としてその支援を受けています。

### (注2) X線吸収微細構造分光

物質にX線を照射すると、内殻電子が外部に飛び出すためにX線吸収係数が飛躍的に増大するエネルギー、すなわち「X線吸収端」があります。吸収スペクトルには、吸収端よりエネルギーが少しだけ高い領域で微細な振動が存在します。これは、図7のように吸収端を持つ元素から放出される光電子の球面波と、それが隣接する原子で散乱される電子波が干渉するため、吸収スペクトルに強弱の変調が起こります。この手法は、スペクトルのエネルギーが中心原子で決まっており、散乱強度の波数変化が元素番号に大きく依存することから、中心原子と隣接原子の双方の元素の種類も含めた原子配列の情報（距離や配位数）が得られます。

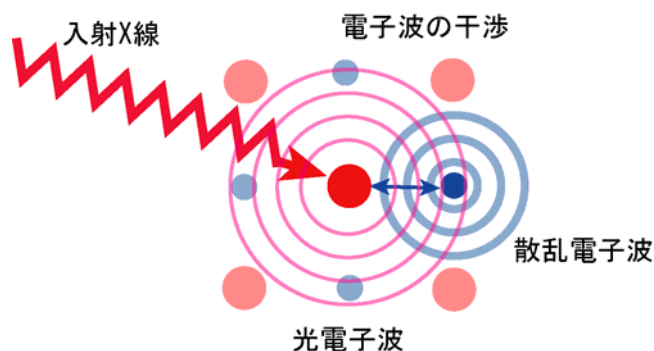


図7 X線吸収微細構造分光(XAFS)の原理

### (注3) スパース・モデリング

通常の実験データ解析は、モデルとなる関数とデータ値との差の二乗の和を最小とするように、モデル関数のパラメータを決定する方法で行います。今回の実験では、原子の位置分布がモデルとなりますが、原子の数は限られており、ほとんどの空間に原子は存在しません。したがって、通常の実験データ解析に、原子の分布関数になるべく小さくなるように拘束を付加的にかけることによって、なるべく原子数の少ない解を求めることができます。この方法を、疎性モデリングあるいはスパース・モデリングと呼びます。

現在、このスパース・モデリングを飛躍的に進展させる科学研究費補助金・新学術領域「疎性モデリング」が進行しており、この研究は公募研究としてその支援を受けています。