

蛍光 X 線ホログラフィーによるホイスラー化合物 熱電変換材料の高熱抵抗誘起添加元素の局所構造解析

木村 耕 治¹⁾ 林 好 一²⁾

1. はじめに

材料の機能性は、しばしば異種元素を添加することで発現する。熱電変換材料であれば、元素添加によって pn 制御や熱伝導率の抑制などが可能であり、高い性能を有する材料を探索する上で最も基本的なアプローチと言える。添加元素の効果を深く理解するには、原子レベルの構造情報が必須である。しかし、よく行われている X 線回折実験では、母材のシグナルが支配的となり、添加元素に関する詳細な構造情報を抽出するのは難しい。そのため、添加元素に関する構造を選択的に取り出すことのできる手法が求められる。

蛍光 X 線ホログラフィーは、物質中の添加元素の周りの原子配列を 3 次元的に可視化できる強力な構造解析手法である。これまで、Zn と Y を添加した Mg 合金中のクラスター構造⁽¹⁾⁻⁽³⁾や Ti 合金における β 相安定化元素である Nb 周囲の bcc に類似した原子配列⁽⁴⁾など、様々な構造を明らかにしてきた⁽⁵⁾。

本稿では、蛍光 X 線ホログラフィーの原理や特徴を説明した後、この手法を第四元素を添加した Fe_2VAl ホイスラー化合物熱電変換材料に適用した研究⁽⁶⁾を紹介する。

2. 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と特徴

図 1(a) (b) に可視光および蛍光 X 線によるホログラフィーの概略図を示す。可視光の場合、図 1(a) のように物体に散乱された光(物体波)と散乱されずに通過した光(参照波)との干渉パターンを記録する。この干渉パターンはホログラムと呼ばれ、これに参照波を照射すると元の物体の三次元像を

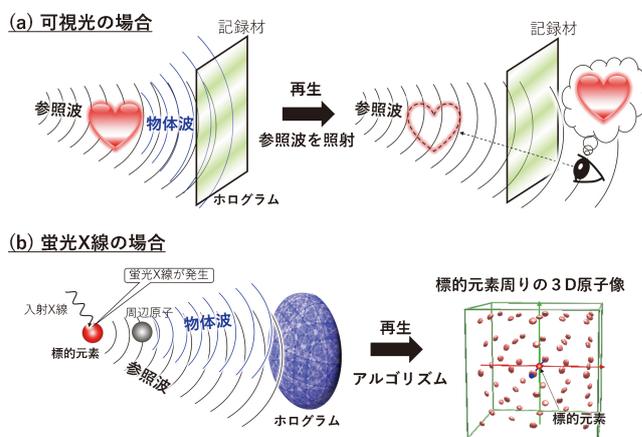


図 1 (a) 可視光および (b) 蛍光 X 線によるホログラフィーの概略図。(オンラインカラー)

再生することができる。一方、蛍光 X 線ホログラフィーではまず図 1(b) のように試料に X 線を照射して標的要素から蛍光 X 線を発生させる。蛍光 X 線が周囲の原子に散乱された波を物体波、散乱されずに通過した波を参照波とみなし、両者の干渉パターン、即ち蛍光 X 線ホログラムを記録する。得られたホログラムに像再生アルゴリズムを適用することで、標的要素周りの 3 次元原子配列を再生することができる。原子像再生の詳細については、文献(7), (8)を参照されたい。

なお、蛍光 X 線の代わりに、X 線を照射して発生する光電子を利用する手法は光電子ホログラフィー⁽⁹⁾、中性子線を照射して発生する即発 γ 線を利用する手法は中性子ホログラフィー⁽¹⁰⁾と呼ばれている。これに加えて電子顕微鏡内で電

¹⁾ 名古屋工業大学; ²⁾ 助教 ²⁾ 教授 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

Local Structural Analysis Around a Dopant in Thermoelectric Heusler Compounds with Enhanced Thermal Resistance Using X-ray Fluorescence Holography; Koji Kimura and Kohichi Hayashi (Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Keywords: X-ray fluorescence holography, Synchrotron radiation, Thermoelectric materials, Heusler compounds, Thermal conductivity

2024年9月6日受理[doi:10.2320/materia.64.13]

子線を照射して発生する蛍光 X 線を利用する逆光電子ホログラフィー⁽¹¹⁾という手法もある。これらの手法は、原子分解能ホログラフィーと総称される。各手法の特徴は、文献(8)にまとめられている。

蛍光 X 線ホログラフィーは、特定元素周りの 3 次元原子配列を、構造モデルを前提とせずに再生できる点に強みがある。X 線回折法や広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定では、3 次元構造を得るには、モデルを仮定して実験データにフィッティングする必要がある。蛍光 X 線ホログラフィーではこれらの手順無しに直接三次元原子像が得られるため、前もって予測することが難しいような特異な原子配列の発見につながる 경우가多く⁽¹²⁾、この点が蛍光 X 線ホログラフィーによる構造解析の醍醐味である。一方、蛍光 X 線ホログラフィー測定には単結晶試料が必要であるという制約もあり、複数手法を相補的に利用することが重要である。

3. 蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置

図 2(a) (b)にそれぞれ蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置の写真および概念図を示す。ホログラム振動の振幅は、蛍光 X 線の強度の約 0.1% 程度と非常に微弱であるため、実験には高強度の X 線を発生可能な放射光 X 線源が必要である。我々は主に SPring-8 や Photon Factory などの放射光施設で実験を行っている。図 2(b)に示すように、試料は θ と ϕ の二軸で回転するゴニオメータ上に設置する。試料に X 線を照射し発生した蛍光 X 線を湾曲したグラフィイト分光結晶で分光・集光し、 θ と ϕ を回しながら検出器にて計測する。この分光結晶が本装置の肝であり、放射状に放出される蛍光 X 線を検出位置に集光することで、高い効率で蛍光強度を測定することができる。これにより、 θ と ϕ の関数として二次元の蛍光強度マップが得られるが、これが蛍光 X 線ホログラムに相当する。試料と分光結晶および分光結晶と検出器の間の距離を変化させることで標的とする元素の蛍光 X 線を自由に選択することが可能である。なお、K より軽い元素については、蛍光 X 線のエネルギーが低く空気によ

る吸収が大きくなるため計測は難しいが、K 以上の原子番号の元素についてはすべて測定することができる。

4. Fe₂VAl ホイスラー化合物熱電変換材料への応用

Fe₂VAl は、高いパワーファクターを有し資源性の優れた元素から構成されるため、環境調和型の熱電変換材料として有望である。一方で、熱伝導率が高いため、様々なアプローチによってその低減が試みられている⁽¹³⁾。中でも、元素添加は最もよく用いられる手法である。

多くの添加元素の中で、Ta 添加による効果は顕著であり、最大で 85% 程度の熱伝導率低減が報告されている⁽¹⁴⁾。これには格子による熱伝導率の減少が寄与している⁽¹⁴⁾。そこで、我々は Ta を添加した Fe₂VAl に蛍光 X 線ホログラフィーを適用し、Ta 周りの原子配列を詳細に解析した⁽⁶⁾。

蛍光 X 線ホログラフィー実験は、チョクラルスキー法で育成した Fe₂(V_{0.95}Ta_{0.05})Al 単結晶を対象として実施した。図 3 に、Ta を添加した Fe₂(V_{0.95}Ta_{0.05})Al の Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラムを示す。実験は、SPring-8 の BL13XU で実施した。入射 X 線のエネルギーは 11.4 keV である。図を見て分かるように、定在波線 (電子線における菊池線に相当) と呼ばれるパターンが明瞭に観測され、質の高いデータが得られたことが確認できる。同じ試料について置換元である V に関しても、Photon Factory の BL6C において蛍光 X 線ホログラフィー実験を行い、K α 線の蛍光 X 線ホログラムを同様に計測した。

図 4(a) (b)に、それぞれ V-K α 線および Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラムから再生した原子像を示す。各図の下部に Fe₂VAl のホイスラー構造を示しているが、そこに表示しているように標的要素から見て一つ上の Fe の面を再生した。原子像再生には Barton 法⁽¹⁵⁾と呼ばれるフーリエ変換に基づく手法を用いた。いずれの元素においても、結晶構造から予測される○の位置に明瞭な原子像を観測することができた。

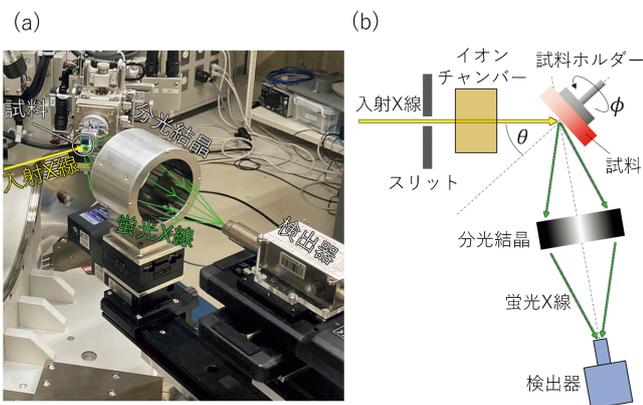


図 2 蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置。(a) 写真および (b) 概念図。(オンラインカラー)

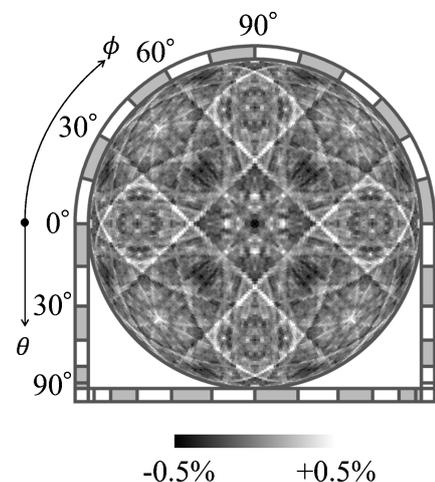


図 3 Fe(V_{0.95}Ta_{0.05})Al の Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラム。入射 X 線は 11.4 keV。

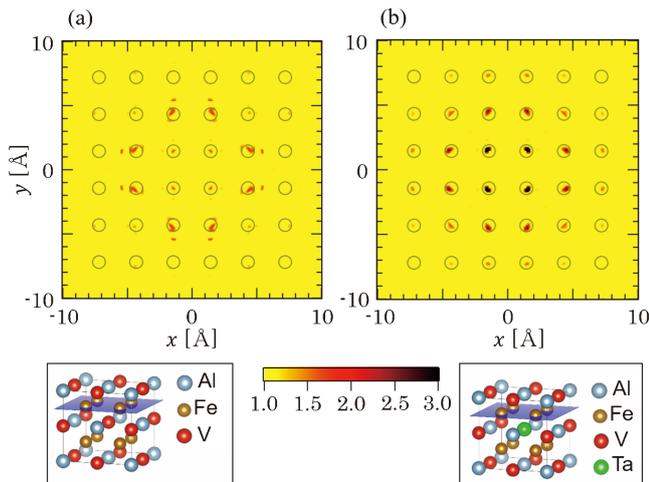


図4 Fe(V_{0.95}Ta_{0.05})Alにおける(a) Vまわりと(b) Taまわりの原子像。いずれも、各図の下側に示すFe面の原子像を再生した。○は結晶構造から予測されるVサイトから見たFe原子の位置を示す。(オンラインカラー)

このことから、TaはV位置に置換していることが確認できた。一方、両者の原子像強度に大きな違いがあることも分かる。即ち、Taまわりの原子像強度が、Vまわりの原子像強度を大きく上回っている。この傾向は、中心原子近傍だけでなく再生範囲である10 Å(1 nm)程度の領域に渡って観測される。

原子像強度は、原子位置の揺らぎによって低減することが知られている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。従って、図4の結果は、Ta-Fe間の位置ゆらぎがV-Fe間の位置ゆらぎよりも小さいことを示している。しかも、その傾向が10 Å程度の範囲に渡って続いていることになる。通常、材料に元素を添加するとその周辺の格子が歪むため、原子像強度は低減することが多い⁽¹⁸⁾。今回の結果は、これとは全く逆の挙動を示しており、格子歪みなどの静的な原子位置ゆらぎでは説明がつかない。このことから、動的な揺らぎ即ち熱振動の様子が置換元のVと添加元素のTaの間で異なる可能性が考えられる。

過去に行われた中性子回折実験に基づいたRietveld解析⁽¹⁹⁾によるとFe₂VAl中のVとFeの原子変位パラメーター B_V と B_{Fe} は、それぞれ $0.8 \text{ \AA} (0.08 \text{ nm})^2$ および $0.37 \text{ \AA} (0.037 \text{ nm})^2$ と評価されている。これらの値から、VとFeの間の位置ゆらぎ δ_{V-Fe} を見積もると、最大で $0.17 \text{ \AA} (0.017 \text{ nm})$ となる。この値をもとに図4の原子像強度の違いから、TaとFeの間の位置ゆらぎ δ_{Ta-Fe} を見積もると、 $0.07 \text{ \AA} (0.007 \text{ nm})$ となり、TaとFeの間の位置相関がVとFeに比べて極めて良いことが分かる。

この結果は、別途粉末試料に対して実施したEXAFS測定でも再現される。図5にFe(V_{0.95}Ta_{0.05})AlのVK吸収端とTaL_{III}吸収端のEXAFS測定の結果を示す。図5(a)のEXAFS振動 $k^3\chi(k)$ を見ると、Taの吸収端で測定した結果の方がVの結果と比較して、明らかに振幅が大きい。これを反映して、EXAFS振動をフーリエ変換して得られる図5(b)

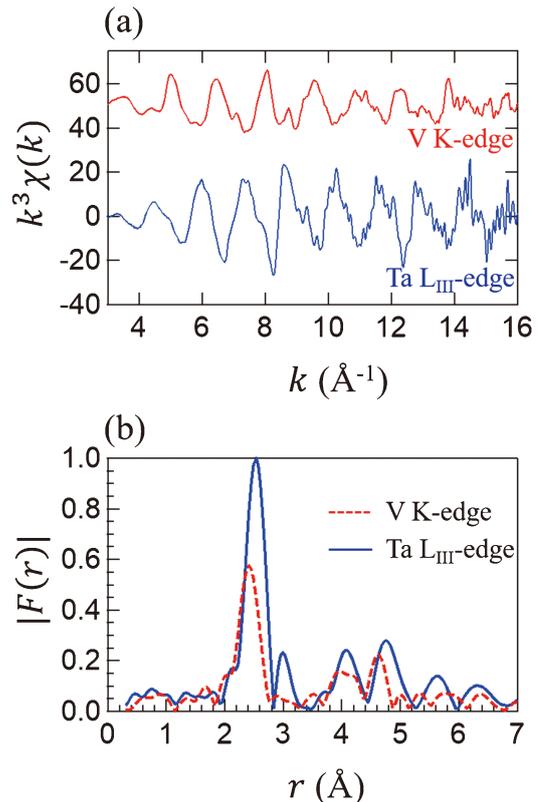


図5 Fe(V_{0.95}Ta_{0.05})AlのVK吸収端とTaL_{III}吸収端のEXAFS測定の結果。(a) EXAFS振動、(b) 動径分布関数。(オンラインカラー)

に示す動径分布関数 $|F(r)|$ において、Feとの原子間距離に対応するメインピークの高さが、Taまわりの方が大きくなっている。また、Taの原子半径がVより大きいことに対応して、Ta-Feのピーク位置がV-Feと比較してやや高r側にシフトしている。実際に、この結果をもとに、ホイスラー構造を仮定してフィッティングを行うと、V-FeとTa-Fe原子間距離は、それぞれ $2.50 \text{ \AA} (0.25 \text{ nm})$ および $2.55 \text{ \AA} (0.255 \text{ nm})$ と導出される。さらに、各々の揺らぎの大きさは、V-FeとTa-Feでそれぞれ $0.09 \text{ \AA} (0.009 \text{ nm})$ および $0.06 \text{ \AA} (0.006 \text{ nm})$ となり、Ta-Fe間の位置相関が良いことが確認でき、蛍光X線ホログラフィーの結果と符合している。なお、これらの値が蛍光X線ホログラフィーで見積もった δ_{V-Fe} や δ_{Ta-Fe} より小さい傾向にあるのは、蛍光X線ホログラフィーではEXAFSとは異なり、動径方向だけでなく角度方向の揺らぎも原子像強度に反映されるためと考えられる。

以上の結果から、Ta添加Fe₂VAlは、母結晶におけるV-Fe間と比較して、Ta-Fe間において位相の揃った振動状態を有していると考えられる。Taの原子量(180.9)は置換元のV(50.9)の3.6倍程度と非常に大きいため、その振動はVよりも遅くなる。Taの周辺原子は、この比較的遅い振動にある程度追従し、より位相の揃った振動状態になると推察される。図4(b)におけるTaまわりの強い原子像の原

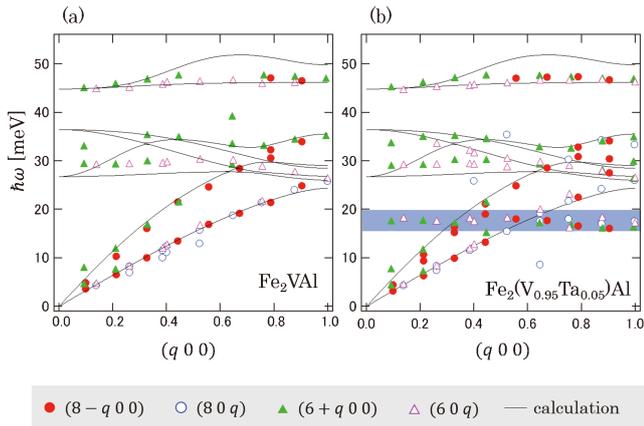


図6 X線非弾性散乱測定により求めた(a) Fe_2VAI および (b) $\text{Fe}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ のフォノン分散. 両図の実線は計算により求めた Fe_2VAI のフォノン分散. (オンラインカラー)

因は、定性的にはこのように理解される。

上記のような添加元素特有の振動状態の有無を確認するため、我々は更にX線非弾性散乱によりフォノンの観測を実施した。X線非弾性散乱については、本特集の筒井氏の記事で取り上げられているため、そちらをご覧ください。実験は、SPring-8のBL35XUにて、Taを添加していない Fe_2VAI およびTaを添加した $\text{Fe}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ の単結晶を対象として実施した。

図6(a)(b)に、X線非弾性散乱測定により導出した Fe_2VAI および $\text{Fe}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ のフォノンの分散関係をそれぞれ示す。実験は、縦波の音響、光学モードと横波の音響、光学モードが観測しやすい4つの実験配置で行い、図6ではそれらの結果を合わせてプロットしている。得られたフォノン分散は双方とも、第一原理計算で得られた Fe_2VAI のフォノン分散(実線)と概ね良い一致を示しているが、Ta添加試料では、フォノンのエネルギー $\hbar\omega = 17 \text{ meV}$ 付近に、新たなモードが現れることが見て取れる。この振動モードがまさに蛍光X線ホログラフィーの結果から推察された添加元素特有の振動状態に相当すると考えられる。実際に、 $30 \sim 35 \text{ meV}$ 付近にあるV由来の光学モードを基準として、VとTaの原子量の比率からTa由来のフォノンエネルギーを見積もると、 $15.9 \sim 18.6 \text{ meV}$ となり、観測された新たなモードのエネルギーと一致する。(ここでは、フォノンのエネルギーが原子質量の平方根に反比例するという関係を用いた。)これは先述したTaがVとの質量差により比較的遅い振動状態にあるという理解と一貫している。このように比較的低エネルギーにフォノン分枝が現れるとフォノンの平均群速度が低下する上にフォノン散乱も増強される⁽²⁰⁾。そのため、Ta添加が誘起したこの振動モードが熱伝導率低下に寄与していると考えられる。

重元素を添加することによって現れるこのような振動モードは、過去にもFeSi系熱電変換材料に対する中性子非弾性散乱実験でも報告されており、共鳴モードと呼ばれてい

る⁽²¹⁾。質量の異なる添加元素が、フォノンの振る舞いに及ぼす影響については古くから調べられており、その中で重元素が誘起する共鳴モードの存在も認識されてきた⁽²²⁾⁽²³⁾。しかし、当時は材料機能との関連が必ずしも明確ではなかったため基礎研究としての側面が強く、材料科学への大きな展開を見せることは無かった。この状況が近年変わりつつある。この背景には、量子ビーム技術の発展によって、熱電変換材料を中心として、元素添加によるフォノン分散の変調が実際に観測され出したことがあり⁽⁶⁾⁽²¹⁾⁽²⁴⁾、現在では、欠陥が誘起するフォノン研究の重要性が材料科学の観点から再認識され始めている。最近も、NbFeSb系熱電変換材料において元素添加によるフォノンの変化が観測されており注目を集めている⁽²⁵⁾。本稿で紹介した研究がこのような流れを加速し、材料科学の未開拓の領域を切り拓く契機になると期待している。

5. おわりに

本稿では、蛍光X線ホログラフィーの原理、特徴、実験方法について説明し、Taを添加し熱伝導率を低減させた $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ ホイスラー化合物熱電変換材料を解析した研究を紹介した。その結果、Taと周囲のFe原子との位置相関が、置換元のVとFeの位置相関よりも強いことを見出した。このことは、Taが母元素とは異なる添加元素特有の振動状態にあることを示しており、実際に、X線非弾性散乱測定によって、重元素の共鳴モードを観測することができた。この新たな振動モードの出現により熱伝導率低減が生じたと考えられる。この機構は、静止した点欠陥によって生じるフォノンの散乱という従来の理解⁽²⁶⁾には収まらず、今後、熱伝導率への影響を定量評価できる理論的な枠組みの構築が望まれる。

更に、蛍光X線ホログラフィーは、主に物質の静的な構造の解析に用いられてきたが、本研究により原子ダイナミクスの解析にも利用できるという新たな一面を見出すことができた。X線非弾性散乱によるフォノン分散の計測と合わせて、添加元素が誘起する原子ダイナミクスについて、実空間と逆空間の両面から理解が得られることが分かった。理論計算なども組み合わせることで、このアプローチを深化させることで、母構造のシグナルに埋もれて理解が進んでいなかった添加元素のダイナミクスを、より鮮明に捉えることができるようになることを期待される。

本研究を進めるにあたって、西野洋一教授、宮崎秀俊准教授、筒井智剛博士、細川伸也教授、八方直久准教授、山添誠司教授、田尻寛男博士、Jens R. Stellan 講師、山本裕太博士、中神秀麻氏をはじめ多くの方にご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。本研究は下記の資金の支援を受けて行われました。科研費17K14801, 26105006, 26105013, 19H05126, 19H00655, 16H03849. 内藤科学技術振興財団、マツダ財団。放射光実験は、SPring-8の課題2016A1097,

