

超微量活性サイトの三次元構造と物質機能の解明

P39

Elucidation of 3D structure and physical properties of active sites

松下 智裕 t-matusita@ms.naist.jp

奈良先端科学技術大学院大学

1. 原子分解能ホログラフィー

現代の科学において、物性をコントロールするためのドーピング技術が普遍的に利用されている。例えば、半導体の n 型、p 型は母結晶にわずかな元素をドーピングすることで作成される。しかしながら、ドーピング時の条件が異なると、同じドーパ量であってもキャリア密度などの物性が異なってしまう。これはドーパント周辺の局所原子配列が異なるためと考えられる。そのため、ドーパントの原子配列情報が物性の制御にとって重要となる。今まで、多くの研究者は X 線吸収微細構造(XAFS)や電子顕微鏡などの手法によってドーパントの原子配列を明らかにしようとしてきた。しかしながら、ドーパントの立体原子配列の直接観測は、これらの手法では難しい。我々の研究グループは、光電子ホログラフィー、蛍光 X 線ホログラフィー、中性子ホログラフィーなどの原子分解能ホログラフィーが、ドーパントの立体原子配列測定に利用できることを見出した。ここでは、光電子ホログラフィーについて主に紹介する。図 1(A)に原理図を示す。物質に軟 X 線を照射し、ドーパントから光電子を励起する。励起された光電子の波は周囲の原子によって散乱される。このままの条件で、光電子の直接波と散乱波(物体波)が干渉し、干渉縞が光電子の放出角度分布として現れる。従来の光電子回折と呼ばれている方法と同等であるが、干渉縞を半球面にわたって観測するとホログラムとして利用できる。このホログラムはドーパントの周囲の原子配列が記録されており、立体原子配列を得ることができる。ホログラムであるため、初期原子配列情報や位相情報は不要である。

2. 光電子ホログラフィーの測定例

今までに、光電子ホログラフィーを Si 半導体、ダイヤモンド、SiC などに適用してきた。燐ドーパダイヤモンド[1]の例を図 1(B)に示す。P は 2 つの価数を持ち、立体構造から、それぞれ置換サイトと PV-Split Vacancy Complex (PVSVC) と決定した。PVSVC サイトは電荷キャリアを放出しないことがキャリア密度の問題と直結している。他にも、As ドープシリコンについて測定し、ドーパントは 3 種類の価数を持ち、それぞれ、置換サイト、As₂V 構造(空孔を伴う構造)、ランダムな Si-As 化合物状態の構造であることがわかった。同様に置換サイトは電荷キャリアを放出するが、その他はアクティブではない。半導体製造では、この置換サイトを増やすことが鍵となる。この技術は産業利用面でも関心が高く、富士電機との共同研究では SiO₂/SiC 界面[2]の窒素処理の原子構造の決定も行われている。

3. 蛍光 X 線ホログラフィー・中性子ホログラフィーの測定例

蛍光 X 線ホログラフィーはさらに精力的に研究が進められており、トポロジカル絶縁体、マグネシウム合金、チタン超弾性合金などのドーパント研究に利用されている。

中性子ホログラフィーでは近年 J-PARC にてパルス中性子を用いた測定を世界で初めて報告した[3]。ボロンや水素の軽元素ドーパントが測定されており、J-PARC の新しい利用方法として注目されている。

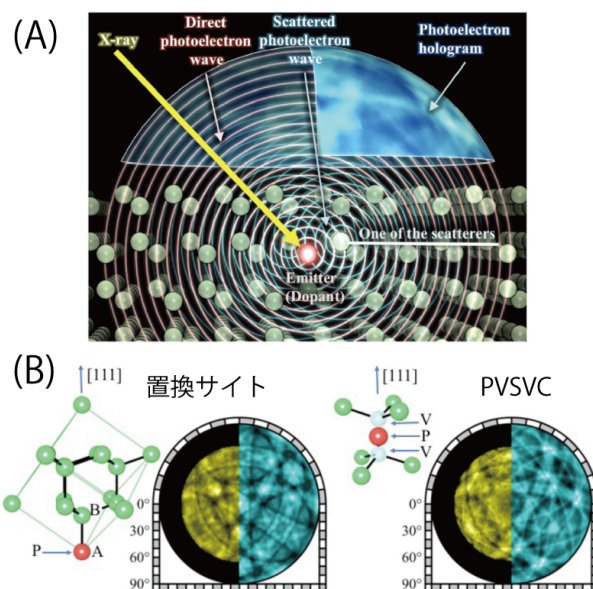


図 1(A)光電子ホログラフィーの原理図。(B)ダイヤモンド中の燐ドーパントの原子配列

【共著者(所属)】

林好一(名古屋工業大学)・松井文彦(分子科学研究所)・室隆桂之(JASRI)・八方直久(広島市立大学)・細川伸也(熊本大学)・筒井一生(東京工業大学)・横谷尚陸(岡山大学)・大山研司(茨城大学)・大門寛(豊田理化学研究所)

【関連プロジェクト】

新学術領域 3D 活性サイト科学 (2014-2018)

【参考文献】

- [1] T. Yokoya, et al., Nano Lett. 19, 5915-5919 (2019).
 [2] D. Mori et al. Appl. Phys. Lett. 111, 201603 (2017).
 [3] K. Hayashi, et al. Science Advances 3, e1700294-1-7 (2017).