

博 士 学 位 論 文

蛍光 X 線ホログラフィーによるランタンをドープ
したチタン酸ストロンチウムの局所構造の研究

戎 佳宏

広島工業大学 大学院工学系研究科
知的機能科学専攻

2019 年 3 月

2019 年 3 月 1 日

博士論文概要

題目

蛍光 X 線ホログラフィーによるランタンをドーブしたチタン酸ストロンチウムの
局所構造の研究

著者

えびす 戒 よしひろ 佳宏 (広島工業大学 大学院工学系研究科 知的機能科学専攻)

概要

立方晶系ペロブスカイト型構造のチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は代表的な誘電体結晶である。それにランタン (La) を少量ドーブした $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ 結晶は、金属的な電子伝導性と同時に高い構造相転移温度を示す。このような物性を持つペロブスカイト型物質の電子デバイスへの応用価値は高い。本研究では、高輝度光科学研究センター (SPring-8) において、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La L_{γ_1} 線を用いた蛍光 X 線ホログラフィー (La L_{γ_1} XFH) 実験を行い、La 原子のまわりの局所構造を 3 次元的に得た。その 3 次元局所構造をもとにして、La 原子は Sr サイトに置換されており、La-Sr 原子間距離がわずかに増加していることを明らかにした。また、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルを作り、その La L_{γ_1} XFH のシミュレーションを行って、La 原子のまわりの原子のホログラムとそのホログラム振動のパワースペクトルを得た。それらは、明瞭なクラスターサイズ依存性を示し、実験結果には少なくとも 200 Å 以遠の原子の情報が含まれていることを明らかにした。La L_{γ_1} XFH 実験によって得た $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の 3 次元局所構造をもとにして、金属的な電子伝導性の発現と構造相転移温度の 100 K 近い上昇が同時に起こる原因を物性物理学の立場から説明した。さらに、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ナノ結晶の構造から電子伝導性と構造相転移を調べる研究方法を提案した。

各章の要約

第 1 章の序論では、本研究に関連した、 SrTiO_3 結晶と $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ 結晶の物性研究を紹介した。それらに基づいて、La 原子のまわりの 3 次元局所構造を得ることにより、両物質の電子物性と構造物性が大きく異なる原因を調べた動機と目的を述べた。また、それを実現する実験手法としてインバースモードの蛍光 X 線ホログラフィーを採用した経緯

を述べた.

第 2 章では, 蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) の原理を説明した. とくに, SPring-8 において La L_{γ_1} 線を利用したインバースモードの XFH 実験 (La L_{γ_1} XFH) をエネルギーが $E=7.00$ keV から 10.00 keV までの 7 つの入射 X 線で行ったこと, La 原子のまわりの原子によるホログラム振動を 7 つの蛍光 X 線ホログラムとして得たこと, また, それらをフーリエ変換して 3 次元的な原子像を得たことについて, 実験方法と解析方法を具体的に説明した. つづいて, 試料として用いた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の組成比をホール係数から得たこと, 平均的な格子定数を X 線回折 (XRD) によって得たこと, さらに, 1 次元的な原子間距離を X 線吸収微細構造 (XAFS) によって補助的に得たことを述べた.

第 3 章では, 7 つのエネルギーによって 297 K の温度で得た蛍光 X 線ホログラムを示した. また, それらをフーリエ変換することによって再生した 3 次元的な原子像を示した. その原子像から, La 原子は立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトに置換されていることが直接的に解明されたこと, また, La-Sr 格子間距離は $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の平均的な格子定数よりも 3% 長いことが示された. この結果は XAFS の 1 次元的な結果を含んでいる. 一方, O 原子はアーティファクトと区別することができず, TiO_6 八面体の回転について La L_{γ_1} XFH から情報を得ることができなかったことなどを述べた.

第 2 章と第 3 章は主論文(1) (参考文献[21]) の内容を中心にして述べた.

第 4 章では, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルを作って, その La L_{γ_1} XFH のシミュレーションを行ったことを述べた. クラスターモデルは, 立方晶系ペロブスカイト型構造をしており, La 原子を中心にした半径 r_c の球形である. La 原子のまわりの全ての Sr サイトには原子散乱因子が $0.95f_{\text{Sr}}+0.05f_{\text{La}}$ の Sr(La)原子が配置されている. このようなクラスターを $r_c=10$ Å から 200 Å まで 11 個作り, XRD で得た平均の格子定数を持たせた.

第 5 章では, クラスターモデルのシミュレーションによって得た蛍光 X 線ホログラムパターンとそのホログラム振動のパワースペクトルに r_c 変化があることを示した. それらを, 7.00 keV の入射 X 線で実測したホログラムとパワースペクトルと, それぞれ比較した. その結果, La L_{γ_1} XFH の実験結果を再現するためには, 少なくとも, $r_c=200$ Å のクラスターモデルを使う必要があることが分かった. これは, 同時に, 実験結果が La 原子から少なくとも 200 Å 離れた原子の情報を含んでいることを示している. 実際, $r_c=200$ Å のクラスターモデルの La L_{γ_1} XFH のシミュレーションから得た蛍光 X 線ホログラムのエネルギー変化と原子像は実験結果をよく再現した.

第 4 章と第 5 章は主論文(2) (参考文献[22]) の内容を中心にして述べた.

第 6 章では, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La L_{γ_1} XFH の実験から得た La 原子のまわりの局所構造をまとめて, その電子物性と構造物性への寄与を考察した. SrTiO_3 結晶の Sr サイトに, イオン半径が Sr^{2+} よりも小さい La^{3+} が置換されたとき, La-Sr(La)原子間距離が増加

している。これは、La 原子と同時にドーピングされた電子が Ti-3d 軌道へ入ることにより Ti^{4+} がイオン半径の大きい Ti^{3+} へ変わり、結晶の骨格を構成する TiO_6 八面体が大きくなったためと考えられる。そのとき、量子常誘電性により、分極モードの格子振動が 0 K に向かってソフト化することによって誘電率が大きい値を持つ。そのために、ドーピングされた電子を束縛するクーロン力が弱くなり、Ti-3d が伝導帯の底へ入って、結晶のより広い範囲を伝導電子として自由に運動することができる。一方、 La^{3+} のイオン半径が小さいにもかかわらず、 TiO_6 八面体が大きくなったために La 原子のまわりの結晶の歪が局所的に大きくなる。それを解消しようとして、格子が不安定になり、 TiO_6 八面体が高い温度で自発回転を開始する。その結果、構造相転移温度が上昇したことを説明した。

さらに、本研究の成果をもとにして、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ナノ結晶の構造を La L_{γ_1} XFH の実験によって調べ、その電子伝導性と構造相転移への影響を研究する方法を提案した。

第 6 章は本博士論文において初めて報告するオリジナルな内容である。

第 7 章では、本研究の成果をまとめている。そのなかで、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子のまわりの局所構造は、2 種類のソフトフォノンの働きをとおして、金属的な電子伝導性の発現と構造相転移温度の上昇の双方に強い影響を与えていることを結論した。

主論文

- ・主論文(1) (参考文献[21])

Y. Ebisu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, and T. Ozaki,

Transactions of the Materials Research Society of Japan, **40**, 355-358 (2015)

DOI <https://doi.org/10.14723/tmrsj.40.355>

‘Local Structure Analysis of Lanthanum-Doped Strontium Titanate by Means of X-Ray Fluorescence Holography’

- ・主論文(2) (参考文献[22])

Y. Ebisu, T. Matsushita, N. Happo, and T. Ozaki,

Transactions of the Materials Research Society of Japan, **44**, 75-78 (2019)

DOI <https://doi.org/10.14723/tmrsj.44.75>

‘Cluster Size Effect of X-Ray Fluorescence Hologram Simulation Using $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ’

以上

目次

第1章	序論.....	1
第2章	蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験	10
2.1	原理	10
2.2	実験	15
2.2.1	$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 試料.....	15
2.2.2	実験の条件と配置	18
2.2.3	実験データの補正	21
2.2.4	ホログラムの作成	23
第3章	蛍光 X 線ホログラフィーの実験結果	26
3.1	ホログラム	26
3.2	原子像	30
第4章	蛍光 X 線ホログラフィーのシミュレーション	35
4.1	$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデル.....	35
4.2	ホログラムと原子像の数値計算法	36
第5章	蛍光 X 線ホログラフィーのシミュレーション結果	38
5.1	クラスターモデルのホログラム	38
5.2	クラスターモデルの原子像	42
5.3	ホログラムのクラスターサイズ変化	46
5.4	ホログラム振動のパワースペクトルのクラスターサイズ変化	50
第6章	考察.....	54
6.1	$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子のまわりの局所構造.....	54
6.2	局所構造の電子伝導性への寄与	56
6.3	局所構造の構造相転移への寄与	57
6.4	蛍光 X 線ホログラムのクラスターサイズ変化の応用の提案	58
6.4.1	構造相転移研究への応用の提案	59
6.4.2	電子伝導性研究への応用の提案	59
第7章	まとめ.....	60
謝辞	63
参考文献	64
付録1	ホログラム振動の式の導出.....	67
付録2	蛍光 X 線強度のバックグラウンド処理の詳細な説明.....	76
付録3	蛍光 X 線ホログラム中の定在波線の計算.....	78
付録4	ホログラム振動のパワースペクトルのカットオフの導出	89

発表論文リスト：主論文 2 編，関連論文 4 編

第1章 序論

チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 は、代表的な誘電体結晶であり、その物性に関して非常に多くの基礎研究と応用研究が行われている [1]. 基礎研究の中心テーマの 1 つは、 SrTiO_3 が示す構造相転移の機構の解明である. 2 つめは、絶縁性の SrTiO_3 を還元したりドーピングしたりすることによって伝導性を示すようになる機構の解明である. 応用研究の中心テーマは、 SrTiO_3 の Sr または Ti を他原子に置換することによって誘電性と伝導性を向上させ、電子デバイスへ応用することである. 本研究では SrTiO_3 の Sr 原子を La 原子に置換した $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の構造相転移と伝導性の関係、すなわち、格子系と電子系の相互作用について、結晶構造の立場から基礎的に研究した.

チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 はペロブスカイト型の結晶構造を示す [1]. 図 1.1 に立方晶系の単位胞を 8 個並べた構造を模式的に示す. 単位胞の各頂点にある赤色の球は Sr 原子を、面心にある青色の球は O 原子を、また体心にある緑色の球は Ti 原子をそれぞれ示している. この結晶は、図 1.2 に示したように変位型の構造相転移をする [2]. 結晶の温度 T が降下するにつれて格子が不安定になり、ブリュアン・ゾーン境界の R 点における R_{25} フォノンモードがソフト化して、相転移温度 $T_a=105\text{ K}$ で凍結する [3]. T_a より低い温度で TiO_6 八面体は $\langle 100 \rangle$ 方向を回転軸にして自発回転を始める [2]. 隣り合う TiO_6 八面体の自発回転の向きが互い違いになるため、この相転移は antiferrodistortive 相転移とも呼ばれる. 自発回転角 ϕ がこの相転移の秩序変数に相当する. 秩序変数が発生することによって、結晶の対称性は高温相の立方晶系 $Pm3m$ から低温相の正方晶系 $I4/mcm$ へ変化する. 相転移の次数は、格子定数の温度変化から、2 次である [4].

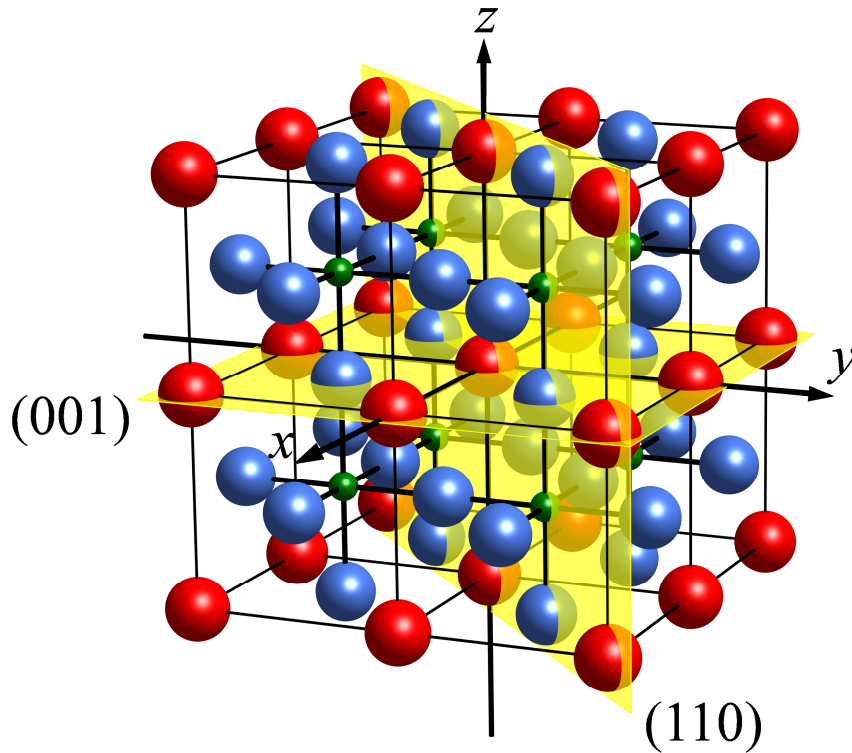


図 1.1 立方晶系の単位胞を 8 個並べた SrTiO_3 の立方晶系ペロブスカイト型結晶構造 [21]. $a=3.905\text{\AA}$ の単位胞が 8 個並んでいる. 赤丸は Sr 原子, 緑丸は Ti 原子, 青丸 O 原子である. 黄色い面は, 原点の Sr 原子をとる(001)面と(110)面である.

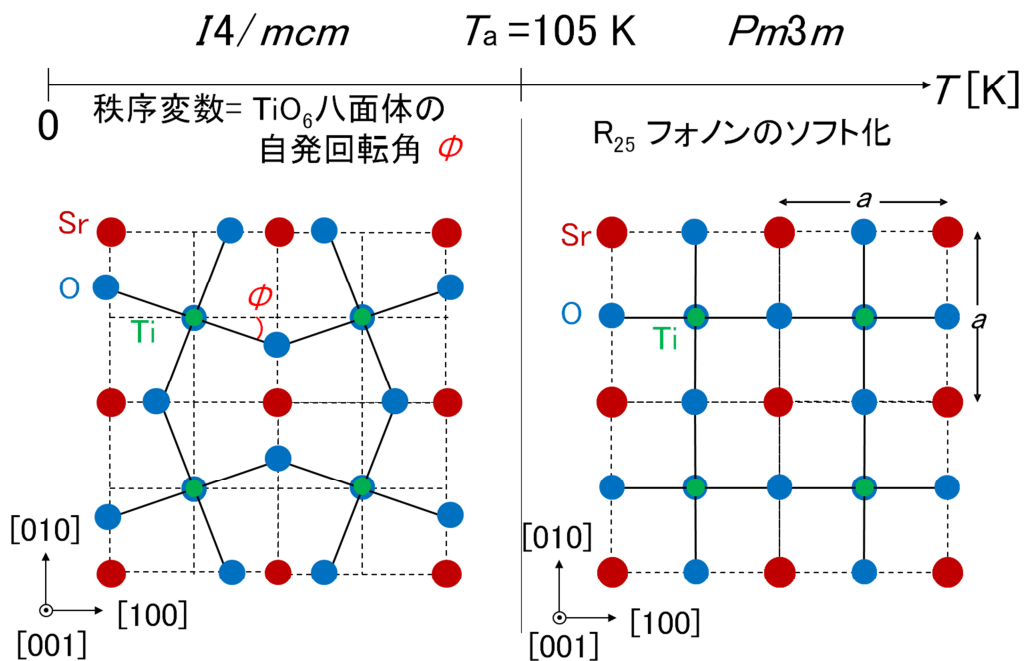


図 1.2 SrTiO_3 の構造相転移に伴う結晶構造変化.

SrTiO_3 に La 原子をドーピングした $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ は電子伝導性を示す [5]. その電気抵抗率 ρ の温度変化を図 1.3 に示す. 電気抵抗率が, 温度の低下にともなって小さくなっており, 伝導性が金属的であることが分かる. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ が電子伝導性を示すのは, Sr^{2+} が La^{3+} に置換すると同時に電子がドーピングされ, それによって生じる過剰な電子が価電子帯トップの O-2p 状態から伝導帯の底にある Ti-3d 状態へ上がるためである [6]. その結果, Ti^{4+} は Ti^{3+} になる. La のドーピング量 x が増加すると ρ は減少する [5]. 近年, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x < 0.01$) の超伝導性が極低温で発見されてその相転移機構が研究されている [7]. 応用面では, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ はペロブスカイト型の高温超伝導体薄膜の基板として利用されている. またゼーベック係数が大きい熱電変換物質の候補として実用化を目指した研究が行われている [8].

最近, SrTiO_3 の Sr を少量の La で置換して電子をドーピングすると, 電子物性だけでなく, 構造物性も劇的に変化することが明らかにされた [9, 10]. 具体的には, La のドーピング量 x が小さくても, 構造相転移温度 T_a , 飽和自発歪($cla-1$)_s と飽和自発回転角 ϕ_s は, 大きく上昇する. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の自発歪($cla-1$) と自発回転角 ϕ の温度変化を図 1.4 に示す. 相転移温度 T_a は, $x=0$ で 105 K であるのに対して, $x=0.05$ では 1.9 倍の 200 K へ大きく上昇する. 相転移の次数は 2 次である. また, 飽和自発回転角 ϕ_s は, $x=0$ のときの 2.37° から, $x=0.05$ では 1.54 倍の 3.64° に増加する. 以上のように $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ が金属的な電子伝導性を示すと同時に構造相転移温度が大きく上昇する原因は, La をドーピングしたことによる高温相構造の変化, 特に La 原子のまわりの局所構造にあると考えられる.

ペロブスカイト型結晶 ABO_3 の高温相構造から, TiO_6 八面体が自発回転を始める構造相転移温度 T_a の高低を予想する量として, トランスファクター (許容因子) t が知られている [11]. t は, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の O^{2-} イオンの半径 r_{O} ,

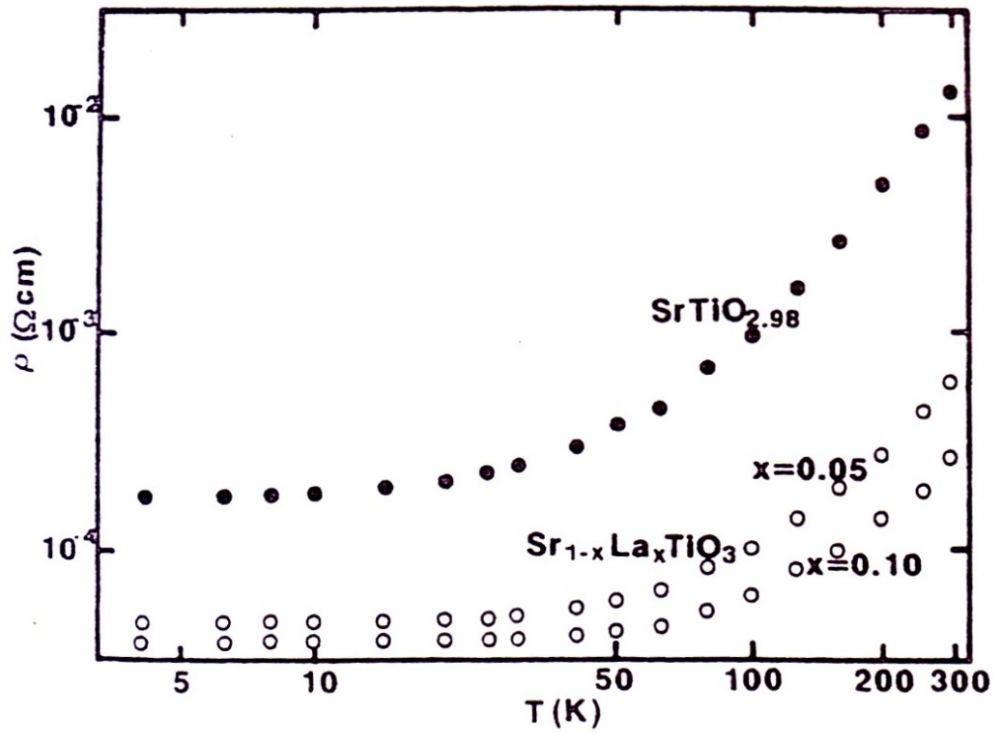


図 1.3 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性 [5].

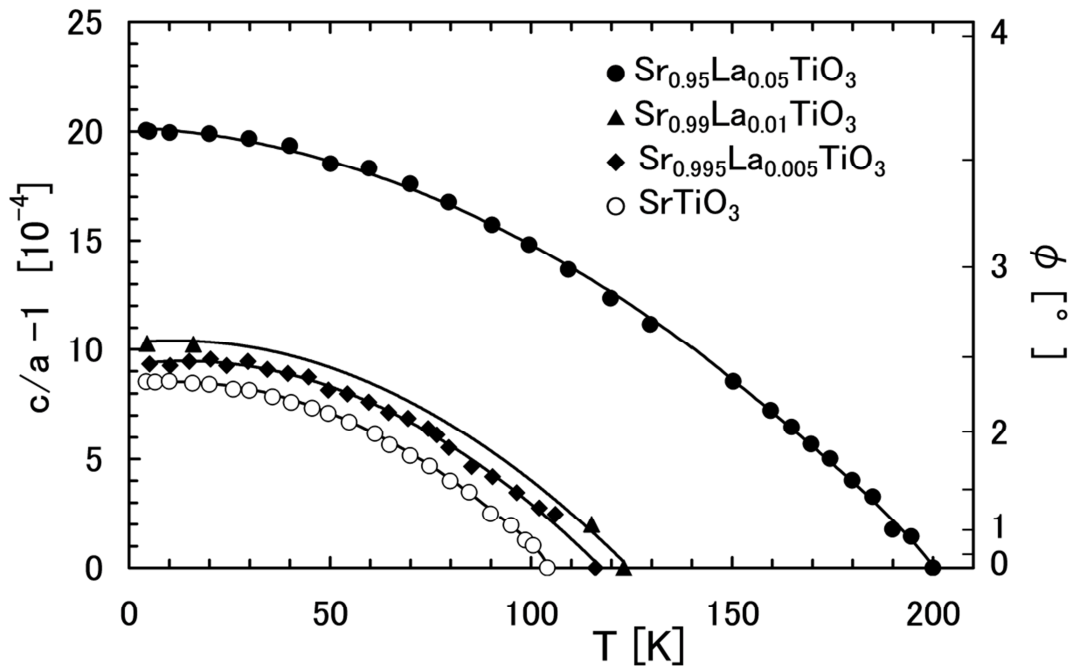


図 1.4 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の自発歪と自発回転角の温度依存性 [9].

第 1 章 序論

A サイトの平均イオン半径 $r_A = (1-x)r_{\text{Sr}} + xr_{\text{La}}$ と B サイトの平均イオン半径 $r_B = (1-x)r_{\text{Ti}^{4+}} + xr_{\text{Ti}^{3+}}$ を用いて,

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}. \quad (1)$$

と表される. 図 1.5 に示したように, 式(1)の右辺の $(r_A + r_O)/\sqrt{2}$ は AO 副格子のサイズを表し, $r_B + r_O$ は TiO_6 八面体のサイズを表す. t の値が小さいほど TiO_6 八面体のサイズが大きいために回転不安定性が強くなり T_a が上昇すると考えられる. これは, 表 1.1 の実効的イオン半径 [12]を用いて計算した $\text{SrTi}^{4+}\text{O}_3$ と $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}^{4+}_{0.95}\text{Ti}^{3+}_{0.05}\text{O}_3$ の t の大小関係と一致している [10].

$$\text{SrTi}^{4+}\text{O}_3 (T_a = 105 \text{ K}) : t - 1 = 9.1 \times 10^{-3}$$

$$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}^{4+}_{0.95}\text{Ti}^{3+}_{0.05}\text{O}_3 (T_a = 200 \text{ K}) : t - 1 = 6.0 \times 10^{-3}$$

また, 仮想的に SrTiO_3 に電子だけをドーピングしたときの t を計算すると,

$$\text{SrTi}^{4+}_{0.95}\text{Ti}^{3+}_{0.05}\text{O}_3 : t - 1 = 7.4 \times 10^{-3}$$

となり, T_a が $\text{SrTi}^{4+}\text{O}_3$ と $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}^{4+}_{0.95}\text{Ti}^{3+}_{0.05}\text{O}_3$ の中間になることが期待される. 仮想的に電子だけをドーピングしたときの 0 K での低温相構造の変化は第一原理計算によって予想されている [13]. それによると, 電子をドーピングしたことによる飽和自発回転角の増加は, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の Sr を La に置換したことによる飽和自発回転角の増加の 10% にすぎない. 以上のことから, $\text{SrTi}^{4+}\text{O}_3$ に La をドーピングしたときの T_a と ϕ_s の増加は, Sr を La で置換したことによる式(1)の右辺の分子 $r_A + r_O$ の減少と, Ti^{4+} から Ti^{3+} への変化したことによる分母の $r_B + r_O$ の増加の両方によって t が減少したことが原因であると説明される. これは, La をドーピングしたことによって AO 副格子が小さくなろうとするのに対して, TiO_6 八面体は大きくなり, その結果, $\text{SrTi}^{4+}\text{O}_3$ よりも高い温度で格子が不安定になり, TiO_6 八面体自発回転が始まることを示唆している. これは, La 原子のまわりの局所構造に, 現れるはずである.

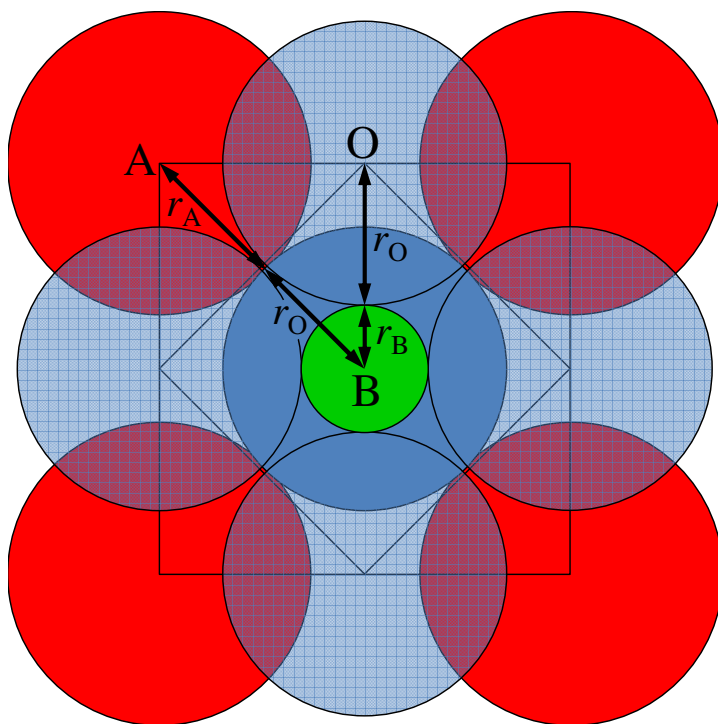


図 1.5 ペロブスカイト型結晶 ABO_3 のイオン半径による AO 副格子と BO_6 八面体のサイズの比較 (トレランスファクターの説明).

表 1.1 イオン半径 [12]	
イオン	$r/\text{\AA}$
Sr^{2+}	1.44
La^{3+}	1.36
Ti^{4+}	0.605
Ti^{3+}	0.670
O^{2-}	1.35

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の T_a が x の増加にともなって上昇することに関連して、できれば相転移の次数をミクロな構造変化から明らかにしたい．図 1.4 に示した $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の自発歪は、低温相に形成されるドメイン構造を X 線トポグラフィーによって観察しながら測定しており、自発歪がゼロになってドメインが消える温度を T_a としている [9]．つまり、自発歪というマクロな量の温度変化から 2 次相転移であると結論している．それを、 TiO_6 八面体の自発回転が始まる温度と比較してみたい．もし、自発歪がゼロになる温度 T_a で La 原子のまわりの TiO_6 八面体の回転が始まっておれば、その相転移はスピノーダル分解型であり、本質的に 2 次相転移である [14]．しかし、 T_a よりも高温で TiO_6 八面体の回転が始まっておれば、相転移は核生成・成長型であり、本質的には 1 次相転移である [14]．そのときは、自発歪の温度変化から 2 次相転移に見える原因を調べる必要が出てくる．

以上のように、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ が金属的な電子伝導性を持つと同時に生じる構造相転移温度の大きな上昇は、La をドーピングしたことによる高温相構造の変化、特に La 原子のまわりの局所構造を 3 次元的に調べることによって明らかになることが期待される．3 次元の局所構造を得る方法として、最近、蛍光 X 線ホログラフィー (X-ray Fluorescence Holography : XFH) が開発された．ホログラフィーは、物体の像を 3 次元的に再現する技術であり、可視光領域のホログラフィーは D. Gabor によって 1948 年に発明された [15]．X 線領域のホログラフィーは、1996 年に M. Tegze と G. Faigel によって始められ、蛍光 X 線を出す原子のまわりの結晶構造を 3 次元的に再現した [16]．それが、蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) と呼ばれる方法である．しかし、当時の弱い X 線源では明瞭な結果を得ることができなかった．最近、日本のグループがシンクロトロン放射光を使って精力的に研究を行い、XFH を局所的な結晶構造を得る強力な方法に進化させた [17]．

第 1 章 序論

XFH は通常の構造解析のように、結晶構造のモデルを立てる必要がなく、ありのままの結晶構造を得ることができる。とくに、蛍光 X 線を発生する特定の原子のまわりの局所的な原子配列を 3 次元的に得ることができる。これは、X 線吸収微細構造 (XAFS) から蛍光原子とその隣の原子の原子間距離だけが 1 次元的情報として得られる場合と比較して、XFH の方が情報量が多いことが分かる。本研究では、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の XFH を La L_{γ_1} 線を用いて行い、La 原子のまわりの局所構造を調べた [18-23]。実験は、高輝度光科学研究センター (SPring-8) のアンジュレータービームライン BL09XU で行い、高強度で可干渉距離の長い放射光 X 線を利用した。

蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) は 20 年余りの間に、つぎつぎと新しい物質の構造を解明することに成功してきた [17]。一方、その過程で XFH の手法の改善点や原理の不明な点が出てきたことも事実である。本研究と関連した不明な点のひとつは、XFH によって得られる蛍光原子のまわりの局所構造のサイズである。一般的には、X 線の可干渉距離程度 ($0.46 - 0.68 \mu\text{m}$) の局所構造が得られると予想される。しかし、実際に得られる局所構造のサイズはそれよりもはるかに狭い [21]。その原因を調べて、XFH をより大きいサイズの局所構造を得る方法にする必要がある。そのために、本研究では、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の局所構造のモデルを作り、その蛍光 X 線ホログラフィーのシミュレーションを行った。サイズの異なるモデルから得られたホログラムと原子像を実験結果と比較することによって、XFH によって測定される局所構造とそのサイズを調べた。

本研究の目的は、まず、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子のまわりの局所構造を、蛍光 X 線ホログラフィーによって得ることである。つぎに、その局所構造をもとにして、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶が電子伝導性を示し、構造相転移温度 T_a が SrTiO_3 よりも 105 K 上昇する原因を明らかにすることである。

第1章 序論

つぎの第2章では, 本研究で用いた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶について述べる. また, 蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) の原理を簡単に紹介して, 本研究での実験法と解析法を述べる. つづく第3章では, 実験で得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のホログラムと原子像を紹介する. つぎに, 第4章では, シミュレーションについて述べる. まず, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の球状をしたクラスターモデルを紹介する. つぎに, クラスターモデルの XFH のシミュレーションの方法を述べる. 第5章では, サイズが異なるクラスターモデルのシミュレーションをして得られたホログラムと原子像を紹介する. それらを互いに比較し, また第3章の実験で得られるホログラムと原子像を比較して, XFH がカバーする La 原子のまわりの局所構造とそのサイズを明らかにする. さらに, クラスターサイズが異なるホログラム中のホログラム振動をスペクトル解析してホログラムパターンのクラスターサイズ依存を定量的に調べる. それを実験で得られたホログラム振動のスペクトルと比較して, 実験で得られた局所構造のサイズを調べる. 第6章の考察では, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の La 原子のまわりの局所構造とそれが電子伝導性と構造相転移に与える効果とそれらの原因を考察する. また, ホログラムパターンのクラスターサイズ依存性の物性研究への応用について提案をする. そして, 最後の第7章でまとめる.

なお, 第2章と第3章は, 主論文(1) (参考文献[21]) の内容を中心にして述べる. また, 第4章と第5章は, 主論文(2) (参考文献[22]) の内容を中心にして述べる. 第6章は, 本博士論文において初めて報告するオリジナルな内容である.

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

2.1 原理

蛍光 X 線ホログラフィーには、ノーマルモードとインバースモードの 2 種類がある [17]。図 2.1(a)にノーマルモードの原理図、(b)にインバースモードの原理図を示す。赤色の球は蛍光 X 線を発生する蛍光 X 線発生原子を表し、青色の球は蛍光 X 線発生原子に近接する原子を表す。

ノーマルモードでは、蛍光 X 線発生原子を含む試料に入射 X 線 (Incident X-ray) を入射したときに生じる蛍光 X 線 (Fluorescent X-ray) が参照波であり、その蛍光 X 線が近接原子によって散乱した散乱 X 線 (Scattering X-ray) が物体波である。ノーマルモードでは参照波と物体波はともに蛍光 X 線であり、それらの干渉波が作る干渉縞がホログラム (Hologram) である。そこには参照波と物体波の位相差と物体波の強度が記録される。つまり、ホログラムには近接原子の 3 次元的位置情報が含まれており、近接原子が蛍光 X 線発生原子からどの方角へどれだけの距離にあるかが分かる。実際にはホログラムをフーリエ変換することによって、蛍光 X 線発生原子のまわりの 3 次元原子像を得る。文献 [16]では、この方法によって SrTiO_3 の Sr のまわりの構造が得られている。

インバースモードでは、入射 X 線 (Incident X-ray) を参照波として試料に入射する。入射 X 線は蛍光 X 線発生原子のまわりにある近接原子によって散乱され、その散乱 X 線 (Scattering X-ray) が物体波になる。これらの入射 X 線と散乱 X 線が蛍光 X 線発生原子の位置で干渉して、蛍光 X 線が発生する。このように、インバースモードでは、入射 X 線である参照波とその散乱 X 線である物体波の干渉波が入射 X 線の方位によって変化し、蛍光 X 線発生原子から発生する蛍光 X 線の強度を変化させる。それがホログラム振動であり、ホログラムとして記録される。インバースモードでは、蛍光 X 線発生原子の吸収端より大きい

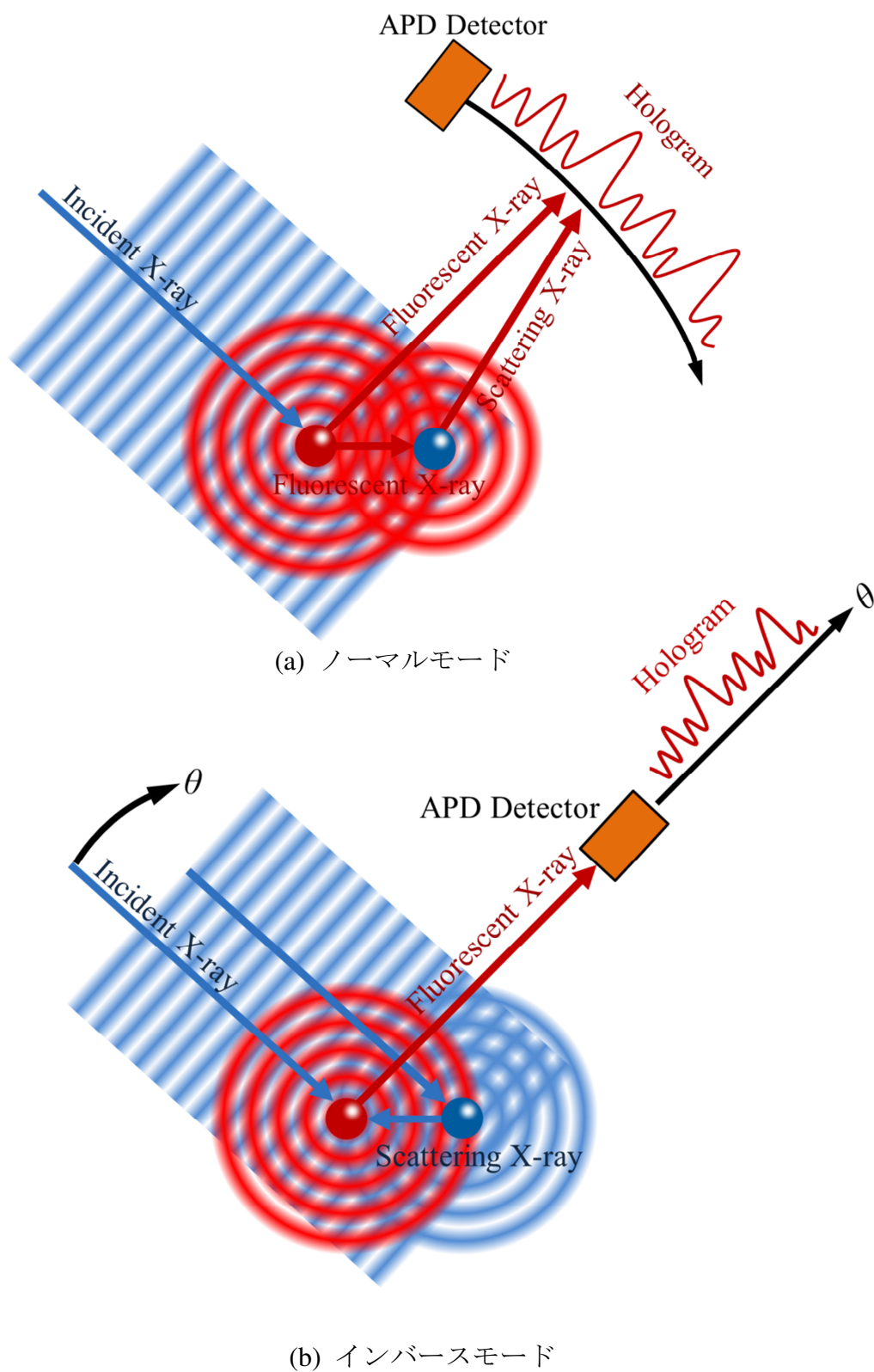


図 2.1 蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)の原理.
 θ : 入射 X 線の入射角

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

エネルギーの入射 X 線を参照波とするため、複数のエネルギーの入射 X 線でホログラムを記録することができる。この点は、蛍光 X 線のエネルギーでしかホログラムを記録できないノーマルモードと大きく異なる。インバースモードでは、複数のエネルギーで記録したホログラムを、バートンの計算法を用いて 3 次元フーリエ変換する [24]。それによって、原子像に現れる様々なゴーストイメージを抑えて、鮮明で正確な原子像を得ることができる [17]。最近の XFH は全てインバースモードで行われている。本研究では、蛍光 X 線発生原子が La 原子、蛍光 X 線が La $L\gamma_1$ 線のインバースモードで行った。

図 2.1(b) のインバースモードによるホログラム振動の測定原理を、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶について具体的に説明する。図 2.2 は $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶に La $L\gamma_1$ 線よりも高いエネルギーの X 線を入射したとき、それが j 番目の原子によって 1 回散乱されて入射 X 線と干渉するようすを表している。 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶は座標 (x, y, z) 上に固定されており、その原点に La 原子がある。 (x, y, z) にのった結晶は方位角 θ と ϕ によって回転させる。波数 \mathbf{k} と電場 \mathbf{E} を持つ入射 X 線の方位は動かない。La 原子に向かう入射 X 線は z 軸と角度 θ で交わる。位置 \mathbf{r}_j にある j 番目の原子に向う入射 X 線は散乱されて波数 \mathbf{k}_j と電場 \mathbf{E}_j を持ち、La 原子に向う。 \mathbf{k}_j と \mathbf{E}_j はそれぞれ \mathbf{k} と \mathbf{E} と散乱角 Θ_j によって表される。入射 X 線と散乱 X 線は La 原子の位置で干渉して La $L\gamma_1$ 蛍光 X 線を発生させる。それを θ と ϕ を変化させながら測定して j 番目の原子 (Sr(La), Ti, O) のホログラム振動 $\chi_j(\mathbf{k}) = \chi_j(k, \theta, \phi)$ を得る。

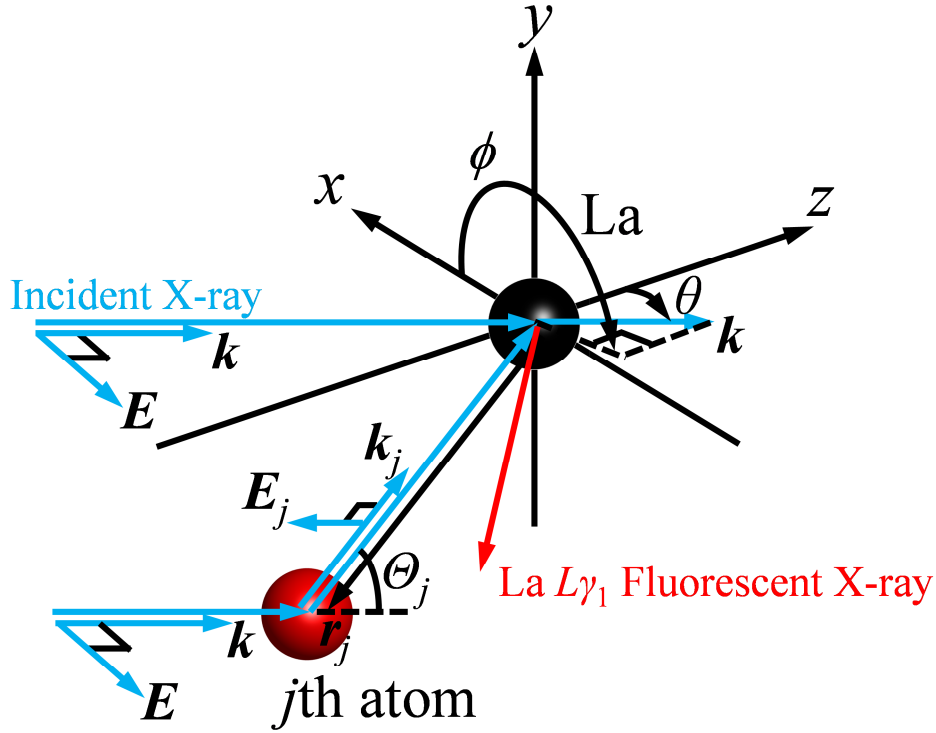


図 2.2 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶のインバースモードによる $\text{La } L\gamma_1$ XFH [22]. $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶は, 図 1.1 の座標 (x, y, z) にのっており, その原点の Sr 原子が La 原子に置換しているとする. $\text{La } L\gamma_1$ 線よりも高いエネルギーの入射 X 線と, それが j 番目の原子で散乱した X 線が, La 原子の位置で干渉して $\text{La } L\gamma_1$ 線が発生する. $\text{La } L\gamma_1$ XFH の実験では入射 X 線の方位を固定して, 結晶を方位角 ϕ と θ によって回転させた.

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

La 原子のまわりの j 番目の原子によるホログラム振動を重ね合わせた $\chi(\mathbf{k})=\chi(k, \theta, \phi)$ がホログラムであり, 古典電子半径 r_e , j 番目の原子の La 原子からの距離 r_j , 偏光因子 $P_j=P_j(\theta, \phi)$, 原子散乱因子 $f_j(k, \theta_j)$ と散乱角 $\theta_j=\theta_j(\theta, \phi)$ を用いて次式のように表される [25].

$$\chi(\mathbf{k}) = \sum_j \chi_j(\mathbf{k}) = -2r_e \sum_j \frac{f_j(k, \theta_j)}{r_j} P_j \cos(-kr_j \cos \theta_j + kr_j). \quad (2)$$

式(2)中の入射 X 線の波数 k は, X 線のエネルギー E から, $k=E/\hbar c$ の関係式によって得られる. 運動学的回折理論に基づいた式(2)の導出過程を付録 1 に掲載した.

インバースモードでは, E が異なる複数の入射 X 線を用いて $\chi(\mathbf{k})=\chi(k, \theta, \phi)$ の測定を行い, k が異なる複数のホログラムを得る. ホログラム振動の式(2)で注目しておきたいことは, j 番目の原子のホログラム振動 $\chi_j(k, \theta, \phi)$ が La 原子からの距離 r_j に反比例することである. これは, La 原子から離れた原子ほどホログラム振動の信号が微弱になることを示している.

k が異なる複数のホログラムをバートンの計算法によってフーリエ変換して, ゴーストイメージの少ない 3D 原子像 $U(\mathbf{r})$ を得る [24].

$$U(\mathbf{r}) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \chi(k, \theta, \phi) \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + kr)] k^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, dk. \quad (3)$$

式(3)において, $k_{\min}=E_{\min}/\hbar c$, $k_{\max}=E_{\max}/\hbar c$ である. 原子像は, 通常, 絶対値 $|U(\mathbf{r})|$ によって表される. 本研究では, アーティファクトの影響を抑えるために, 原子像強度は $U(\mathbf{r})$ の実数部に -1 をかけた $-\text{Re } U(\mathbf{r}) > 0$ によって表した.

2.2 実験

2.2.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 試料

実験にはフルウチ化学社製の $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ (100)単結晶板を使用した. $x = 0.05$ は原料のモル比から計算された. この単結晶板は, ベルヌーイ法によって育成した $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶から切り出した後に光学研磨された. 図 2.3 に単結晶板の写真を示す. 単結晶板の縦×横×厚みは $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である. $x = 0.05$ の値は, ホール係数の測定からも確認された [9]. このことは, 結晶中に酸素欠陥によって生じた伝導電子が少ないことを示している [10].

写真を見てわかるように, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ は透過光に対しては黒色を示し, 反射光に対してはシリコン結晶のように金属光沢を示す. これから, 結晶中の伝導電子が光と相互作用をしていることが分かる.

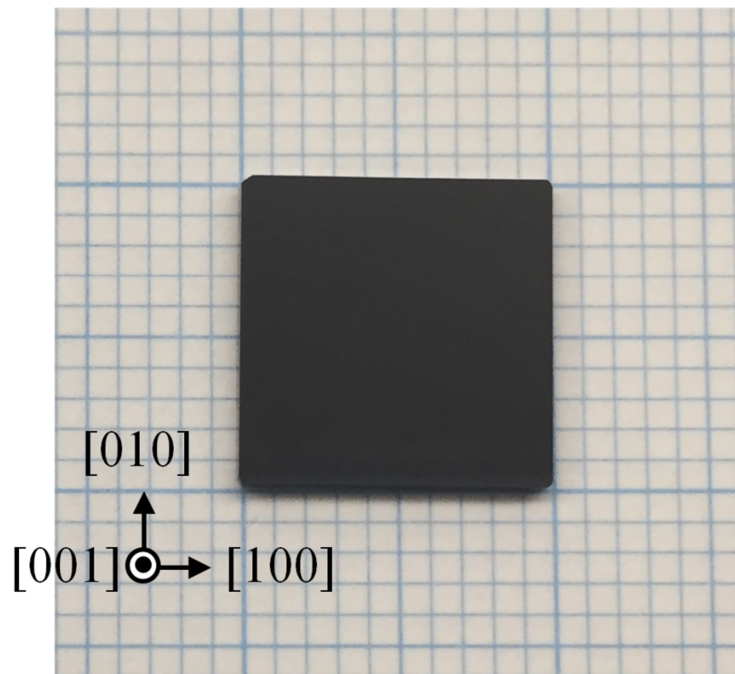


図 2.3 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ (100)単結晶板.

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

SrTiO_3 と $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の格子定数は、Co $K\alpha_1$ 線を用いたボンド法により、温度 296 K において測定した。その結果、 $x = 0.0$ の $a = 3.905\text{\AA}$ から、 $x = 0.05$ の $a = 3.907\text{\AA}$ へ、わずかに増加していることが分かった。

また、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の原子間距離を X 線吸収微細構造(XAFS)によって予備的に測定して得た [26]。測定は SPring-8 のビームライン BL01B1 で行った。その結果を表 2.1 にまとめて示す。表 2.2 には、参考のために、ボンド法によって X 線回折実験 (XRD) を行って得た格子定数から計算した原子間距離を示した。

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の Sr K -edge XAFS から得た原子間距離が表 2.1 の $R_{\text{Sr-O}} = 2.73(1)\text{\AA}$, $R_{\text{Sr-Ti}} = 3.383(3)\text{\AA}$, $R_{\text{Sr-Sr}} = 3.91(1)\text{\AA}$ である。これらは、XRD で得た $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の格子定数 a から計算した原子間距離 $\bar{R}_{\text{Sr-O}} = 2.763\text{\AA}$, $\bar{R}_{\text{Sr-Ti}} = 3.384\text{\AA}$, $\bar{R}_{\text{Sr-Sr}} = a = 3.907\text{\AA}$ とほぼ一致している。また、XRD で得た SrTiO_3 の格子定数 a から計算した原子間距離 $\bar{R}_{\text{Sr-O}} = 2.761\text{\AA}$, $\bar{R}_{\text{Sr-Ti}} = 3.382\text{\AA}$, $\bar{R}_{\text{Sr-Sr}} = a = 3.905\text{\AA}$ と一致している。このように、両物質で得られた $R_{\text{Sr-O}}$, $R_{\text{Sr-Ti}}$, $R_{\text{Sr-Sr}}$ の値と $\bar{R}_{\text{Sr-O}}$, $\bar{R}_{\text{Sr-Ti}}$, $\bar{R}_{\text{Sr-Sr}}$ は、誤差内($\pm 0.02\text{\AA}$)で一致しており、Sr のまわりの構造の変化は小さいことが分かる。一方、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の La K -edge XAFS から $R_{\text{La-Ti}} = 3.423(4)\text{\AA}$ と $R_{\text{La-Sr}} = 3.95(1)\text{\AA}$ が得られた。これらは $R_{\text{Sr-Ti}}$ と $R_{\text{Sr-Sr}}$ よりも共に 0.04\AA 大きく、 $R_{\text{La-Sr}}$ は XRD で得られた $\bar{R}_{\text{Sr-Sr}} = a = 3.907\text{\AA}$ よりも大きい。これらの原子間距離を表す 1 次元的な情報から、XFH によって得られる La を含む 3 次元的な局所構造の格子間隔は、La を含まないときよりも大きい可能性がある。

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

表 2.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の Sr-K EXAFS と La-K EXAFS によって得られた原子間距離 (297 K)

$R_{\text{Sr-O}}$	2.73(1)Å
$R_{\text{Sr-Ti}}$	3.383(3)Å
$R_{\text{Sr-Sr}}$	3.91(1)Å
$R_{\text{La-O}}$	2.70(2)Å
$R_{\text{La-Ti}}$	3.423(4)Å
$R_{\text{La-Sr}}$	3.95(1)Å

表 2.2 SrTiO_3 と $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の格子定数から計算した平均の原子間距離 (297.6 K)

	SrTiO_3	$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$
$\bar{R}_{\text{Sr-O}}$	2.761Å	2.763Å
$\bar{R}_{\text{Sr-Ti}}$	3.382Å	3.384Å
$\bar{R}_{\text{Sr-Sr}}$	3.905Å	3.907Å

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

2.2.2 実験の条件と配置

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ XFH の実験は、高輝度光科学研究センター (SPring-8) のアンジュレータービームライン BL09XU において、インバースモードで行った。 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の結晶板をゴニオメーターにのせて、その方位を方位角 θ と ϕ によって変化させた。そこへアンジュレーターから発生した単色 X 線を入射して、結晶板から発生した $\text{La } L\gamma_1$ 線を検出した [18, 21]。 $\text{La } L\gamma_1$ 線のエネルギー領域には、図 2.4 に示すように多くの蛍光 X 線: $\text{Ti } K\alpha_1$, $\text{Ti } K\alpha_2$, $\text{Ti } K\beta_1$, $\text{La } L\alpha_1$, $\text{La } L\alpha_2$, $\text{La } L\beta_1$, $\text{La } L\beta_2$ と吸収端: $\text{Ti } K$, $\text{La } L_1$, $\text{La } L_2$, $\text{La } L_3$ がある。その中から $\text{La } L\gamma_1$ 線を用いた理由はつぎのとおりである。(1) $\text{La } L\gamma_1$ 線は本実験で使用したトロイダル型分光器によって集光することができるエネルギー帯にある。(2) トロイダル型分光結晶によって、 $\text{La } L\gamma_1$ 線は強い $\text{Ti } K\alpha_1$, $\text{Ti } K\alpha_2$, と $\text{Ti } K\beta_1$ 線から完全に分離して検出できる [17]。さらに、 $\text{La } L\gamma_1$ 線を $\text{La } L\alpha_1$, $\text{La } L\alpha_2$, $\text{La } L\beta_1$ から完全に分離して検出できる。(3) $\text{La } L\gamma_1$ 線の吸収端 $\text{La } L_2$ よりも高エネルギー側に入射 X 線の複数のエネルギーをとることができる。図 2.4 に $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の質量吸収係数 μ/ρ と入射 X 線エネルギーの関係を示す。青色の矢印は、実験で用いた吸収端 $\text{La } L_2$ より高エネルギー側の 7 つの入射 X 線のエネルギー 7.00, 7.50, 8.00, 8.50, 9.00, 9.50, 10.00 keV と $\text{La } L\gamma_1$ 線(5.7885 keV)の大小関係を示している。

図 2.5 に、BL09XU のハッチ内に設置した実験装置の配置図を示す。入射 X 線 (ビーム $0.5 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$) を図のように $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶板の(001)面に入射した。単結晶板は、[001]軸 (図 1.1 と図 2.3 の z 軸) の方位角 θ を 0° から 75° までステップ $\Delta\theta=1.00^\circ$ で回転させ、各 θ について [001] 軸のまわりの回転角 ϕ を 0° から 360° までステップ $\Delta\phi=0.300^\circ$ で回転させた。各 (θ, ϕ) で単結晶板から発生した蛍光 X 線をトロイダル型分光結晶によって分光して、 $\text{La } L\gamma_1$ 線の強度の

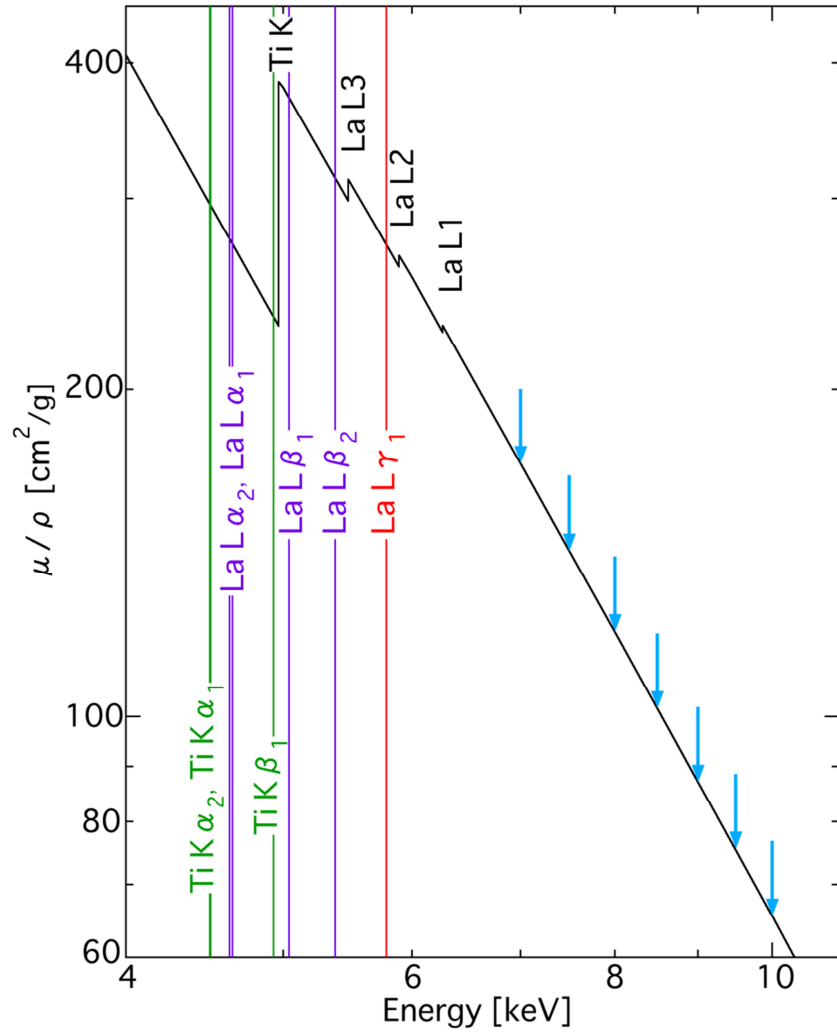


図 2.4 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の質量吸収係数 μ/ρ のエネルギー依存性 [21].

角度依存 $I_{\text{FX}}(\theta, \phi)$ をアバランシェフォトダイオード (APD) によって測定した．実験は $T = 297.4 \text{ K}$ で行った．解析するときは， $\Delta\phi = 0.30^\circ$ で測定したデータを線形補間して， $\Delta\phi = 0.25^\circ$ で表わした．これは，汎用の解析プログラムを利用するためである．単結晶板に対する APD の角度は 45° で固定した．測定時間は，7 つの入射 X 線エネルギーそれぞれについて 3 h であった．

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶のインバースモードの測定では，図 2.5 の APD に，結晶中の La 原子から発生した $\text{La } L\gamma_1$ 線が入るほか，La 原子のまわりの Sr, Ti, O によ

って散乱した $\text{La } L\gamma_1$ 線の散乱 X 線も入る．したがって， La 原子から直接 APD に入る $\text{La } L\gamma_1$ 線と散乱した $\text{La } L\gamma_1$ 線が APD の位置で干渉したノーマルモードによるホログラム振動も同時に測定される（図 2.1 (a)）．それに加えて，入射 X 線が $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶によってブラッグ回折した X 線のうち分光結晶をすり抜けて APD に入ったことによる強度も測定される．これらによって形成されるバックグラウンドと，入射 X 線と $\text{La } L\gamma_1$ 線が $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶内で吸収されることによるバックグラウンドを，測定データを見ながら処理して，ホログラム $\chi(\theta, \phi)$ を得た．次節では，バックグラウンド処理の仕方について説明する．データ処理は，APD で測定した X 線強度 I_{FX} をイオンチェンバー（図 2.5 の I_0 Monitor）で測定した入射 X 線強度 I_0 で割った値 I_{FX} / I_0 に対して行った．

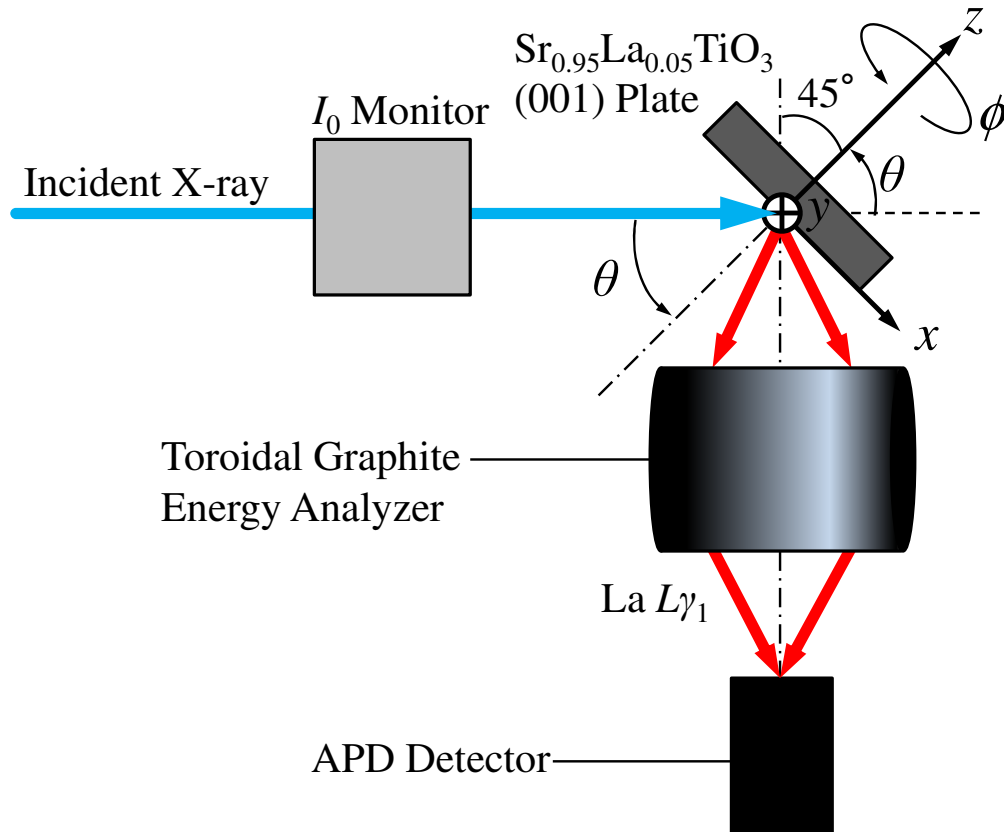


図 2.5 蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置配置図．

2.2.3 実験データの補正

7つの入射 X 線エネルギー 7.00, 7.50, 8.00, 8.50, 9.00, 9.50, 10.00 keV のそれぞれで $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶から発生した $\text{La } L\gamma_1$ 線の強度の角度依存 $I_{\text{FX}}(\theta, \phi)$ を測定し、バックグラウンドを処理して、7 個のホログラム $\chi(k, \theta, \phi)$ を得た。

蛍光 X 線強度 $I_{\text{FX}}(\theta, \phi)$ の測定例 $I_{\text{FX}}(15^\circ, \phi)$ を図 2.6 に示す。これは、 $E=7.0$ keV で測定した $\theta=15^\circ$ における $I_{\text{FX}}(\theta, \phi)$ の ϕ 変化である。矢印で示した 2 本の強いピークは、入射 X 線が $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶でブラッグ回折した X 線のうち分光結晶をすり抜けて APD に入った強度である。そのまわりにたくさんある $\pm 10^3$ counts 程度のシャープな微分型のピークが定在波線である。さらに、それらの間にある $\pm 5 \times 10^2$ counts より弱く細かい振動がインバースモードのホログラム振動であり、そのなかにノーマルモードのホログラム振動が混じっている。測定値 I_{FX} の 1% 程度のホログラム振動は、図 2.7 のフローチャートに示した順序で取り出した。そのために行った補正を「バックグラウンド処理」と呼ぶ。

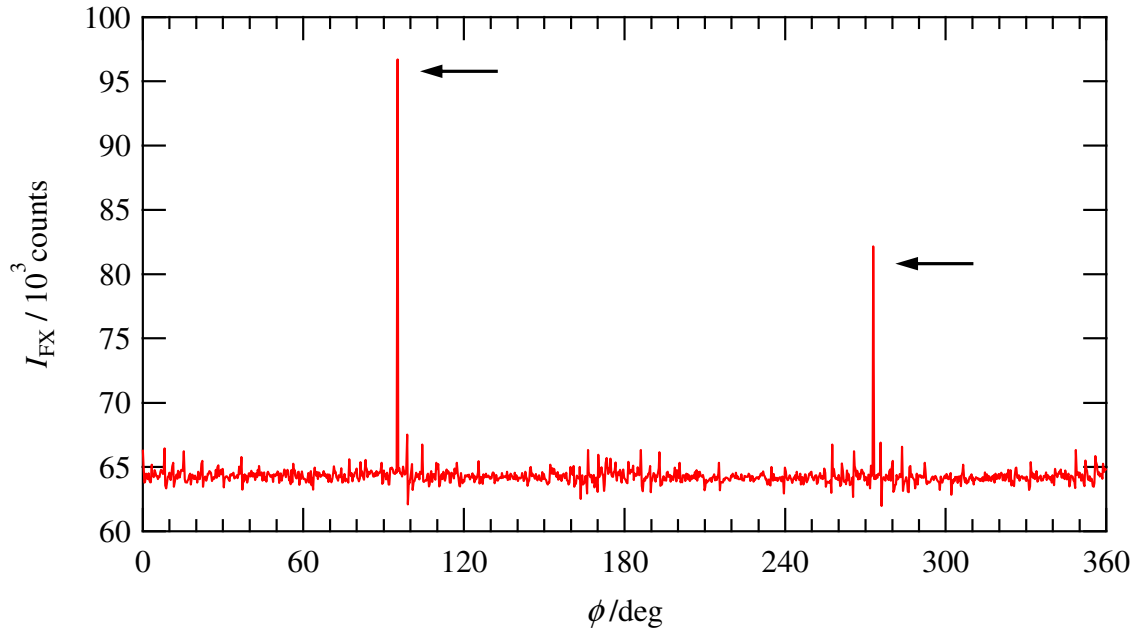


図 2.6 $E=7.0$ keV で測定した $\theta=15^\circ$ における $I_{\text{FX}}(15^\circ, \phi)$ の ϕ 変化。

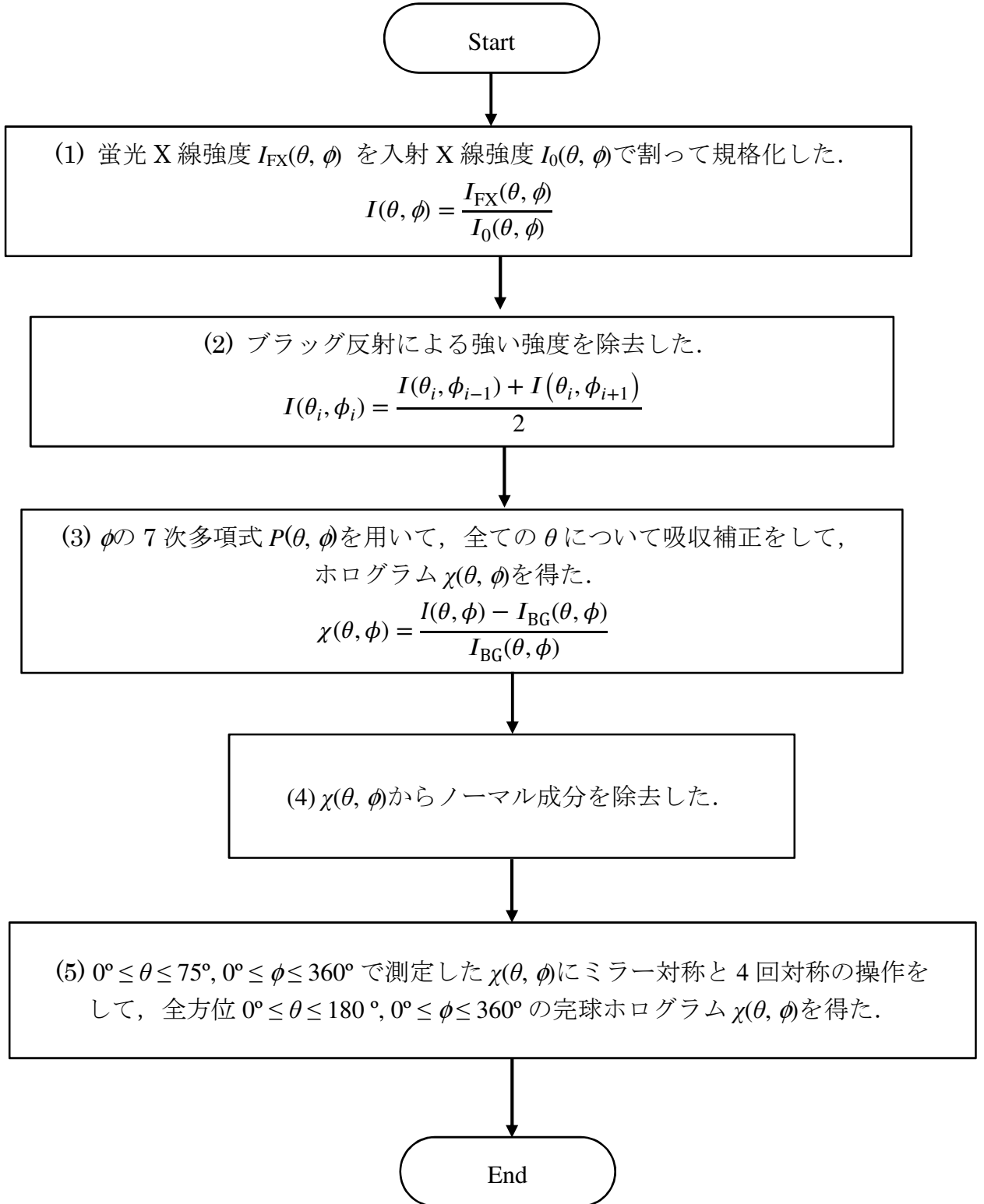


図 2.7 実験データ補正のフローチャート.

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

図 2.7 のバックグラウンド処理の始めに, (1) 蛍光 X 線強度 $I_{\text{FX}}(\theta, \phi)$ を入射 X 線強度 $I_0(\theta, \phi)$ で割って規格化し, 強度 $I = I_{\text{FX}}(\theta, \phi)/I_0(\theta, \phi)$ を得た. つぎに, (2) ブラッグ反射が複数の測定ステップの区間にわたるときは, それらの区間の強度を, ブラッグ反射のない左右の区間の強度の平均値とした. つぎに, 入射 X 線と蛍光 X 線が結晶によって吸収された強度を補正した. そのために, (3) ϕ の 7 次式 $I_{\text{BG}}(\theta, \phi)$ を用いて, 全ての θ について吸収補正をして, ホログラム振動 $\chi(\theta, \phi)$ を得た. さらに, (4) $\chi(\theta, \phi)$ の 2 次元フーリエ変換に窓関数をかけることによってノーマルモード成分を除去し, インバースモード成分を得た [27]. 数式を使ったバックグラウンド処理の詳細な説明を付録 2 に掲載した.

2.2.4 ホログラムの作成

図 2.7(1)-(4)のバックグラウンド処理をして, 角度範囲 $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$, $0^\circ \leq \phi \leq 359.75^\circ$, ステップ $\Delta\theta=1.00^\circ$, $\Delta\phi=0.25^\circ$ のホログラム $\chi(\theta, \phi)$ が得られた. それを, 入射 X 線の波数 k を半径とする球面上に貼りつけたのが図 2.8 である. 結晶の回転角 θ と ϕ によって, 入射 X 線の結晶に対する方位を表している. 波数成分と結晶軸方位の間には, $k_x//[100]$, $k_y//[010]$, $k_z//[001]$ の関係がある. 入射 X 線の方位が示す球面上の点に, La $L\gamma_1$ 線の強度から抽出したホログラム振動 $\chi(k, \theta, \phi)$ の振幅が白黒のコントラストによって表示される. すなわち, 入射 X 線である参照波と近接原子による散乱 X 線である物体波の位相差と強度が記録される. 図 2.8 の灰色の球面は, 実験で蛍光 X 線を測定した領域 ($0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$, $0^\circ \leq \phi \leq 359.75^\circ$) を示している. この領域を, $[001]$ 軸, $[010]$ 軸, $[100]$ 軸に平行な 4 回軸と (100) 面に平行なミラー面について対称操作を行い, 全方位 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, $0^\circ \leq \phi \leq 359^\circ$, $\Delta\theta=1.00^\circ$, $\Delta\phi=1.00^\circ$ の $\chi(k, \theta, \phi)$ を得た. この過程が, 図 2.7 の(5)である. こうして得られた全方位のホログラムを完球ホログラムと呼ぶ. このようにして,

第2章 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と実験

7つの入射 X 線エネルギー 7.00, 7.50, 8.00, 8.50, 9.00, 9.50, 10.00 keV それぞれについて完球ホログラムを得た。XFH はモデルがなくても局所構造が得られるが、ホログラム振動を表す蛍光 X 線強度が非常に弱く、そのままでは解析の精度が低い。そのため、最低限の対称要素を与えて完球ホログラムを得た。バックグラウンド処理は、WaveMetrics 社のグラフ処理ソフト「Igor Pro」を用いて行った。対称操作は、Matsushita が開発したホログラフィーデータ解析用ソフト 3D-AIR-IMAGE を用いて行った [28]。

完球ホログラムを、図 2.9 のように、 k_x - k_y 平面上へ正射投影して円形のホログラム（正射投影ホログラム）を作成した。波数成分と結晶軸方位の間には、 $k_x//[100]$, $k_y//[010]$, $k_z//[001]$ の関係がある。結晶軸に対して θ と ϕ の方位から結晶へ入射した入射 X 線が示す球面上の点に、La $L\gamma_1$ 線の強度から抽出したホログラム振動 $\chi(k, \theta, \phi)$ の振幅が白黒のコントラストによって表示される。それが、正射投影ホログラムの上に投影されている。その中心点が $\theta = 0^\circ$ 、円周上が $\theta = 90^\circ$ に対応する。La $L\gamma_1$ 蛍光 X 線によって得られる正射投影ホログラムを簡単に「La $L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラム」と呼ぶ。

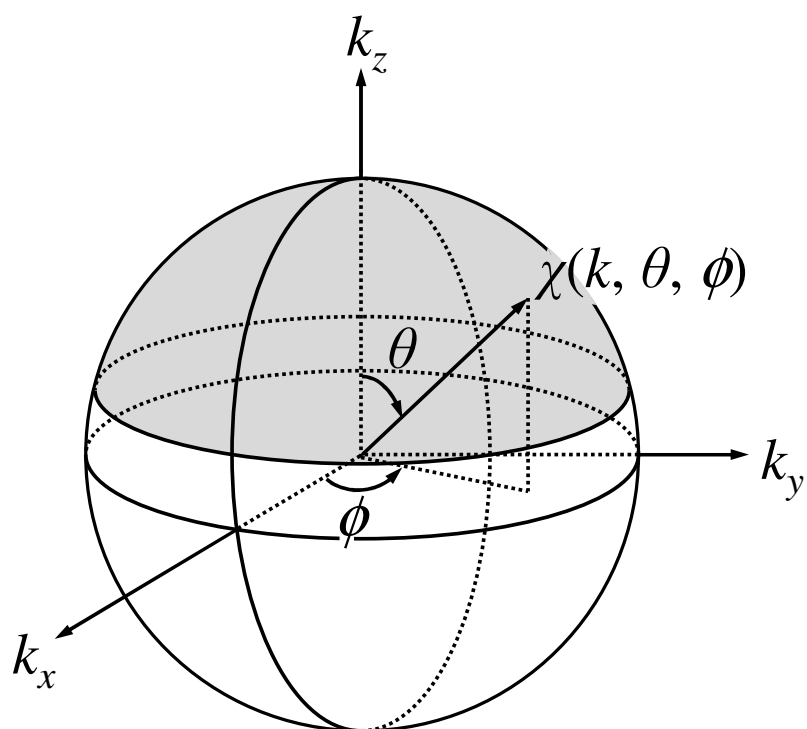


図 2.8 ホログラムの表示方法.

灰色の領域は、実測した角度領域 $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$, $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ を表す.

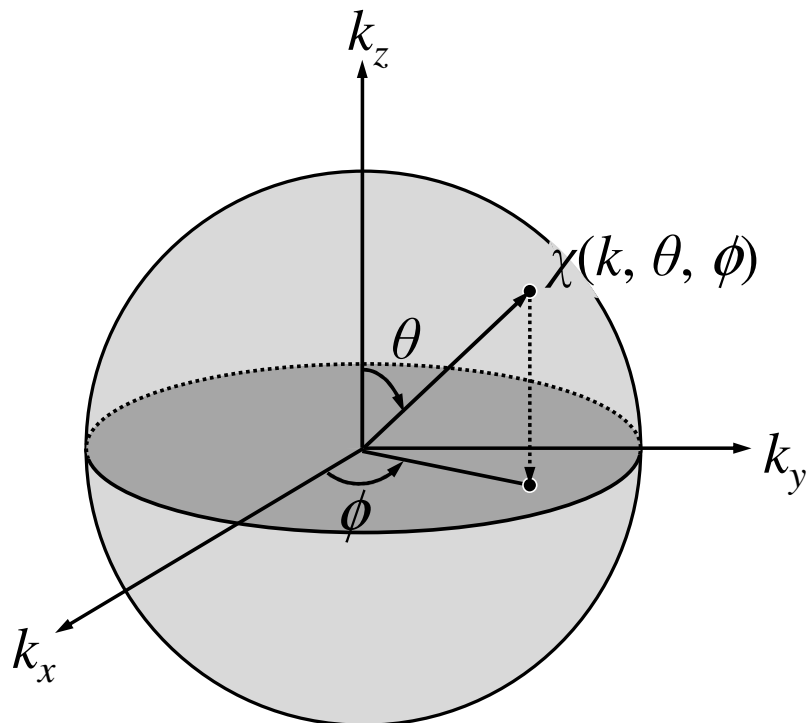


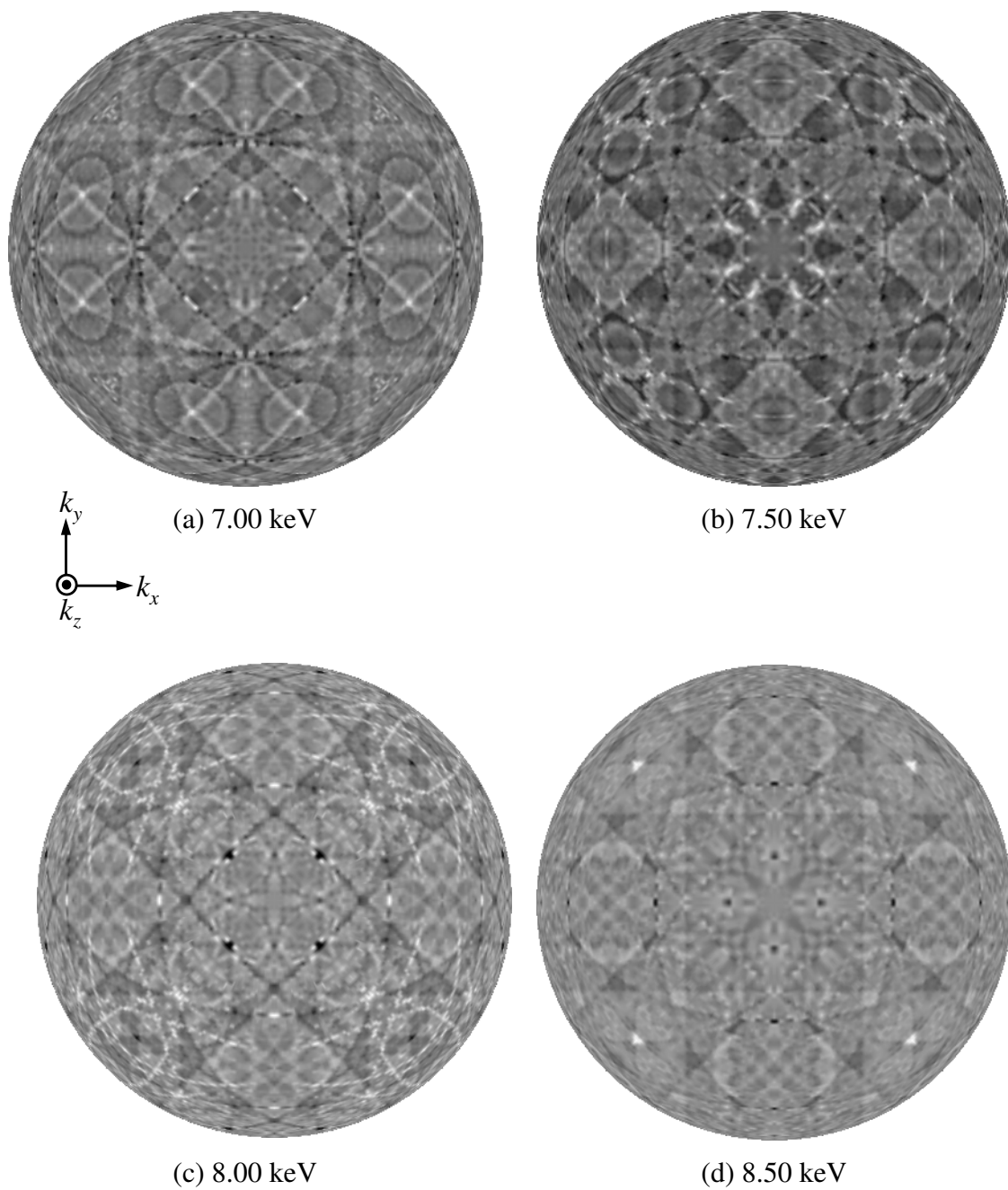
図 2.9 完球ホログラムから正射投影ホログラム（灰色）の作成法.

第3章 蛍光 X 線ホログラフィーの実験結果

3.1 ホログラム

温度 297 K において、7 つの入射 X 線エネルギー $E=7.00, 7.50, 8.00, 8.50, 9.00, 9.50, 10.00$ keV の測定から得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の 7 つの La L_{γ_1} 蛍光 X 線ホログラムを図 3.1 (a)-(g)にそれぞれ示す. X 線の波数 $k=E/\hbar c$ はエネルギーによって異なるが、ホログラムの正射投影図の半径 k は揃えてある.

図 3.1 (a)-(g)のそれぞれに見られる白黒コントラストの強い線が X 線定在波線を表している. X 線定在波線のコントラストが強いことから, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の結晶性が良いことが分かる [21]. 図 3.1 (a) 7.00 keV のホログラムに見られる定在波線の反射指数と, 対称要素を, 図 3.2 に示しておく. 図から, 定在波線が作るパターンは結晶の対称要素と一致していることが分かる [21]. また, 定在波線のパターンは高エネルギーのホログラムほど細かい. これは, 入射 X 線の波数 k が大きくなるにつれて, j 番目の原子によるホログラム振動の振動数が大きくなるからである (付録 4, 式(*)). 付録 3 において, 定在波線の間隔のエネルギー変化が, クラスターモデルのホログラムの計算結果と一致することを示す.



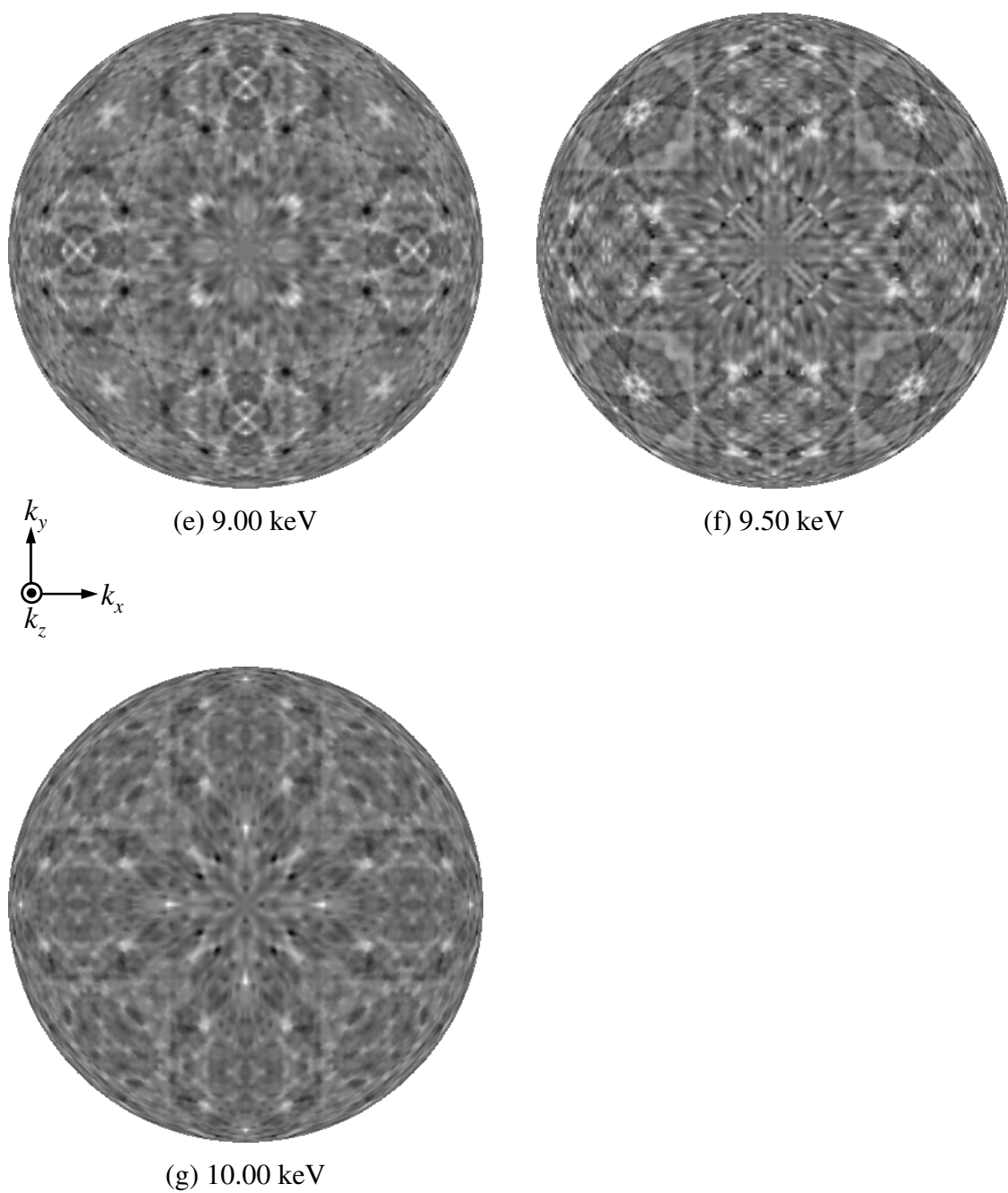


図 3.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラム(正射投影図).
温度 $T=297$ K. (a)7.00 keV, (b) 7.50 keV, (c) 8.00 keV, (d) 8.50 keV, (e) 9.00 keV,
(f) 9.50 keV, (g) 10.00 keV [21].

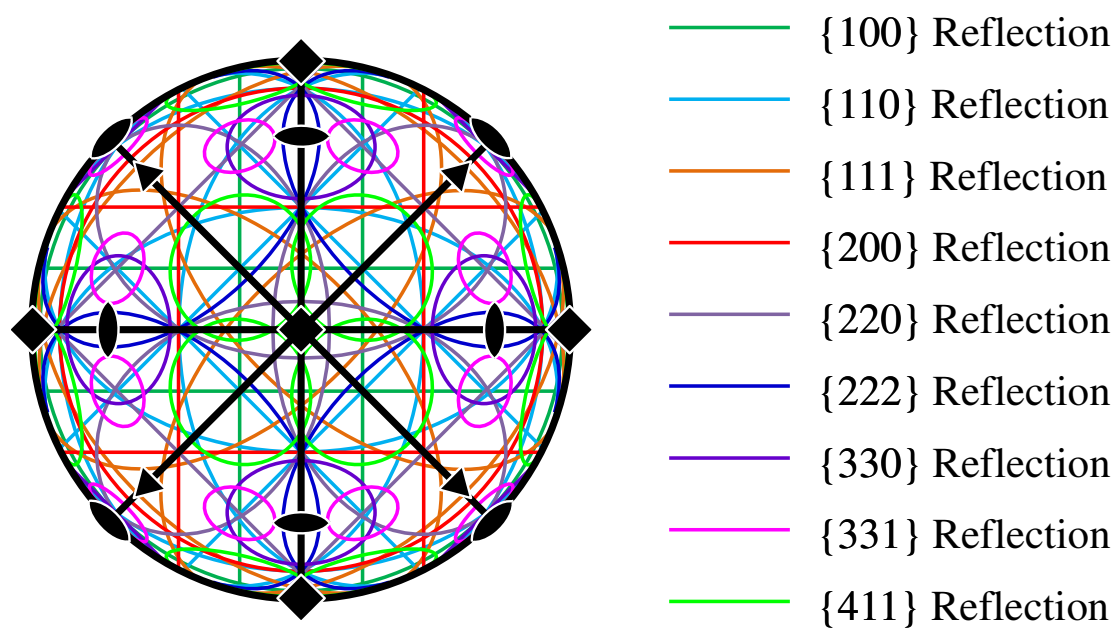


図 3.2 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラム (7.00 keV) に現れる定在波線の反射指数と結晶の対称要素 [22].

3.2 原子像

7つの入射 X 線エネルギーで得られた図 3.1 の 7 個の完球ホログラムを，バートンの計算法 [24]にしたがってフーリエ変換することにより， $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の La 原子のまわりの 3 次元原子像を得た．フーリエ変換の式(3)において，入射 X 線エネルギー $E_{\min}=7.00 \text{ keV}$ と $E_{\max}=10.00 \text{ keV}$ に対応する波数 $k_{\min}=3.547\text{\AA}$ と $k_{\max}=5.068\text{\AA}$ をそれぞれ用いた．

図 1.1 に示した SrTiO_3 結晶の原点の Sr 原子を La 原子に置換えて，原点の La 原子をとおり(001)面上の原子像を図 3.3 に示す．今回，原子像の強度として，式(3)の実数部の負の値 $-\text{Re}U(\mathbf{r})$ を採用した．その理由は， $|U(\mathbf{r})|$ のときよりもアーティファクトが目立たないことである．また， -1 をかけたのは，原子の像を表す $\text{Re } U(\mathbf{r})$ は負の値をとるためである．白黒の濃淡は $-\text{Re } U(\mathbf{r})$ の大きさを示しており， $-\text{Re } U(\mathbf{r}) < 0$ の値は0（白）とした．縦軸と横軸はそれぞれ[010]方向と[100]方向の 0\AA から 50\AA の範囲を示している．図の原点に La 原子がある．赤色の円は， $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶の格子定数 $a = 3.907\text{\AA}$ から計算した Sr サイトを示している．円の中心付近に見られる黒色の像は $\text{Sr}(\text{La})$ の原子像である．原点から半径が約 15\AA の範囲内では，赤色の円の中に $\text{Sr}(\text{La})$ の原子像が比較的明瞭に見られる．赤色の円の外側にある像はアーティファクトである．青色の円は O サイトを示している．原点の La に最も近い青色の円の内側に像が見られるが，O 原子の強度としては $\text{Sr}(\text{La})$ 原子の強度と比較して強すぎる．そのため，青色の円内の強度はアーティファクトであると判断した．このように，(001)面上の O 原子は観測されなかった．それは，O 原子がアーティファクトと区別できないことが原因であることが分かった．

図 1.1 に示した SrTiO_3 結晶の原点に La 原子を置いて，その La 原子をとおり(110)面上の原子像を図 3.4 に示す．縦軸と横軸はそれぞれ[001]方向と[110]方向

第3章 蛍光 X 線ホログラフィーの実験結果

の 0\AA から 50\AA の範囲を示している．図中の原点に La 原子がある．赤色の円は $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶の格子定数 $a = 3.907\text{\AA}$ から計算した Sr (La) サイトを示している．原点から半径が約 12\AA の範囲内で赤色の円の中心に原子像が見える．緑色の円は， Ti サイトを示している．原点から半径が約 6\AA の範囲内では，緑色の円の中心に Ti の原子像が見られる．緑色の円の外側の像はアーティファクトである．青色の円は O サイトを示している．(110)面上でも，O 原子らしい原子像は観測されない．

La 原子に隣接した Sr(La)と Ti の原子像強度を図 3.3 と図 3.4 からそれぞれ読み取って表 3.1 に示した．表の原子像強度比からも，Sr(La)と Ti は立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトと Ti サイトにあることが分かる．このようにして，La 原子は SrTiO_3 の立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトに置換されており，他の原子位置や原子間に侵入していないことが直接的に明らかになった [21]．図 3.3 より La がドーブされた単位胞の格子定数は 4.01\AA であり，平均の格子定数 3.907\AA よりも 3%大きいことが分かった．このことについては，6.1 において，XAFS の結果と合わせて考察する

一方，La 原子から $12\sim 15\text{\AA}$ より遠い範囲の原子像は得られているとは言えず，La $L\gamma_1$ XFHによって $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶のどの範囲の局所構造が得られているのか不明である．

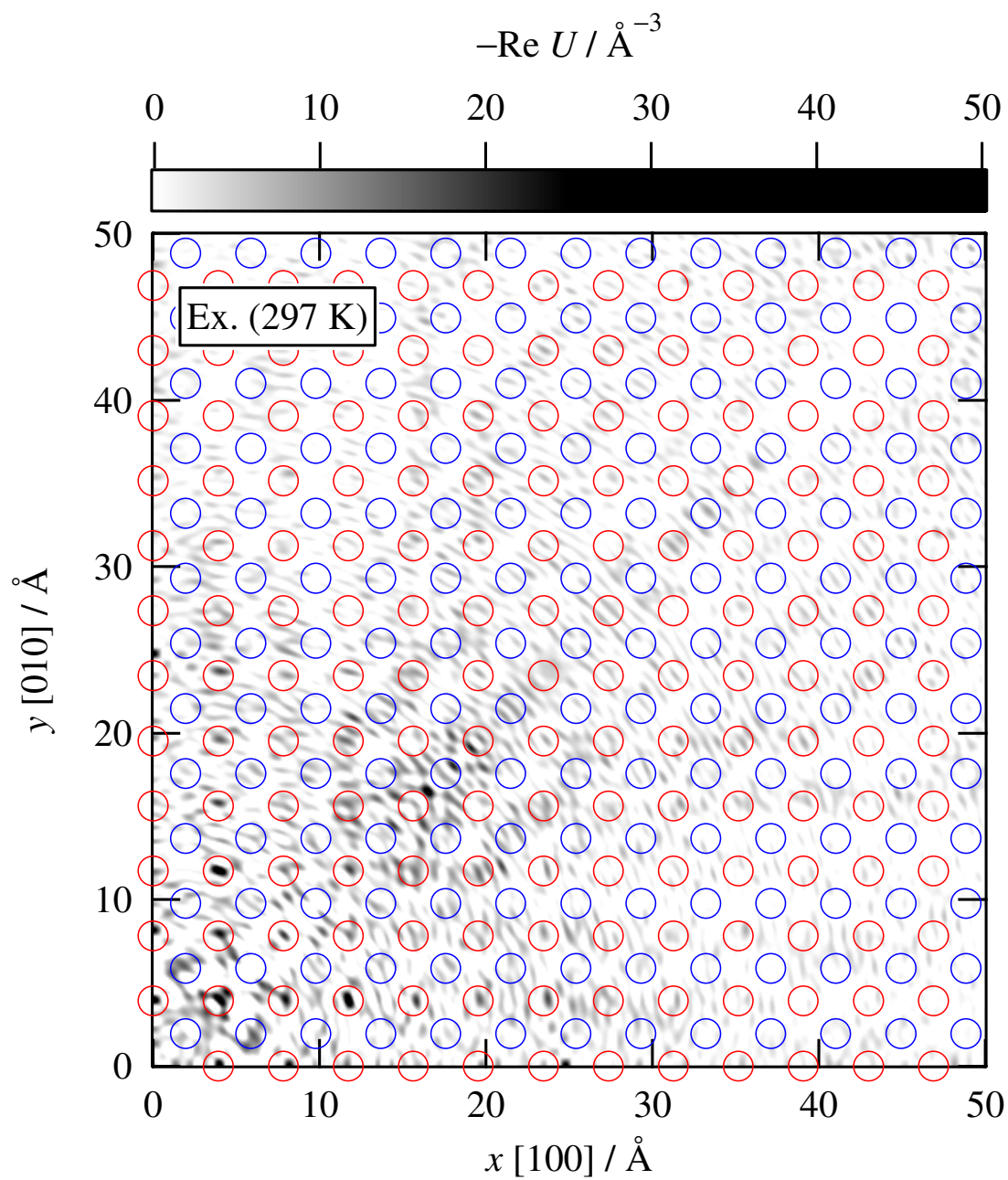


図 3.3 $\text{La } L_{\gamma_1}$ XFH の実験によって得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子をとおり(001)面上の原子像. $T = 297 \text{ K}$.

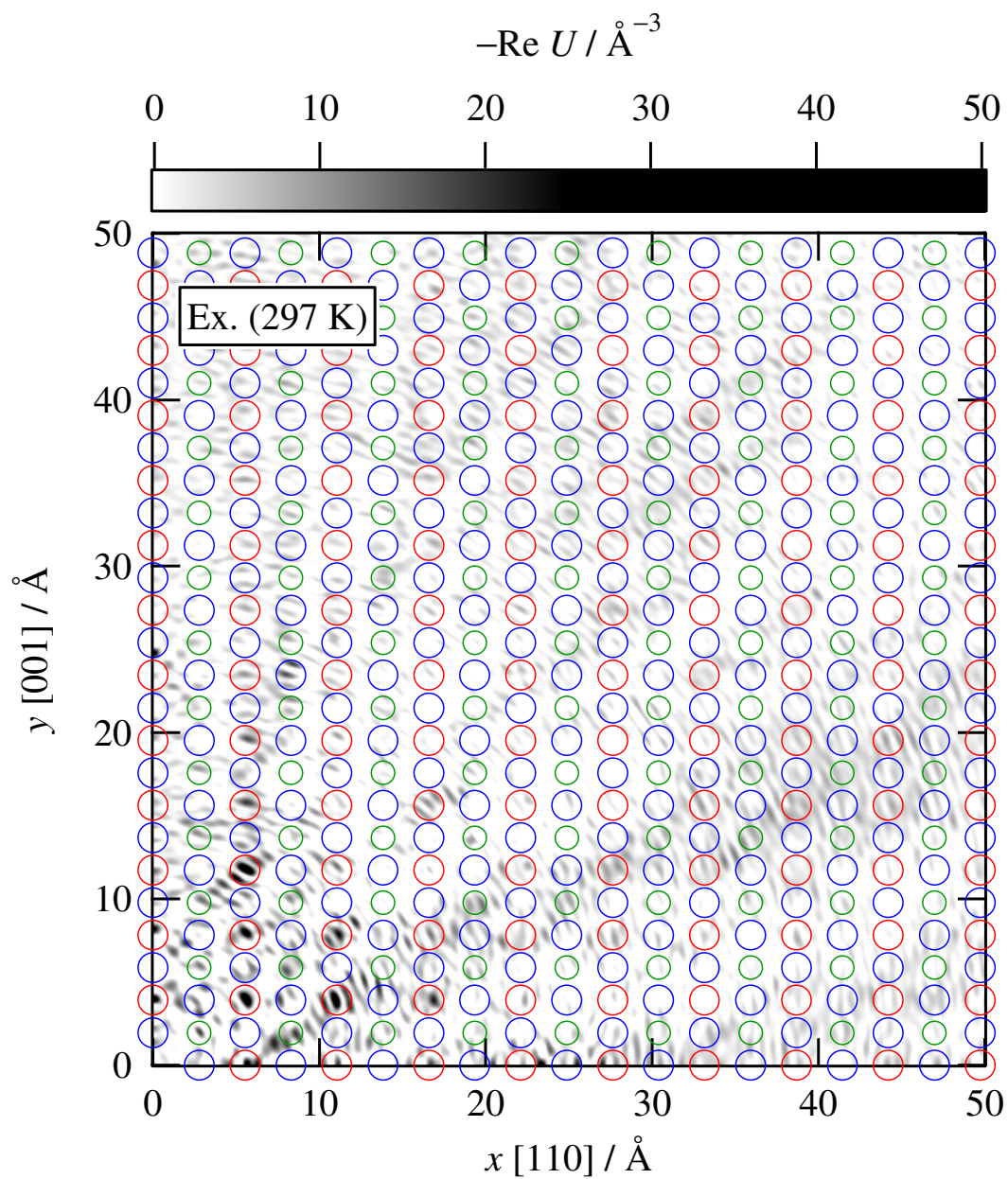


図 3.4 $\text{La } L_{\gamma_1}$ XFH の実験によって得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子をとおり(110)面上の原子像. $T = 297 \text{ K}$.

第3章 蛍光 X 線ホログラフィーの実験結果

表 3.1 原子像強度の原子間の比較

イオン	原子番号	電子数	座標	原子像強度 $-\text{Re } U$	原子像強度比 $-\text{Re } U / -\text{Re } U(\text{Sr}^{2+})$
				実験	実験
Sr^{2+}	38	36	(1, 0, 0)	38.1	1
Ti^{4+}	22	18	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	19.5	0.513
O^{2-}	8	10	$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$	-	-

第4章 蛍光 X 線ホログラフィーのシミュレーション

4.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデル

La $L\gamma_1$ XFH の実験によって得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶のホログラムと原子像を定量的に評価するために, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 単結晶のモデルを作って, その La $L\gamma_1$ XFH のシミュレーションを行った [22, 23].

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルは図 4.1 に示したような半径 r_c の球形をしている. 立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトのひとつを原点にして, そこへ黒丸の La 原子が置換している. そのまわりの全ての Sr サイトには原子散乱因子が $0.95f_{\text{Sr}} + 0.05f_{\text{La}}$ の赤丸の Sr(La)原子が置換している. これは, 原点以外の Sr サイトでは, La 原子が確率 0.05 でランダムに置換していることを示している. 緑丸が Ti 原子, 青丸が O 原子である. 格子定数 a はクラスター全体にわたって, 295 K でボンド法によって測定した 3.907\AA を採用した. それは, XAFS で得た表 2.1 の値 $R_{\text{La-Sr}} = 3.95\text{\AA}$ と $R_{\text{Sr-Sr}} = 3.91\text{\AA}$ の違いが原子像に反映されないと考えられるからである. このようにして, $r_c = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200\text{\AA}$ の 11 個の $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルを作った. 第 5 章では, $r_c = 200\text{\AA}$ のクラスターモデルのホログラムと原子像を紹介して, 実験で得られたホログラムと原子像と比較する. ホログラムと原子像のクラスターサイズ r_c による変化は 5.3 で述べる.

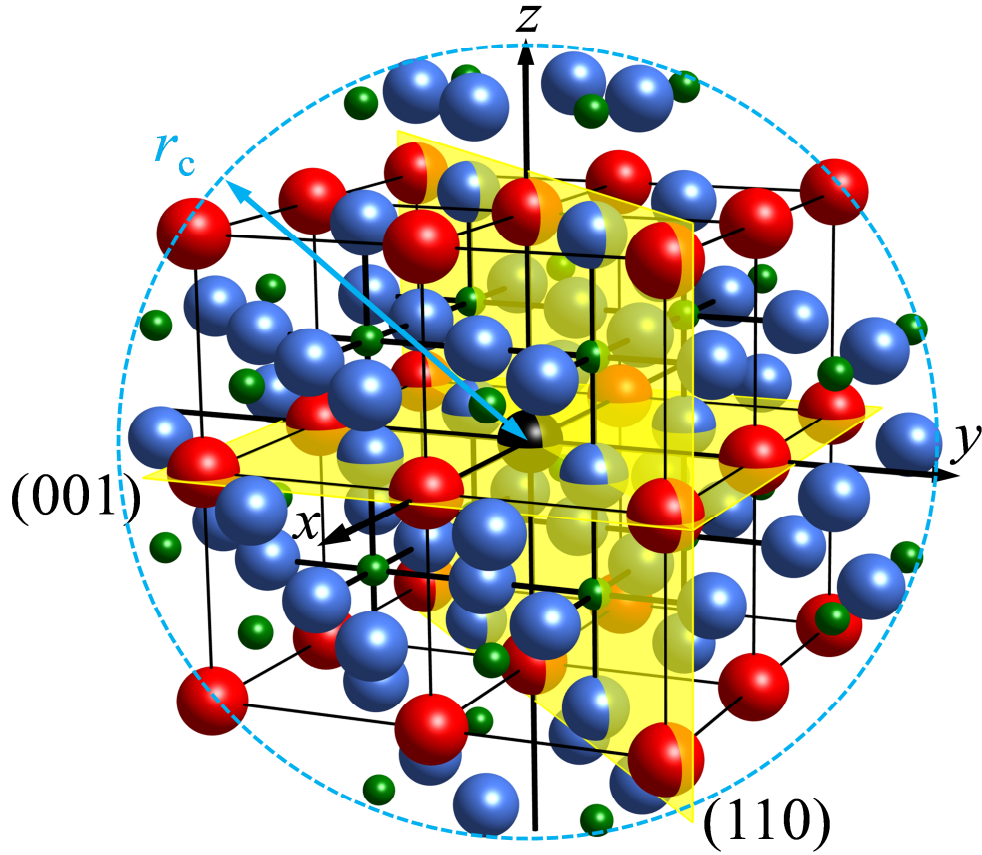


図 4.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデル [22]. 半径 r_c . $a = 3.907\text{\AA}$. 原点の黒丸は La 原子. 赤丸は Sr(La)原子, 緑丸は Ti 原子, 青丸 O 原子である. 黄色い面は La 原子をとおり(001)面と(110)面である.

4.2 ホログラムと原子像の数値計算法

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルの La $L\gamma_1$ XFH のシミュレーションをインバーブモードによって行った [22]. 図 4.1 のクラスターモデルの半径を $r_c = 200\text{\AA}$ とした. それに含まれる Sr(La), Ti, O 原子の総数は, 原点の La を除いて $n = 2808802$ 個であった. ホログラム $\chi(k, \theta, \phi)$ の計算は, 図 2.2 に示したように, X 線の運動学的回折理論に基づいて行った. 実験と同じく, 入射 X 線の方角を固定し, クラスターを方位角 θ と ϕ によって変化させた. そうして, La へ入射

した X 線と 2808802 個の原子からの散乱波との干渉によって生じるホログラム振動 $\chi(k, \theta, \phi)$ を式(2)に基づいて計算した．実験条件を再現するために，角度範囲を $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ, 0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ ，角度ステップを $\Delta\theta = 1.00^\circ, \Delta\phi = 1.00^\circ$ とした．また，入射 X 線エネルギーを，7.00, 7.50, 8.00, 8.50, 9.00, 9.50, 10.00 keV の 7 つとした．それぞれのエネルギーで実験と同じく，[001]軸, [010]軸, [100]軸に平行な 4 回軸と(100)面に平行なミラー面について対称操作を行い，3D-AIR-IMAGE を用いて [28], 全方位 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ, 0^\circ \leq \phi \leq 359^\circ, \Delta\theta = 1^\circ, \Delta\phi = 1^\circ$ の 7 個の完球ホログラム $\chi(k, \theta, \phi)$ を得た．クラスターモデルの作成とホログラムの計算は独自に開発したプログラムを用いて行った．プログラムは C/C++ で作成し，ホログラムの計算を高速化するために OpenMP を用いた．1 つのエネルギーでホログラムを計算するのにかかった時間は，OS: Windows10, CPU: Core i7-7700K 4.20 GHz, RAM: 16.0 GiB (1 GiB=2³⁰ Bytes) のコンピュータを用いて，4.8 h であった．

7 つの入射 X 線エネルギーで得られた 7 個の完球ホログラムを，バートンの式(3) [24] にしたがってフーリエ変換することにより， $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルの La 原子のまわりの 3 次元原子像を得た．フーリエ変換の式(3)において，入射 X 線エネルギー $E_{\min} = 7.00 \text{ keV}$ と $E_{\max} = 10.00 \text{ keV}$ に対応する波数 $k_{\min} = 3.547 \text{ \AA}^{-1}$ と $k_{\max} = 5.068 \text{ \AA}^{-1}$ をそれぞれ用いた．

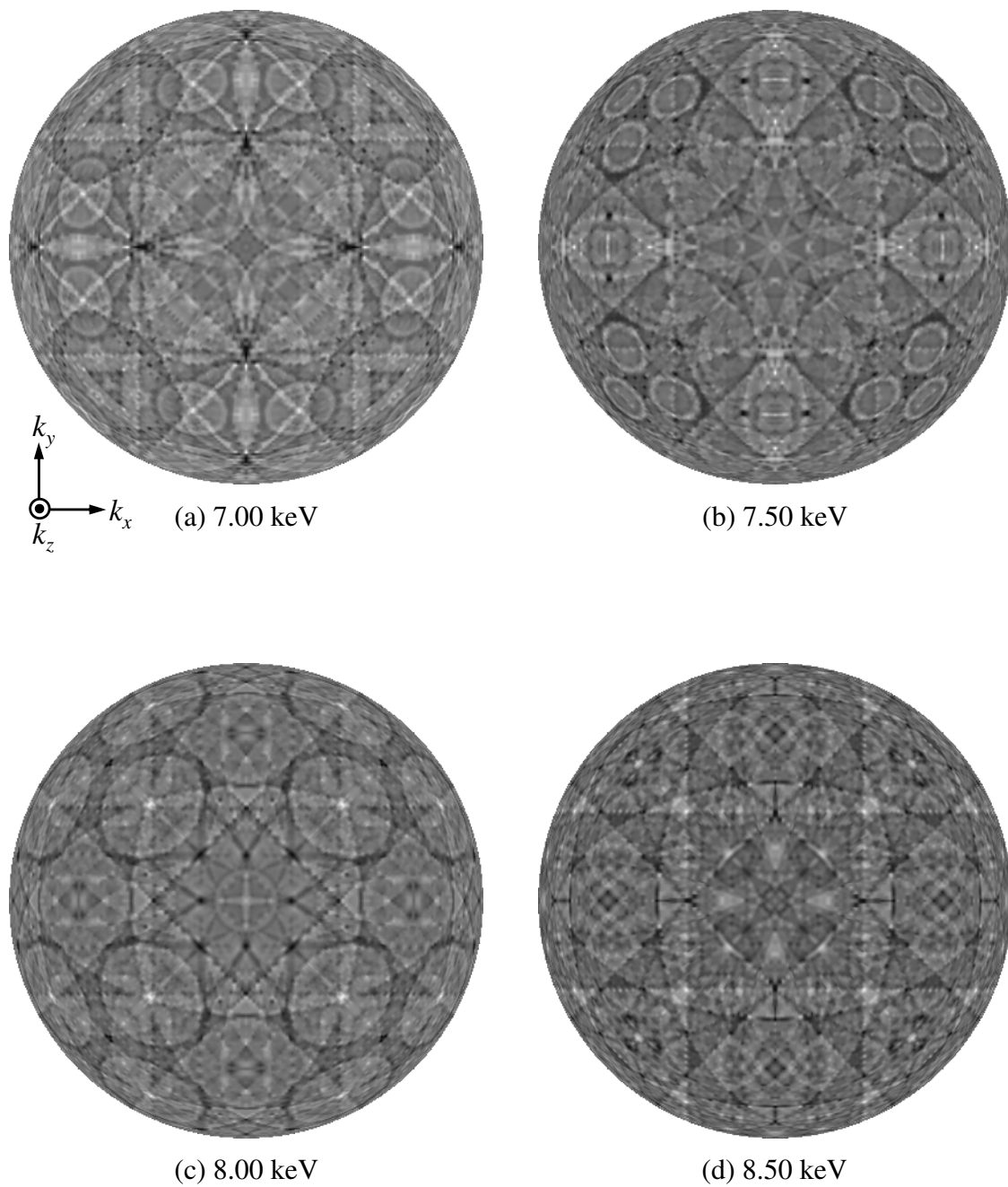
第5章 蛍光 X 線ホログラフィーのシミュレーション結果

5.1 クラスタモデルのホログラム

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の半径 $r_c=200\text{\AA}$ のクラスタモデルに $\text{La } L\gamma_1$ XFH のシミュレーションを行って得たホログラムのエネルギー変化を図 5.1 に示す [22]. 実験のホログラム(図 3.1)と同じく, 完球ホログラム $\chi(k, \theta, \phi)$ の正射投影図を示している. 7 つのエネルギーの順に, 7 個のホログラム (a) 7.00 keV, (b) 7.50 keV, (c) 8.00 keV, (d) 8.50 keV, (e) 9.00 keV, (f) 9.50 keV, (g) 10.00 keV を示す. X 線の波数 $k=E/\hbar c$ はエネルギーによって異なるが, 7 個のホログラムの正射投影図の半径 k は揃えてある.

シミュレーションで得たホログラム図 5.1(a)-(g)は, 実験で得たホログラム図 3.1(a)-(g)と, エネルギーごとによく似ている. (f)の全体がうすいのは, 中心の強度が大きすぎるためである. (a)-(g)のそれぞれに見られる白黒コントラストの強い線が X 線定在波線を表す. (a) 7.00 keV のホログラムに見られる定在波線の反射指数と対称要素を付録 3 の方法にもとづいて計算した図 3.2 を再び示す. 定在波線が作るパターンは高エネルギーのホログラムほど細かい. 例えば, $\{200\}$ 反射の定在波線の間隔は, 入射 X 線のエネルギーまたは波数 k が大きいほど狭い. 図 5.2 は, 付録 3 の方法にしたがって計算した $\{200\}$ 反射の定在波線のエネルギー変化を示す. ホログラムの定在波線をよく再現していることが分かる [22]. その他の定在波線のパターンも, 入射 X 線のエネルギーまたは波数 k が大きいほど細かい. これは, 入射 X 線の波数 k が大きくなるにつれて, j 番目の原子によるホログラム振動の振動数が大きくなるからである (付録 4, 式(*)). 定在波線の模様は, 実験結果と同じく, 結晶の対称要素と一致している.

以上のように, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の半径 $r_c = 200\text{\AA}$ のクラスタモデルの $\text{La } L\gamma_1$



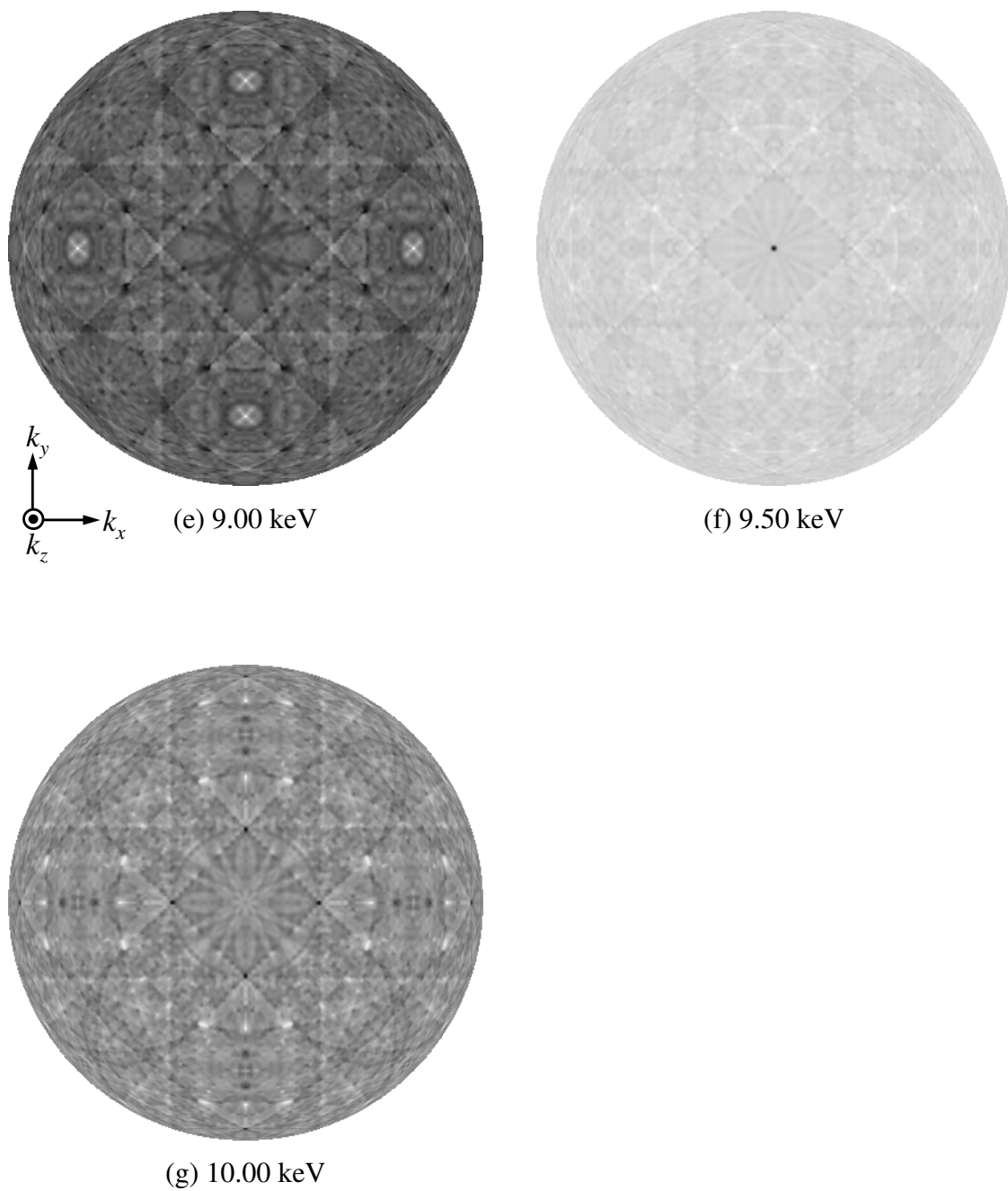


図 5.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルの $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラム(正射投影図). 半径 $r_c=200\text{\AA}$. (a)7.00 keV [22], (b) 7.50 keV, (c) 8.00 keV, (d) 8.50 keV, (e) 9.00 keV, (f) 9.50 keV, (g) 10.00 keV.

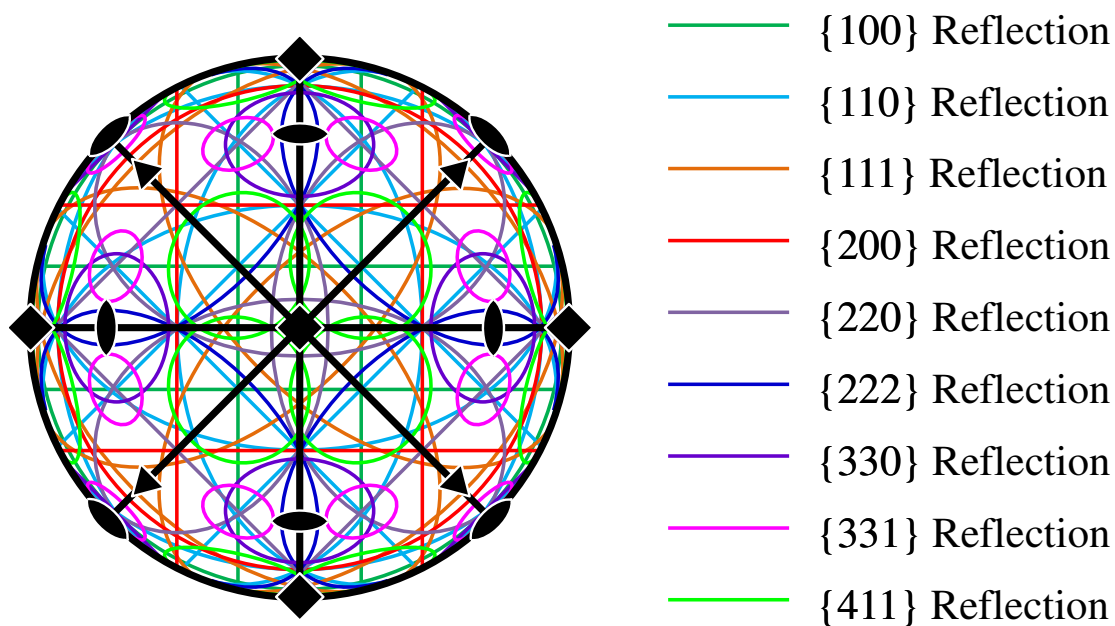


図 3.2 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラム (7.00 keV) に現れる定在波線の反射指数と結晶の対称要素 [22]. (付録 3 参照)

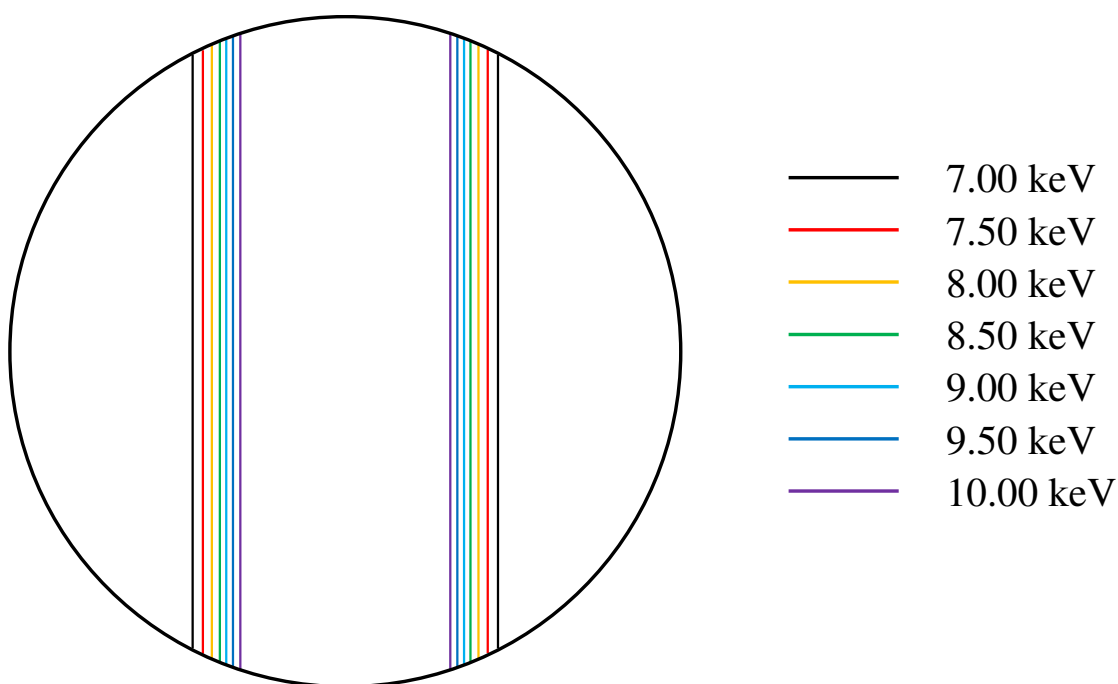


図 5.2 {200} 反射の定在波線の間隔のエネルギー変化 (付録 3 参照).

蛍光 X 線ホログラムは，実験で得たホログラムとよく一致している．このことから，実験で得られたホログラムには，La 原子のまわりの少なくとも 200\AA の範囲の原子による散乱 X 線の情報が含まれていることが分かる [22].

5.2 クラスターモデルの原子像

シミュレーションで得られた 7 つのホログラムを，実験結果と同様にパートンの式(3)を用いてフーリエ変換して， $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のクラスターモデルの 3 次元原子像を得た．

図 4.1 に示した $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルの原点のまわりの(001)面に平行な $z=0$ 面上の原子像強度 $-\text{Re}U(\mathbf{r})$ を図 5.3 に示す．実験結果と同様に，赤丸と青丸は単結晶の格子定数 $a = 3.907\text{\AA}$ から計算した Sr サイトと O サイトを示している．原点の La を中心にして半径約 15\AA の範囲内では，赤色の円の中心付近に Sr(La)の原子像が見られる．一方で，最近接の青色の円の中には O の原子像が全く見られない．その他の青丸中の強度はアーティファクトである．クラスターモデルの O 原子が見えない理由は，O 原子の原子散乱因子が小さいためであることが確実になった．赤丸と青丸の外側の強度はアーティファクトである．このように，(001)面上の原子像は，図 4.1 のクラスターモデルと図 3.3 の実験結果の間でよく似ている．

La 原子をとおり(110)面上の原子像を図 5.4 に示す．縦軸と横軸はそれぞれ [001]方向と[110]方向の 0\AA から 50\AA の範囲を示している．図 5.3 と同じく，原点に La 原子があり，赤丸は Sr サイト，青丸は O サイト，緑丸は Ti サイトを示している．原点から半径が約 12\AA の範囲内で赤丸の中心に原子像が見える．また，原点から半径が約 6\AA の範囲内では，緑丸の中心に Ti の原子像が見られる．緑丸の円の外側の像はアーティファクトである．

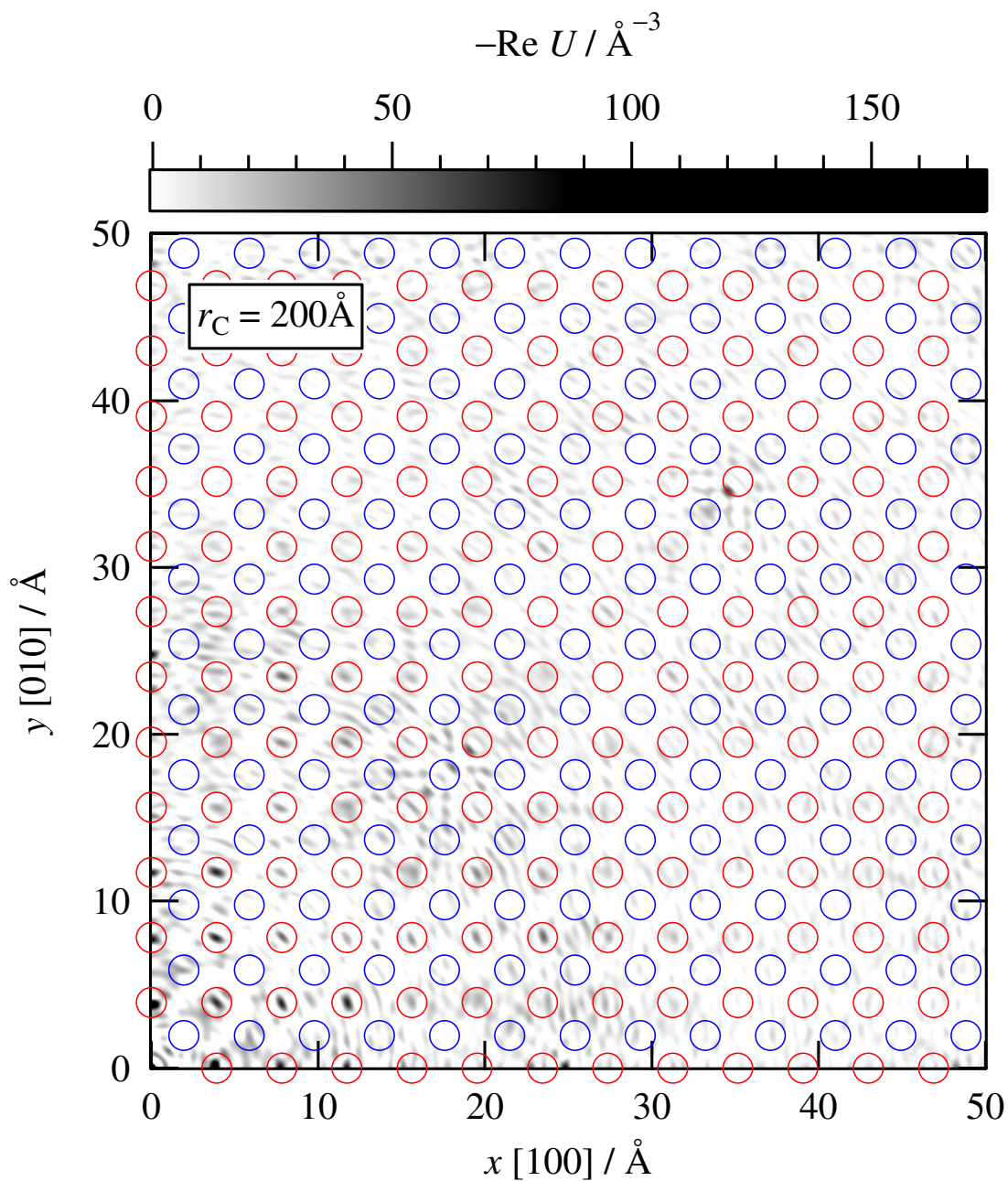


図 5.3 $\text{La } L_{\gamma_1}$ XFH のシミュレーションによって得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデル($r_C=200\text{\AA}$)の La 原子をとおり(001)面上の原子像.

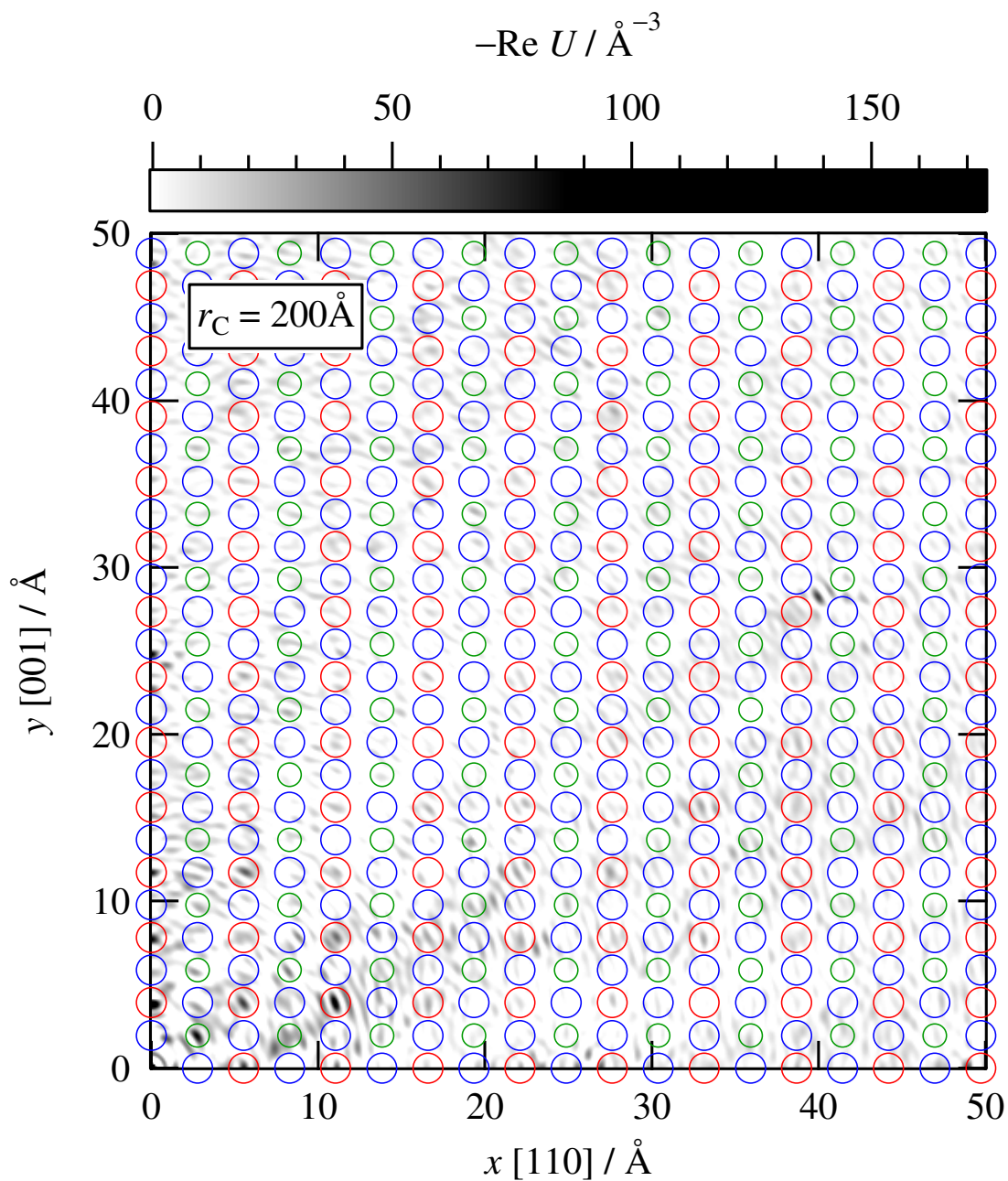


図 5.4 La $L\gamma_1$ XFH のシミュレーションによって得られた $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスタモデル($r_c=200\text{\AA}$)の La 原子をとる(110)面上の原子像.

青丸は O サイトを示している。(110)面上でも、O 原子らしい原子像は見られない。このように、(110)面上の原子像は、図 4.1 の結晶構造モデルと図 3.4 の実験結果の間でよく似ている。

La 原子に隣接した Sr(La)と Ti の原子像強度を図 5.3 と図 5.4 からそれぞれ読み取って表 5.1 に示した。原子像強度比を図 3.3 と図 3.4 の実験と比較すると [21]、実験とシミュレーションでよく一致している。このことから、Sr(La)と Ti は立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトと Ti サイトにあることが分かる。このように、実験とシミュレーションを比較することによっても、La 原子は SrTiO₃ の立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトに置換されており、他の原子位置や原子間に侵入していないことがわかった。

一方、La のまわりの 12~15Å より遠い範囲の原子像は実験と同様に得られていない。式(2)によると、原理的に、La 原子から遠い原子のホログラム振動が微弱になる。しかし、5.1 で述べたように、ホログラムには La 原子のまわり 200Å より広い範囲の原子から散乱 X 線が届いている。したがって、原子像では、アーティファクトのために、12~15Å までの狭い範囲しか見えていないと考えられる。

アーティファクトが、実測にもシミュレーションにも現れる原因については、5.4 で考察する。

表 5.1 原子像強度の実験とシミュレーションの比較

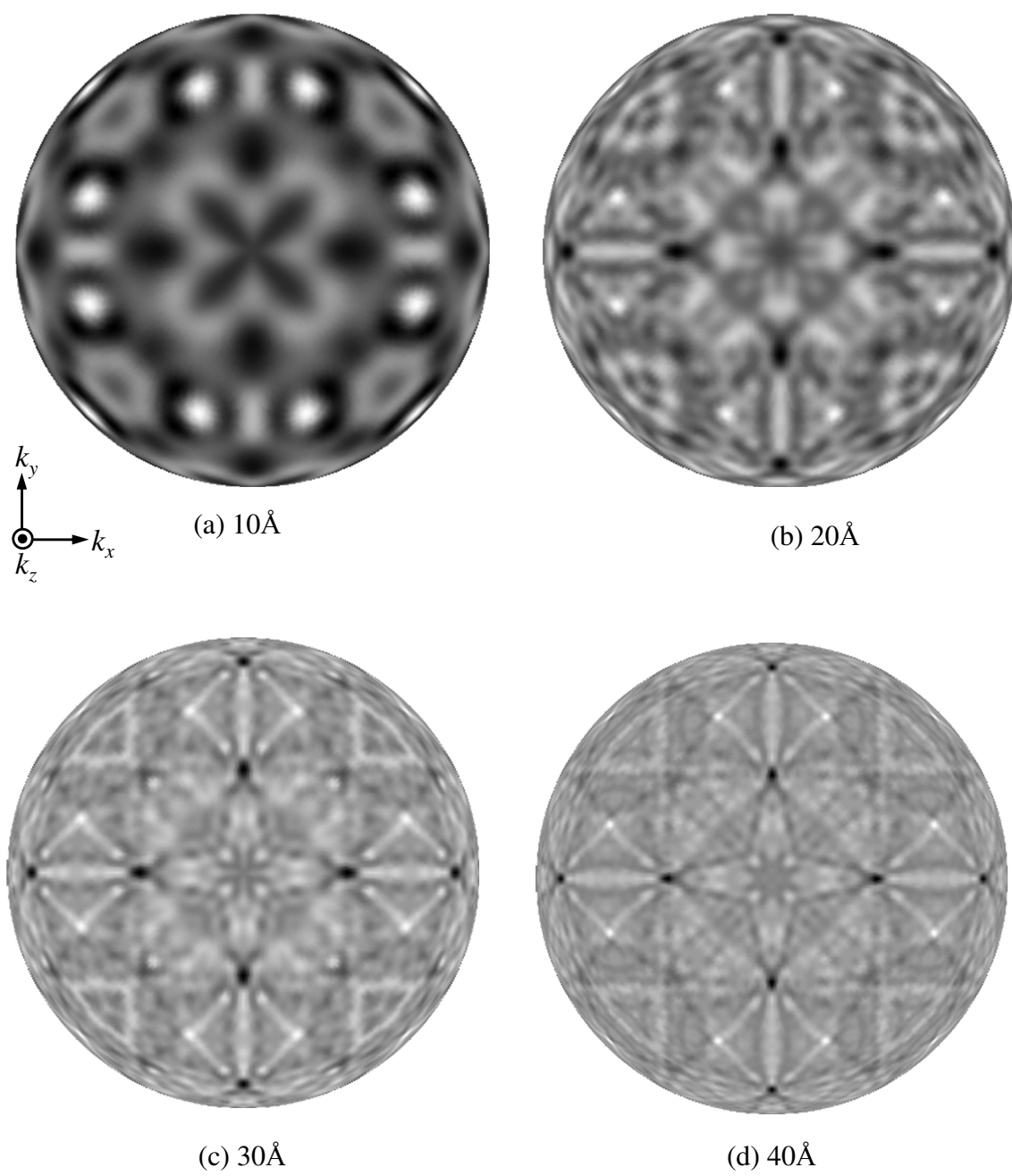
イオン	原子番号	電子数	座標	原子像強度 -Re U		原子像強度比 -Re U / -Re $U(\text{Sr}^{2+})$	
				実験	シミュレーション	実験	シミュレーション
Sr^{2+}	38	36	(1, 0, 0)	38.1	178.3	1	1
Ti^{4+}	22	18	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	19.5	88.3	0.513	0.495
O^{2-}	8	10	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	-	-	-	-

5.3 ホログラムのクラスターサイズ変化

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶を La $L_{\gamma 1}$ XFH によって実測して得た La のまわりの局所構造は、原子像(図 3.3, 図 3.4)から、12Å 程度の範囲であった。また、半径 $r_c = 200\text{\AA}$ の $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルのシミュレーションから得た局所構造も、原子像 (図 5.3, 図 5.4) から、12Å 程度の範囲であった。ここでは、実測して得られたホログラムに含まれる局所構造の範囲を調べる目的で、クラスターモデルを $r_c = 200\text{\AA}$ のほかにも $r_c = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\text{\AA}$ の 10 個を作って、それぞれのホログラムを計算した [22, 23]。実測したホログラムと比較するために、 $r_c = 200\text{\AA}$ のときと同じように、角度範囲 $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ, 0^\circ \leq \phi \leq 359^\circ$ で計算したホログラムを 3D-AIR-IMAGE を用いて対称操作をすることにより完球ホログラムを得た。入射 X 線のエネルギーは 7.00 keV とした。

計算した完球ホログラムを正射投影したホログラムを図 5.5 に示す [22]。ホログラムの中心が $\theta = 0^\circ$, k_x にそって $\phi = 0^\circ$ である。ここでは、7 つのモデル(a) $r_c = 10\text{\AA}$, (b) $r_c = 20\text{\AA}$, (c) $r_c = 30\text{\AA}$, (d) $r_c = 40\text{\AA}$, (e) $r_c = 50\text{\AA}$, (f) $r_c = 100\text{\AA}$, (g) $r_c = 200\text{\AA}$, に加えて、比較のために実測したホログラム (h) $T = 297\text{ K}$ を示す。ホログラム振動の振幅は白い領域で大きい。ホログラムのパターンの白黒コントラストは、

クラスターサイズが $10\text{\AA} \leq r_c \leq 200\text{\AA}$ の範囲で、明らかに変化している。クラスターサイズ r_c が大きいほどパターンはシャープで細くなり、強い定在波線が現れている。これは、結晶性が良いほど定在波線がシャープになるという、定在波線の一般的な性質と一致している [21]。また、(g) $r_c = 200\text{\AA}$ では、定在波線が作る図 3.2 のパターンから、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の対称要素が、[001]方向と平行な 4 回軸、{100}面と{110}面に平行なミラー面、 $\langle 111 \rangle$ 方向の 3 回軸、 $\langle 110 \rangle$ 方向の 2 回軸であることが分かる。このような $r_c = 200\text{\AA}$ のホログラムのパターンは、実測したホログラム(h) $T = 297\text{ K}$ のパターンとよく似ている。このことは、実測したホログラム(h) $T = 297\text{ K}$ は、La 原子のまわり 200\AA の範囲の原子による散乱 X 線の情報が含まれていることを示している。同時に、シミュレーションを行った図 4.1 の $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルは、実測した結晶をよく再現していることを示している。したがって、原子像が La 原子のまわりの 15\AA 程度の狭い範囲だけを示すのは、フーリエ変換した後に現れるアーティファクトなどの要因にあると考えられる。次節では、図 5.5 のホログラム中のホログラム振動をスペクトル解析して定量的に調べる。



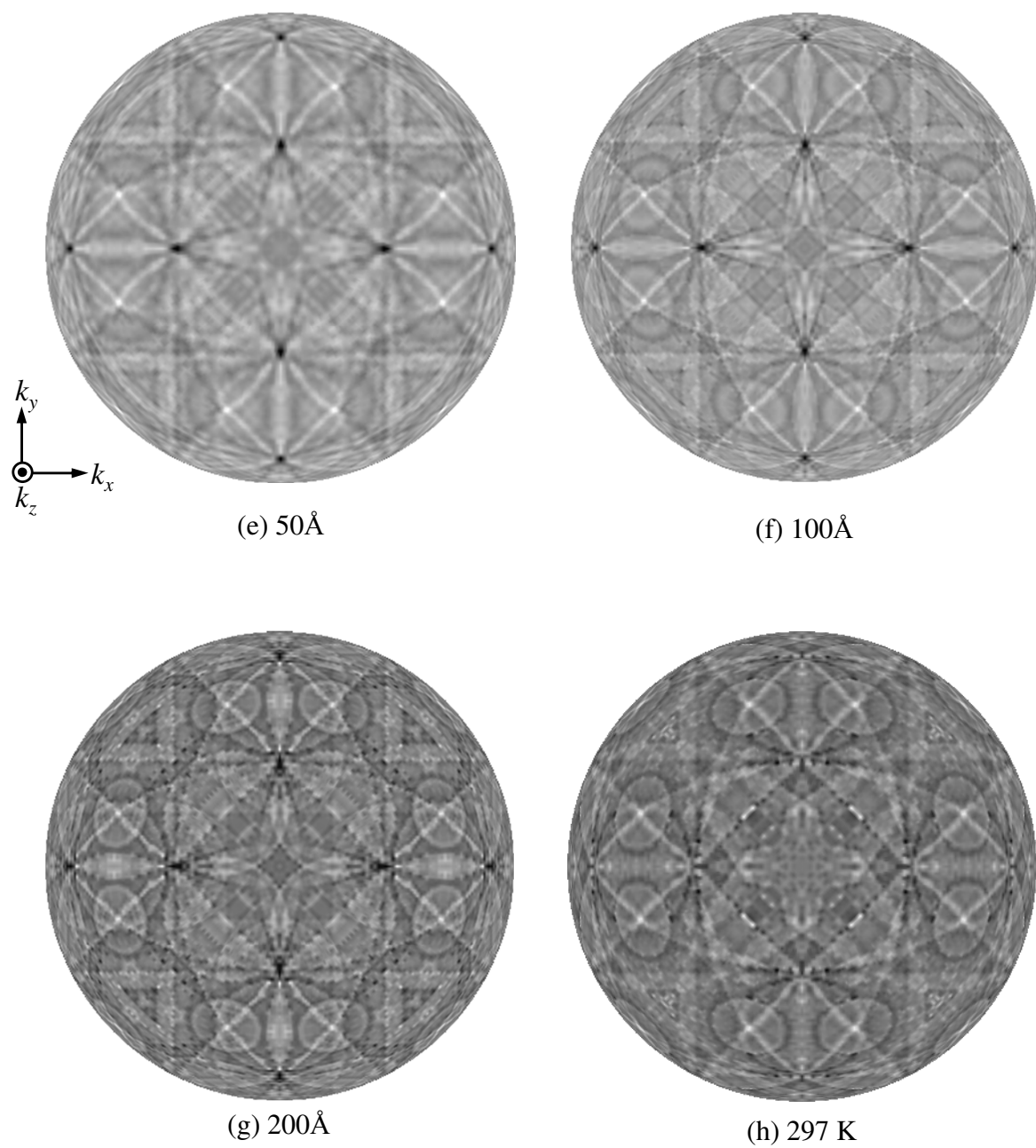


図 5.5 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルの La $L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラム(正射投影図)のクラスターサイズ変化 [22]. $E=7.00$ keV. (a) $r_c=10\text{Å}$, (b) $r_c=20\text{Å}$, (c) $r_c=30\text{Å}$, (d) $r_c=40\text{Å}$, (e) $r_c=50\text{Å}$, (f) $r_c=100\text{Å}$, (g) $r_c=200\text{Å}$ (h) $T=297\text{ K}$ での実測.

5.4 ホログラム振動のパワースペクトルのクラスターサイズ変化

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルを $\text{La } L_{\gamma_1}$ 蛍光ホログラフィーのシミュレーションを行って得たホログラムのパターンに明瞭なクラスターサイズ変化が見られた．見た目の変化はほとんどが定在波線によるものであった．ここでは，ホログラムパターンのパワースペクトルを計算して，一見しただけでは分かりにくいホログラム振動のクラスターサイズ変化を定量的に調べた結果を述べる [22, 23]．

図 5.5(a)-(g)のホログラムは，式(2)によって計算したホログラム振動 $\chi(k, \theta, \phi)$ を半径 k の球面上に貼りつけて，それを [001] 面上に正射投影して表した．ここでは，その $\chi(k, \theta, \phi)$ を球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ によって級数展開する．

$$\chi(k, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m Y_l^m(\theta, \phi), \quad (4)$$

式(4)の l は自然数， m は整数である．展開係数 $A_l^m = A_l^m(k)$ は，ホログラム $\chi(k, \theta, \phi)$ の球面調和関数変換と呼ばれ，次式によって得られる．

$$A_l^m = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \chi(k, \theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi.$$

このとき， $\chi(k, \theta, \phi)$ のパワースペクトル $S(l)$ は，

$$S(l) = \sum_{m=-l}^l (A_l^m)^2 \quad (5)$$

と表される．ここで， $Y_l^m(\theta, \phi)$ の 1deg 当たりの振動の数は， $n = (l/2)/180$ である．クラスターモデルの回転角 θ のステップは $\Delta\theta = 1.00^\circ$ であり，サンプリング周波数は $1/\Delta\theta = 1.00\text{deg}^{-1}$ である．このときのナイキスト周波数は $n_N = 1/2(1/\Delta\theta) = 0.500\text{deg}^{-1}$ である．したがって， $Y_l^m(\theta, \phi)$ の最大のサイズは $l = 180$ であり， $S(l)$ は， $0 \leq l \leq 180$ の範囲で計算した．

ホログラム振動 $\chi(k, \theta, \phi)$ のパワースペクトル $S(l)$ の計算結果を 9 個のクラスター

ーサイズ $r_c = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 200\text{\AA}$ について図 5.6 に示す [22]. 比較のために, $T = 297\text{ K}$ で実測したホログラムの $S(l)$ も示している. 入射 X 線のエネルギーは $E = 7.00\text{ keV}$ とした. 図に示したパワースペクトル $S(l)$ は, すべての r_c において l が 0 から 20 の領域で増加する. その後, $r_c = 10\text{\AA}$ では $l = 35$ あたりで急激に減少する. 同じように, $S(l)$ は, $r_c = 20\text{\AA}$ では $l = 70$ で, $r_c = 30\text{\AA}$ では $l = 100$ で, $r_c = 40\text{\AA}$ では $l = 140$ で, $r_c = 50\text{\AA}$ では $l = 175$ で, それぞれ急激に減少する. これらの減少はカットオフと呼ばれ, カットオフの位置 l_{cutoff} より大きい領域にスペクトルがないことを示す. 筆者は, 式(2)と(3)を比較することによって, l_{cutoff} と r_c の関係式

$$l_{\text{cutoff}} = kr_c \quad (6)$$

を導いた [22]. 導出過程は付録 4 に示した. 式(6)は, $k = 3.55\text{\AA}^{-1}$ のとき, 上記の値を良く満たす. このことは, 半径 r_c のクラスター表面の原子のホログラム振動が最も高周波であり, l_{cutoff} に現れていること, また, r_c より内側の原子のホログラム振動が $l < l_{\text{cutoff}}$ に現れていることを示している. 一方, $60\text{\AA} \leq r_c \leq 200\text{\AA}$ では, $S(l)$ は急激な減少を示さない. これは, $S(l)$ に半径 60\AA より遠くにある原子のホログラム振動が含まれていることを示している. 以上のことは, 図 5.5(a)-(g)のホログラムパターンが, r_c が 10\AA から 200\AA へ増加するのにもともなって, 細かくシャープになることと一致している.

図 5.6 に示したように, $T = 297\text{ K}$ で実測したホログラムのパワースペクトル $S(l)$ は, $l \leq 180$ の領域でカットオフを示さない. これは, $S(l)$ に 200\AA 以遠の原子のホログラム振動が含まれていることと一致している. また, 図 5.5(g)の $r_c = 200\text{\AA}$ のホログラムと $T = 297\text{ K}$ で実測したホログラムが良く似ていることも一致している.

以上のことから, 原子像が La のまわりの $12 \sim 15\text{\AA}$ しかカバーしていないよう

に見えるのは, La 原子から遠い原子ほどホログラム信号が微弱になって, 原子像が不明瞭になり, アーティファクトの強度に邪魔されて見えなくなったためと考えられる.

実測したホログラムと, $r_c = 200\text{\AA}$ のモデルのホログラムのパワースペクトルには, 共に, $l \geq 180$ のコンポーネントが含まれている. それらは, $0 \leq l \leq 180$ のスペクトルに低周波雑音として折り返している可能性がある [29]. そのとき, 原子像にアーティファクトが生じると考えられる.

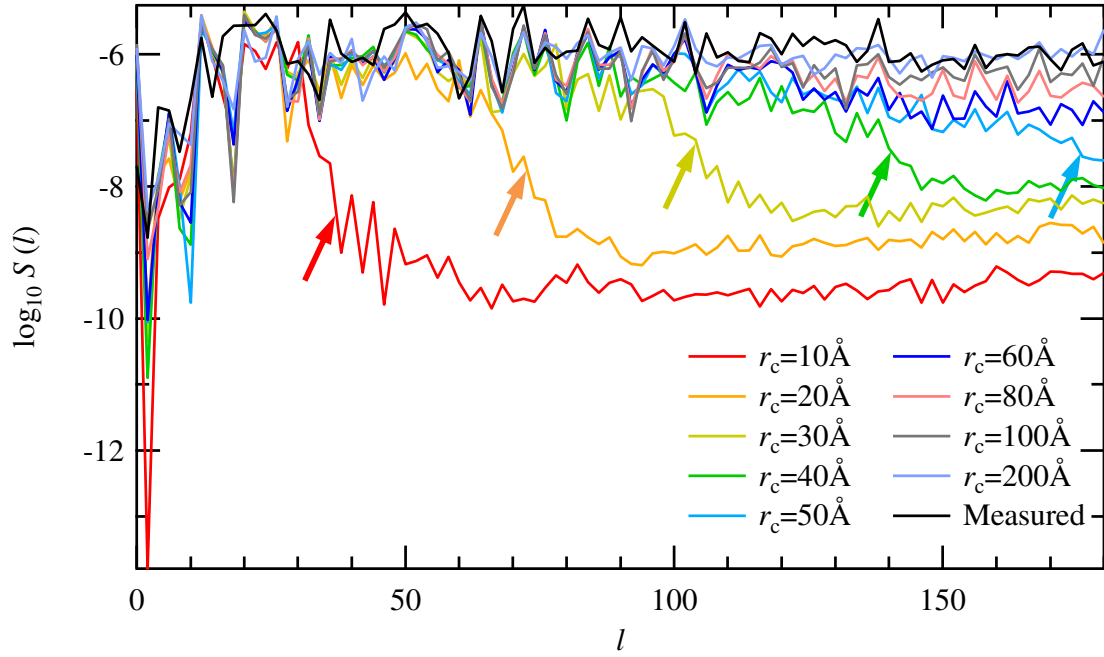


図 5.6 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルの $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光X線ホログラムのパワースペクトル $S(l)$ [22]. 入射X線のエネルギーは $E = 7.00 \text{ keV}$, 波数は $k = 3.55 \text{ \AA}^{-1}$. クラスターモデルのサイズ $r_c = 10 \text{ \AA} \sim 200 \text{ \AA}$ の9個と, $T = 297 \text{ K}$ で実測したホログラムの $S(l)$. 矢印は, $S(l)$ が急激に減少するカットオフのコンポーネント l_{cutoff} を示す.

第6章 考察

本章の考察は本博士論文によって初めて報告されるオリジナルな内容である。

6.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子のまわりの局所構造

本研究で $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La $L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラフィー (La $L\gamma_1$ XFH) の実験を行うことにより、立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトに La 原子が置換されることが直接的に明らかになった。La を含む格子の格子間隔は $a = 4.01\text{\AA}$ であり、XRD で測定した平均値 $a = 3.907\text{\AA}$ よりも 3% 大きいことがわかった。また、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La $L\gamma_1$ XFH のシミュレーションを行うことにより得たホログラムから、図 4.1 のように La 原子が Sr サイトに置換されると同時に、そのまわりの Sr サイトに、La がランダムに配置していることがわかった。以上の XFH の結果は、表 6.1 にまとめた XAFS の La に近接する狭い範囲の局所構造の 1 次元的な情報によって支持された。

図 6.1 に示したように、La を含む格子の間隔が La を含まない格子の間隔よりも少し大きい。その理由は、次のように考えられる。表 1.1 から、 La^{3+} のイオン半径 $r(\text{La}^{3+}) = 1.36\text{\AA}$ の方が Sr^{2+} のイオン半径 $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.44\text{\AA}$ よりも小さいために、LaO の副格子は小さくなろうとする。しかし、 La^{3+} に隣接した TiO_6 八面体の Ti^{4+} に電子がドープされて Ti^{3+} になり、Ti のイオン半径が大きくなって、 TiO_6 八面体全体が大きくなる。その結果、大きくなった TiO_6 八面体を内包する La-Sr の格子間隔も大きくなり、LaO 副格子は小さくすることができなかったと考えられる。

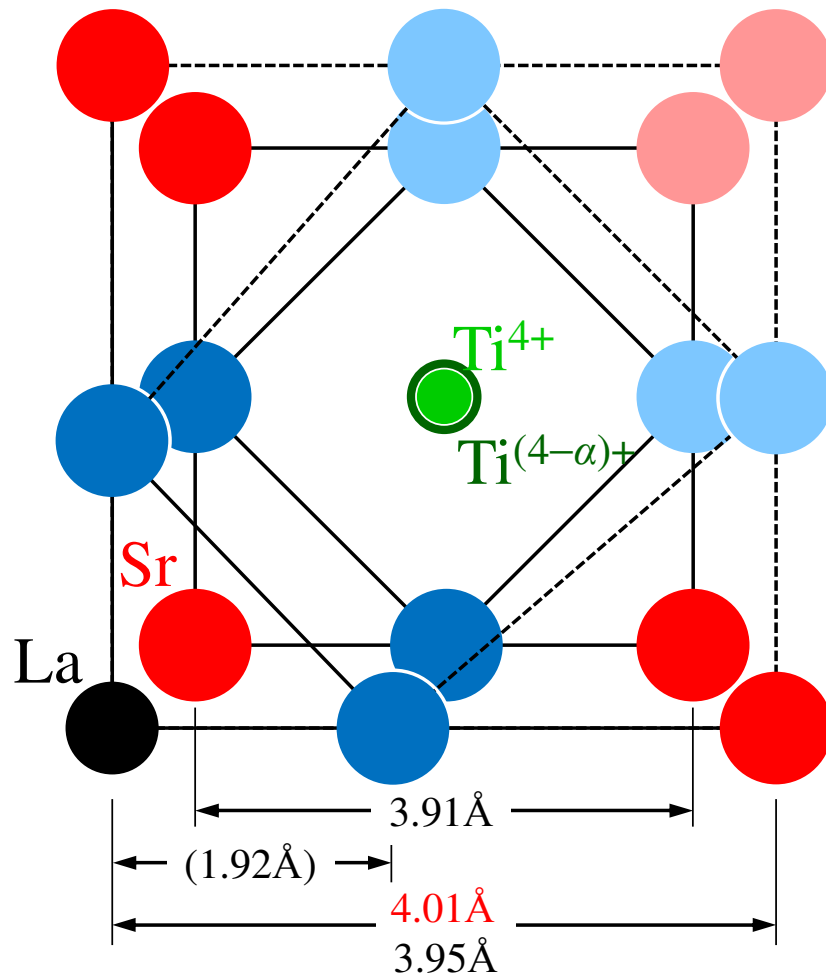


図 6.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La のまわりの局所構造. 赤色の数値 4.01 Å は XFH で得られた La-3rd Sr 間の距離を示す. 黒色の数値は XAFS で得られた La- n th 原子間距離を示す. () 中の数値は, 原子を紙面に投影した距離を表す.

表 6.1 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の Sr, La-K EXAFS で得られた原子間距離.

Sr - n th X	$R_{\text{Sr-}n\text{th X}} / \text{\AA}$	La - n th X	$R_{\text{La-}n\text{th X}} / \text{\AA}$
1st O	2.73(1)	1st O	2.70(2)
	(1.93)		(1.91)
2nd Ti	3.383(4)	2nd Ti	3.423(4)
	(2.392)		(2.420)
3rd Sr(La)	3.91(1)	3rd Sr(La)	3.95(1)

La^{3+} がランダムに Sr^{2+} と置換している $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の結晶構造モデルに従って Ti のイオン価を表すと, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}(\text{Ti}_{0.95}^{4+}\text{Ti}_{0.05}^{3+})\text{O}_3$ となる. このことから, Ti のイオン価は $4 \times 0.95 + 3 \times 0.05 = 3.95$ となり, $\text{Ti}^{3.95+}$ と書くことができる.

今後, O 原子を観測することによって, 上記の考察を確かめる必要がある. XAFS によって, $\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間の距離が $\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間の距離よりも短い結果が得られた. これは, クーロン引力の大きさが $\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間の方が $\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間より大きいと考えられる. このことは, 6.3 で再び考察する.

6.2 局所構造の電子伝導性への寄与

格子定数 a の $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ 結晶において, 1 辺 d [Å]の立方体の中に La が平均 1 個あるとすると, $xd^3 = a^3$ が成り立つ. $x = 0.05$, $a = 3.907 \text{Å}$ のとき, $d = 11 \text{Å}$ が得られる. このことから, La とともにドーピングされた電子は, La に隣接した TiO_6 八面体の Ti^{3+} にトラップされ半導体的な伝導性を示すようにみえる. しかし, 実際は電子伝導性を示す.

ドーピングされた電子が電子伝導性を示す理由を調べるために, 電子が結晶中を運動する範囲とエネルギーを, 不純物半導体のモデルによって見積る [30]. SrTiO_3 に La 原子と同時にドーピングされた電子は, 伝導帯よりも E_d だけエネルギーが小さいドナー準位に入り, $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ を内包する単位胞を含む半径 a_d の球面上を運動しているとする. ドナー準位の $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ の状態と伝導帯の $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ の状態のエネルギー差が E_d に相当する. E_d の値は水素原子の基底状態エネルギー $E_H = 13.6 \text{ eV}$ を比誘電率 ϵ/ϵ_0 と電子の換算質量と電子の質量の比 m^*/m を用いて修正することにより得られる.

$$E_d = \frac{m^*}{m} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 E_H \quad (7)$$

第6章 考察

また, $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ を内包する単位胞を中心にした不純物軌道の半径 a_d は, 水素原子の基底状態のボーア半径 $a_H=0.529\text{\AA}$ を ε, m^* と m を用いて修正することにより得られる.

$$a_d = \frac{m}{m^*} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} a_H. \quad (8)$$

上式(7)と(8)に実験値 $\varepsilon/\varepsilon_0=320$ [31] と $m^*/m = 1.75$ [32]を代入すると, $E_d = 2.32 \times 10^{-4} \text{ eV}$ と $a_d = 96.7\text{\AA}$ が得られる. $E_d = 2.32 \times 10^{-4} \text{ eV}$ の値は, 温度 2.7 K に相当しており, バンドギャップ 3.4 eV [6, 33]よりもはるかに小さく, 伝導帯とドナー準位のエネルギー差が室温 300 K と比較して実質的にゼロであることを示している. また, $a_d=96.7\text{\AA}$ の値は $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ を内包する単位胞間の平均距離 $d=a/(0.05)^{1/3}=11\text{\AA}$ よりもはるかに大きく, 電子が自由に運動していることを示している. 以上から, 電子はドナー準位にトラップされているのではなく, Ti-3d が伝導帯に入って広い範囲を運動していることが分かる. そのとき, 非常に大きい ε の値が大きく寄与していることが分かった. これは, 量子常誘電性により 0 K に向かってソフト化する分極モードの格子振動に起因している [34].

6.3 局所構造の構造相転移への寄与

La 原子を含む格子の格子間隔は La 原子を含まない格子の格子間隔よりも大きい. これは, 6.1 で述べたように, La 原子に近接する TiO_6 八面体が大きいためである. そのとき, $r(\text{La}^{3+}) < r(\text{Sr}^{2+})$ であり, La 原子を含む格子が小さくならうとする $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ での傾向は, La 原子を含まない SrTiO_3 での傾向よりも強いと考えられる. したがって, La 原子を含む格子が小さくならうとして, TiO_6 八面体が八面体の軸のまわりに回転しようとする. このような格子の不安定性は, SrTiO_3 の場合よりも高い温度で R_{25} フォノンをソフト化させる. その温度が T_a であり, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の $T_a = 200 \text{ K}$ が SrTiO_3 の $T_a = 100 \text{ K}$ よりも高いのはそ

のためと考えられる. 200 K から温度が下がると, 格子間隔が収縮して TiO_6 八面体の自発回転角が増加し, La 原子を含む格子の間隔がさらに小さくなると考えられる.

上記の, La 原子を含む格子が小さくなろうとして TiO_6 八面体を回転させようとする格子の不安定性が, La^{3+} とそれに隣接する局所で起こるのではなく, クラスタモデルのように La^{3+} のまわりの 200\AA の広い範囲で一斉に起こるなら, 構造相転移は 2 次相転移になることが理解できる. これは, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ が巨視的に 2 次相転移することと一致する [9]. 一方, 微視的に, La に隣接した TiO_6 八面体が T_a より高温ですでに回転を始めているかいないかは大変興味深い. しかし, XFH では O 原子を観測できなかった. そのために, 相転移現象を微視的に明らかにすることはできなかった. 6.1 で述べたように, XAFS から, La 原子に隣接する O 原子が面心位置よりも La 原子に近づいている結果が得られている. このことが, T_a より高温で回転を始めることにつながるかどうかを, 今後の課題としたい.

6.4 蛍光 X 線ホログラムのクラスターサイズ変化の応用の提案

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La $L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラムのパターンは, クラスタサイズが $10\text{\AA} \leq r_c \leq 200\text{\AA}$ の範囲で大きく変化することを 5.3 で示した. r_c が 10\AA から 200\AA へ変化するにつれて, X 線定在波線の白黒コントラストは, 強くてしかも細くなった. また, ホログラム振動のパワースペクトルも高い振動数で増加した. これを $10\text{\AA} \leq r_c \leq 200\text{\AA}$ の範囲で利用することによって, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ のナノ結晶の粒径と構造を測定することができる. そうして, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ナノ結晶の物性研究へ応用できることが期待される.

6.4.1 構造相転移研究への応用の提案

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の構造相転移は基本的には SrTiO_3 と同系である [9, 10]. 相転移に伴って TiO_6 八面体が構造ゆらぎを示すときの相関距離の温度変化は, $\xi(T)=\xi(0)[(T-T_a)/T_a]^{-1/2}$ と表される [6, 33]. $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の相転移温度は $T_a=200$ K であり, $\xi(T)$ の値は, $T=T_a+97$ K=297 K のとき 20\AA , $T=T_a+3=203$ K のとき 100\AA と見積もられる. このことは, $r_c \geq 50\text{\AA}$ のナノ結晶中には 100\AA 離れた TiO_6 八面体が含まれており, 100\AA の大きさの臨界クラスターが形成されて相転移をすることができる. 反対に, $r_c \leq 50\text{\AA}$ のナノ結晶では相転移が起こらないと考えられる. これが立証されれば, SrTiO_3 の相転移理論に關与する相互作用の研究が進展することが期待される.

6.4.2 電子伝導性研究への応用の提案

6.1 で述べたように, 本研究で明らかにした $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 中の La のまわりの局所構造から, La と同時にドーピングされた電子は Ti-3d の伝導帯に入って電子伝導性を示し, $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ は $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ になっていると考えられる. それに不純物半導体モデルを適用して, 電子は室温で半径 $a_d=96.7\text{\AA}$ の範囲を自由に運動していると予想された. そのとき, クラスターサイズ r_c が $a_d=96.7\text{\AA}$ より小さいナノ結晶でもバルク結晶と同じバンド構造が保持されているかどうか興味深い. これは, $E_d = 2.32 \times 10^{-4}$ eV に相当する 2.7 K の低温領域において, 電気伝導度を測定することによって確かめられる.

第7章 まとめ

本研究において $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラフィー ($\text{La } L\gamma_1$ XFH) の実験とシミュレーションを行った. その成果は, 次のようにまとめられる.

(1) $\text{La } L\gamma_1$ XFH の実験から, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶において, La 原子は立方晶系ペロブスカイト型構造の Sr サイトに置換されていることが直接的に明らかになった.

(2) $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La を含む格子の格子間隔である $\text{La}-\text{Sr}$ 距離は $a=4.01\text{\AA}$ であり, XRD で測定した格子定数 $a=3.907\text{\AA}$ よりも 3% 大きいことがわかった.

(3) La 原子のまわりの 15\AA の範囲にある $\text{Sr}(\text{La})$ 原子と Ti 原子の原子像は見られたが, O 原子はアーティファクトと区別できず見えなかった. これはシミュレーションの結果とも一致した.

(4) $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ XFH の結果(2)は, 表 6.1 にまとめた XAFS の La 原子に隣接する原子との原子間距離によって支持された.

(5) $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ クラスターモデルの $\text{La } L\gamma_1$ XFH のシミュレーションから, La 原子が Sr サイトに置換されることが支持された. 同時に, そのまわりの Sr サイトに, 原子散乱因子が $0.95f_{\text{Sr}}+0.05f_{\text{La}}$ の原子が配置しているモデルが良く当てはまることがわかった.

(6) ホログラム振動のパワースペクトルを実測とシミュレーションで比較した。その結果, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La L_{γ_1} XFH の実験は, θ 角ステップが 1.00° でおこなわれており, 入射 X 線が 7.00 keV のとき, La 原子から半径 50\AA の領域だけが正確に測定されることが分かった。

(7) ホログラムパターンが細かく, パワースペクトルに急激な減少がない点が, 実験と $r_c=200\text{\AA}$ のモデルでよく似ている。このことは, 実験の XFH によって, La 原子から 200\AA 以遠の構造の情報が得られていることを示している。

(8) $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La L_{γ_1} XFH の実験によって得られた La 原子のまわりの局所構造は, La 原子と同時にドーピングされた電子が伝導帯の Ti-3d 軌道に入った構造を表すことが説明できた。このとき, 量子常誘電性によって 0 K に向かってソフト化する分極モードの格子振動が大きく寄与していることが分かった。

(9) 構造相転移温度 T_a は $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の方が SrTiO_3 よりも 95 K 高い。これは, La 原子と同時にドーピングされた電子が Ti-3d 軌道に入って TiO_6 八面体が大きくなり, それを内包する La-Sr 格子の La-Sr 距離も大きくなる。La-Sr 距離を短くして歪を解消したいために, 格子が不安定になり, R_{25} モードがソフト化して, TiO_6 八面体が高温で自発回転を始める, として説明された。

(10) SrTiO_3 の Sr サイトに La を置換することによって, SrTiO_3 は電子伝導性を示すようになり, 同時に構造相転移温度が増加することが説明できた。これは, $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子のまわりの局所構造が, 2 種類のソフトフォノンの

働きをとおして、電子伝導性の発現と構造相転移の変化に大きく寄与しているからである.

(11) $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の $\text{La } L\gamma_1$ 蛍光 X 線ホログラムのシミュレーションから、ホログラムパターンにナノ結晶のサイズ変化が生じることが示された. これを応用して、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ナノ結晶の構造と電子伝導性と構造相転移の関係を研究する方法を提案した.

(12) $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La 原子のまわりの局所構造の温度変化を XFEL と XAFS によって観測することにより、電子伝導性と構造相転移に関して理解が進むことが期待される.

謝辞

謝辞

本研究の計画と遂行，そして論文の執筆まで，終始変わらぬご指導とご鞭撻をいただきました 広島工業大学工学部教授 尾崎 徹 先生に心より感謝の意を表します．

本論文を査読してくださり，貴重なご助言をいただきました 広島工業大学工学部教授 小松正雄 先生，日野 実 先生，そして 山本愛士 先生に，心より感謝の意を表します．

本研究は，高輝度光科学研究センター（SPring-8）によって採択された，蛍光 X 線ホログラフィー（XFH）と X 線吸収微細構造（XAFS）の実験課題を実施した結果に基づいて行われました．XFH（課題番号：2013B1368，実験責任者：尾崎 徹）の実験はビームライン BL09XU において，また，XAFS（課題番号：2016A1618，実験責任者：戎 佳宏）の実験はビームライン BL01B1 において実施されました．

XFH の実験において，実験手法から解析まで，一からご指導とご助言をいただきました 名古屋工業大学工学部教授 林 好一 先生，広島市立大学大学院情報科学研究科准教授 八方直久 先生，熊本大学大学院自然科学研究科教授 細川伸也 先生に，心より感謝の意を表します．また，ホログラム振動のパワースペクトル解析のアドバイスをいただきました SPring-8 情報処理推進室長 松下智裕 博士に心より感謝の意を表します．また，XAFS の実験においてご指導とご助言をいただきました SPring-8 の伊奈稔哲 博士と新田清文 博士に，心より感謝の意を表します．

最後に，広島での学生生活を精神的，経済的に支えてくれた私の家族に心より感謝します．

参考文献

- [1] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford Uni., Oxford, 1977, Chap. 8 and 16.
- [2] H. Unoki and T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**, 546-552 (1967).
- [3] G. Shirane and Y. Yamada, *Phys. Rev.*, **177**, 858-863 (1969).
- [4] M. Sato, Y. Soejima, N. Ohama, A. Okazaki, H. J. Scheel, and K. A. Müller, *Phase Transitions*, **5**, 207-218 (1985).
- [5] M. Higuchi, K. Aizawa, K. Yamaya, and K. Kodaira, *J. Solid State Chem.*, **92**, 573-577 (1991).
- [6] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, *J. Appl. Phys.*, **90**, 6156-6164 (2001).
- [7] H. Suzuki, H. Bando, Y. Ootuka, I. H. Inoue, T. Yamamoto, K. Takahashi, and Y. Nishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1529-1532 (1996).
- [8] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, *Nature Materials*, **6**, 129-134 (2007).
- [9] T. Ozaki, K. Kusunose, H. Yamaguchi, K. Kajiwara, and Y. Chikaura, *Phase Transitions*, **84**, 837-842 (2011).
- [10] T. Ozaki, T. Muranaka, N. Takata, H. Yamaguchi, K. Kajiwara, and Y. Chikaura, *Ferroelectrics*, **462**, 14-18 (2014).
- [11] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Skrifter Norske Videnskaps, Akad, Oslo, 1926.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751-767 (1976).
- [13] K. Uchida, S. Tsuneyuki, and T. Schimizu, *Phys. Rev. B*, **68**, 174107-1-6 (2003).

- [14] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford Uni., Oxford, 1977, Chap. 3.
- [15] D. Gabor, *Nature*, **161**, 777-778 (1948).
- [16] M. Tegze and G. Faigel, *Nature*, **380**, 49-51 (1996).
- [17] K. Hayashi, *Advances in Imaging and Electron Physics*, **140**, Ed. by P. W. Hawkes, Academic, New York, (2006), 120-164.
- [18] T. Ozaki, Y. Ebisu, K. Hayashi, N. Happo, and S. Hosokawa, "SPRING-8 User Experiment Report 2013B1368".
- [19] Y. Ebisu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, and T. Ozaki, *International Union of Materials Research Societies- The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA2014)*, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.
- [20] 戎 佳宏, 林 好一, 八方直久, 細川伸也, 尾崎 徹, 著: 第 28 回日本放射光学会年会, 立命館大, 1 月 11 日, 2015.
- [21] Y. Ebisu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, and T. Ozaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **40**, 355-358 (2015). DOI <https://doi.org/10.14723/tmrj.40.355>
- [22] Y. Ebisu, T. Matsushita, N. Happo, and T. Ozaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **44**, 75-78 (2019). DOI <https://doi.org/10.14723/tmrj.44.75>
- [23] Y. Ebisu, T. Matsushita, N. Happo, and T. Ozaki, *Cluster Size Dependence of X-ray Fluorescence Hologram of Strontium Titanate*, Kyoto, Japan, August 27-September 1, 2017, C3-P1-021.
- [24] J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3106-3109 (1991).
- [25] Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Hayashi, Y. Takahashi, and E. Matsubara, *Phys. Rev. B*, **66**, 092105-1-4 (2002).

- [26] Y. Ebisu, T. Ozaki, T. Ina, N. Happo, S. Hosokawa, and K. Hayashi, "SPRING-8 User Experiment Report, 2016A1618",
<https://user.spring8.or.jp/apps/experimentreport/detail/19576/ja>.
- [27] N. Happo, K. Hayashi, and S. Hosokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 116601-1-8 (2010).
- [28] T. Matsushita, "3D-AIR-IMAGE, Atomic Resolution Holography Analysis Tools"
<https://ja.osdn.net/projects/tmcoca/>.
- [29] R. J. Marks II, "Introduction to Shannon Sampling and Interpolation Theory", Springer-Verlag, New York, 1991, Chap. 3.
- [30] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 8th ed., John Wiley and Sons Inc., 2005, Chap. 8.
- [31] H. Vogt and G. Rossbroich, *Phys. Rev. B*, **24**, 3086-3091 (1981).
- [32] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, and S. Uchida, *Physica C*, **185-189**, 1001-1002 (1991).
- [33] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B*, **6**, 4740-4753 (1972).
- [34] K. A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B*, **19**, 3593-3602 (1979).

付録1：ホログラム振動の式の導出

本文中のホログラム振動の式(2)を，運動学的回折理論に基づいて導出する（図 2.2）.

入射 X 線（参照波：reference wave）の電場を

$$\mathbf{E}^{(\text{ref})} = \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

とすると， j 番目の原子による散乱波（物体波：object wave）の電場 $\mathbf{E}_j^{(\text{obj})}$ は， $\mathbf{E}^{(\text{ref})}$ に対して位相が $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + kr_j$ 進んでいるので

$$\mathbf{E}_j^{(\text{obj})} = \mathbf{E}_{j0}^{(\text{obj})} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + kr_j)]$$

とかける．但し，散乱波は原子核の周りにある電子によって生じるので，実際には，位相はさらに π ずれるが，その項は後の計算過程で現れるので，ここでは \exp の $[\dots]$ の中に π を入れない．

散乱波は，入射 X 線の電場 $\mathbf{E}^{(\text{ref})}$ によって原子核の周りにある電子が振動することによって生じる電気双極子放射であるので，散乱原子から距離 r_j 離れた位置での物体波の振幅 $\mathbf{E}_{j0}^{(\text{obj})}$ は

$$\mathbf{E}_{j0}^{(\text{obj})} = \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \left[-\hat{\mathbf{r}}_j \times \left(-\hat{\mathbf{r}}_j \times \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \right) \right]$$

となる． r_e は古典電子半径， $f_j(k, \Theta_j)$ は j 番目の原子の原子散乱因子， k は参照波（入射 X 線）の波数， Θ_j は参照波（入射 X 線）の波数と物体波（散乱 X 線）の波数の間の角度， $\hat{\mathbf{r}}_j$ は原点から j 番目の原子の位置 \mathbf{r}_j の単位ベクトルである．

ここで， $\mathbf{E}_0^{(\text{ref})}$ の偏光ベクトル $\boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})}$ を用いて

$$\mathbf{E}_0^{(\text{ref})} = E_0^{(\text{ref})} \boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})}$$

とすると，

$$\begin{aligned} -\hat{\mathbf{r}}_j \times \left(-\hat{\mathbf{r}}_j \times \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \right) &= -\hat{\mathbf{r}}_j \times \left(-\hat{\mathbf{r}}_j \times \boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})} \right) E_0^{(\text{ref})} = \left[-\hat{\mathbf{r}}_j \cos \psi_j - \boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})} \right] E_0^{(\text{ref})} \\ &= -\hat{\mathbf{r}}_j E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j - \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \end{aligned}$$

であるので、 $\mathbf{E}_{j0}^{(\text{obj})}$ は

$$\mathbf{E}_{j0}^{(\text{obj})} = -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \left(\hat{\mathbf{r}}_j E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j + \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \right)$$

となる． ψ_j は $\boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})}$ と $-\hat{\mathbf{r}}_j$ の間の角度である．以上から，物体波の電場は

$$\mathbf{E}_j^{(\text{obj})} = -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \left(\hat{\mathbf{r}}_j E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j + \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \right) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)]$$

となる．右辺の一番左にマイナスが付いており，これが，位相が π ずれていることを表している．

ここで，蛍光 X 線を発する原子が原点 $\mathbf{r} = 0$ m にあり，その位置での $\mathbf{E}^{(\text{ref})}$ と $\mathbf{E}_j^{(\text{obj})}$ の干渉を考える．このとき， $\mathbf{E}^{(\text{ref})}$ と $\mathbf{E}_j^{(\text{obj})}$ は

$$\mathbf{E}^{(\text{ref})} = \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \exp[i(-\omega t)]$$

$$\mathbf{E}_j^{(\text{obj})} = -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \left(\hat{\mathbf{r}}_j E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j + \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \right) \exp[i(-\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)]$$

となる．よって，原点での $\mathbf{E}^{(\text{ref})}$ と $\mathbf{E}_j^{(\text{obj})}$ の干渉波，すなわち $\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})}$ は，

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})} &= \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \exp[i(-\omega t)] \\ &+ \left\{ -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \left(\hat{\mathbf{r}}_j E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j + \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \right) \exp[i(-\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)] \right\} \\ &= \left\{ 1 - \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)] \right\} \mathbf{E}_0^{(\text{ref})} \exp[i(-\omega t)] \\ &+ \left\{ -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j \exp[i(-\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)] \right\} \hat{\mathbf{r}}_j \\ &= \left\{ 1 - \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)] \right\} E_0^{(\text{ref})} \boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})} \\ &+ \left\{ -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \cos \psi_j \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)] \right\} E_0^{(\text{ref})} \hat{\mathbf{r}}_j \end{aligned}$$

$$= E^{(\text{ref})} (A \boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})} + B \hat{\mathbf{r}}_j)$$

となる．但し，

$$E^{(\text{ref})} = E_0^{(\text{ref})} \exp[i(-\omega t)]$$

$$A = 1 - \frac{r_c}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)]$$

$$B = -\frac{r_c}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \cos \psi_j \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j)]$$

である．

ここで，参照波の偏光ベクトルを

$$\boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})} = \sin \theta_r \cos \phi_r \mathbf{e}_x + \sin \theta_r \sin \phi_r \mathbf{e}_y + \cos \theta_r \mathbf{e}_z$$

$$\theta_r = \theta + \frac{\pi}{2}$$

$$\phi_r = \phi$$

$$|\boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})}| = 1$$

と定義する．これは，参照波（入射 X 線）の入射方位角（ θ と ϕ ）が $\theta=0$ ， $\phi=0$

のとき，参照波の電場が x 軸方向にのみ振動しており，入射方位角の変化とともに電場の振動方向が上の式の $\boldsymbol{\epsilon}^{(\text{ref})}$ のように変化していくことを示している．

さらに， $\hat{\mathbf{r}}_j$ を

$$\hat{\mathbf{r}}_j = \hat{x}_j \mathbf{e}_x + \hat{y}_j \mathbf{e}_y + \hat{z}_j \mathbf{e}_z$$

$$\hat{x}_j = \frac{x_j}{|\mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{y}_j = \frac{y_j}{|\mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{z}_j = \frac{z_j}{|\mathbf{r}_j|}$$

と書くと， $\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})}$ は

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})} &= E^{(\text{ref})} \left[(A \sin \theta_r \cos \phi_r + B \hat{x}_j) \mathbf{e}_x + (A \sin \theta_r \sin \phi_r + B \hat{y}_j) \mathbf{e}_y \right. \\
 &\quad \left. + (\cos \theta_r + B \hat{z}_j) \mathbf{e}_z \right] \\
 &= E^{(\text{ref})} (C \mathbf{e}_x + D \mathbf{e}_y + E \mathbf{e}_z)
 \end{aligned}$$

となる．但し， \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , \mathbf{e}_z はそれぞれ x , y , z 軸方向の基本単位ベクトルである．

また， C , D , E はそれぞれ

$$C = A \sin \theta_r \cos \phi_r + B \hat{x}_j$$

$$D = A \sin \theta_r \sin \phi_r + B \hat{y}_j$$

$$E = \cos \theta_r + B \hat{z}_j$$

である．

以上から，干渉波の強度 $|\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})}|^2$ は

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})}|^2 &= (\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})})^T \overline{(\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})})} \\
 &= |E^{(\text{ref})}|^2 (C \quad D \quad E) \begin{pmatrix} \overline{C} \\ \overline{D} \\ \overline{E} \end{pmatrix} = I_0 (C \overline{C} + D \overline{D} + E \overline{E}) \\
 &= I_0 \left\{ 1 - 2 \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j) + \left[\frac{r_e}{r_j} f_j(\Theta_j) \sin \psi_j \right]^2 \right\}
 \end{aligned}$$

となる．ここで，

$$|E^{(\text{ref})}|^2 = I_0$$

と置いた．また，

$$-\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin \psi_j \exp(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + k r_j) = \tilde{\chi}_j$$

と置くと， $|\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})}|^2$ は

$$|\mathbf{E}^{(\text{ref})} + \mathbf{E}_j^{(\text{obj})}|^2 = I_0 [1 + 2 \sin \psi_j \text{Re} \tilde{\chi}_j + |\tilde{\chi}_j|^2]$$

となる．右辺の第 1 項は参照波（入射 X 線）によるバックグラウンドであり，

入射方位角 (θ, ϕ) に依存せず一定の値である．第 2 項を j 番目の原子によって生じるホログラム振動と呼び，

$$\chi_j = 2 \sin \psi_j \operatorname{Re} \tilde{\chi}_j$$

と書く． χ_j の右辺の $\sin \psi_j$ は，“散乱波は，入射 X 線の振動方向の成分と干渉する”ということを表している． $\tilde{\chi}_j$ の中に含まれている $\sin \psi_j$ は，偏光に関する因子である．すなわち，物体波の電場の偏光ベクトルを $\epsilon_j^{(\text{obj})}$ とすると，

$$\begin{aligned} E_{j0}^{(\text{obj})} \cdot \epsilon_j^{(\text{obj})} &= -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \left(\hat{r}_j E_0^{(\text{ref})} \cos \psi_j + E_0^{(\text{ref})} \right) \cdot \epsilon_j^{(\text{obj})} \\ &= -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) E_0^{(\text{ref})} \left(\epsilon^{(\text{ref})} \cdot \epsilon_j^{(\text{obj})} \right) \\ &= -\frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) E_0^{(\text{ref})} \cos \left(\frac{\pi}{2} + \psi_j \right) \\ &= \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) E_0^{(\text{ref})} \sin \psi_j \\ &= \left| E_{j0}^{(\text{obj})} \right| \end{aligned}$$

となり，上から 2 段目の式の $\left(\epsilon^{(\text{ref})} \cdot \epsilon_j^{(\text{obj})} \right)$ を 2 乗した

$$\left(\epsilon^{(\text{ref})} \cdot \epsilon_j^{(\text{obj})} \right)^2 = (\sin \psi_j)^2$$

が，いわゆる偏光因子 P である．

そして，第 3 項は物体波によるバックグラウンドであり，参照波の入射方位角に依存する．しかし，その値はおおよそ 10^{-10} 以下のオーダーであり，無視することができる．例えば，

$$r_e \sim 10^{-15} \text{ m}$$

$$r_j \sim 10^{-10} \text{ m}$$

$$f_j(k, \Theta_j) \sin \psi_j \sim Z$$

とすると，

$$|\tilde{\chi}_j| \sim \left| \frac{10^{-15}}{10^{-10}} Z \right| = 10^{-5} (1 \sim 100)$$

となり, $|\tilde{\chi}_j|^2$ は

$$|\tilde{\chi}_j|^2 \sim 10^{-10}$$

となる.

以上から, 蛍光 X 線を発する原子の周りに 1 個の原子がある場合, すなわち 2 原子分子モデルにおいて得られるホログラム振動は

$$\begin{aligned} \chi_j &= 2 \sin \psi_j \operatorname{Re} \tilde{\chi}_j \\ &= -2 \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + kr_j) \\ &= -2 \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(kr_j \cos \theta_k^{\mathbf{r}_j} + kr_j) \\ &= -2 \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(-kr_j \cos \Theta_j + kr_j) \end{aligned}$$

である.

周りにある原子の数が n 個の場合に測定されるホログラム振動は

$$\chi_j \rightarrow \sum_{j=1}^n \chi_j$$

と書いて,

$$\begin{aligned} \chi &= \sum_{j=1}^n \chi_j \\ &= -2r_e \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(-kr_j \cos \Theta_j + kr_j) \end{aligned}$$

となる.

ここで, $\theta_k^{\mathbf{r}_j}$ は参照波 (入射 X 線) の波数 \mathbf{k} と原点から j 番目の原子への位置 \mathbf{r}_j の間の角度である. \mathbf{k} と \mathbf{r}_j を

$$\mathbf{k} = k \cos \theta \sin \phi \mathbf{e}_x + k \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + k \cos \theta \mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{e}_x + y_j \mathbf{e}_y + z_j \mathbf{e}_z$$

とすると,

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j &= |\mathbf{k}| |\mathbf{r}_j| \cos \theta_k^{r_j} = k r_j \cos \theta_k^{r_j} \\ &= k x_j \cos \theta \sin \phi + k y_j \sin \theta \sin \phi + k z_j \cos \theta \end{aligned}$$

から, $\theta_k^{r_j}$ は

$$\theta_k^{r_j} = \cos^{-1} \left(\frac{x_j \cos \theta \sin \phi + y_j \sin \theta \sin \phi + z_j \cos \theta}{r_j} \right)$$

である. 但し,

$$r_j = \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2}$$

である.

また, Θ_j は参照波 (入射 X 線) の波数と物体波 (散乱 X 線) の波数の間の角度であり, いわゆる散乱角である. 今, 散乱波は散乱原子から原点へ向かっている場合を考えているので, 散乱波の波数 \mathbf{k}_j の単位ベクトル $\hat{\mathbf{k}}_j$ と散乱原子の位置 \mathbf{r}_j の単位ベクトル $\hat{\mathbf{r}}_j$ の間には

$$\hat{\mathbf{k}}_j = -\hat{\mathbf{r}}_j$$

の関係がある. ゆえに, Θ_j は

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{k}}{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_j &= \frac{\mathbf{k}}{k} \cdot (-\hat{\mathbf{r}}_j) = -\cos \theta_k^{r_j} \\ &= \cos \Theta_j \end{aligned}$$

から,

$$\begin{aligned} \Theta_j &= \pi - \theta_k^{r_j} \\ &= \pi - \cos^{-1} \left(\frac{x_j \cos \theta \sin \phi + y_j \sin \theta \sin \phi + z_j \cos \theta}{r_j} \right) \end{aligned}$$

である.

そして、 ψ_j は参照波（入射 X 線）の偏光ベクトル $\epsilon^{(\text{ref})}$ と散乱原子から原点へ向かう散乱波 \mathbf{k}_j の間の角度で、

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{k}}_j \cdot \epsilon^{(\text{ref})} &= \cos \psi_j \\ &= -\hat{\mathbf{r}}_j \cdot \epsilon^{(\text{ref})} \\ &= -\frac{x_j \sin \theta_r \cos \phi_r + y_j \sin \theta_r \sin \phi_r + z_j \cos \theta_r}{r_j} \\ &= -\frac{x_j \cos \theta \cos \phi + y_j \cos \theta \sin \phi - z_j \sin \theta}{r_j}\end{aligned}$$

から、 ψ_j は

$$\psi_j = \cos^{-1} \left(-\frac{x_j \cos \theta \cos \phi + y_j \cos \theta \sin \phi - z_j \sin \theta}{r_j} \right)$$

である。

XFH のコンピューターシミュレーションにおいては、ある散乱角における原子散乱因子を計算しやすくするために、近似式

$$f_j(k, \theta_j) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left[-b_i \frac{\sin^2 \left(\frac{\theta_j}{2} \right)}{\lambda^2} \right] + c$$

を用いる。 λ は入射 X 線の波長、 a_i , b_i , c は定数で、 International Tables for Crystallography Vol. C に Z=1-98 までの原子やイオンに対する a_i と b_i と c の表が記されている。但し、この近似式は

$$0 < \frac{\sin \left(\frac{\theta_j}{2} \right)}{\lambda} < 2.0 \text{\AA}^{-1}$$

の範囲でしか良い近似を示さないことに注意する必要がある。すなわち、X 線の波長が $0.5 \text{\AA} < \lambda$ の条件を満たす $E \leq 24.5 \text{ keV}$ のエネルギーの X 線で良い近似である。

クラスターモデルのホログラム振動 $\chi(k, \theta, \phi)$ は,

$$\chi_j(k, \theta, \phi) = -2 \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(-kr_j \cos \Theta_j + kr_j)$$

を各原子について計算して足し合わせた,

$$\chi(k, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^n \chi_j(k, \theta, \phi) = -2 \sum_{j=1}^n \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \Theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(-kr_j \cos \Theta_j + kr_j) \quad (2)$$

によって計算される.

付録2：蛍光 X 線強度のバックグラウンド処理の詳細な説明

実験データの補正の仕方（図 2.7）を詳細に説明する．

図 2.6 の中に現れる鋭いピークは、ブラッグ反射による強度である．その鋭いピーク $I=I_{\text{FX}}(\theta_i, \phi_i)/I_0$ は、

$$I(\theta_i, \phi_i) = \frac{I(\theta_i, \phi_{i-1}) + I(\theta_i, \phi_{i+1})}{2} \quad (2-1)$$

によって除去した． $I(\theta, \phi)$ とホログラム振動 $\chi(\theta, \phi)$ の間には

$$\begin{aligned} I(\theta, \phi) &= I_{\text{BG}}(\theta, \phi) [1 - \chi(\theta, \phi) + \{\tilde{\chi}(\theta, \phi)\}^2] \\ &\simeq I_{\text{BG}}(\theta, \phi) [1 - \chi(\theta, \phi)] \end{aligned} \quad (2-2)$$

の関係がある． I_{BG} は La $L\gamma_1$ 線のバックグラウンドであり、入射 X 線と La $L\gamma_1$ 線の試料内吸収と蛍光 X 線発生効率の積に比例する． $I_{\text{BG}}(\theta, \phi)$ の ϕ 変化は ϕ の 7 次多項式

$$I_{\text{BG}}(\theta, \phi) = \sum_{i=0}^7 K_i(\theta) \phi^i \quad (2-3)$$

で表し、 $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ の 76 個の θ それぞれについて、カーブフィッティングをすることによって得た． $K_i(\theta)$ は各 θ について得られる係数である．

$$\chi(\theta, \phi) = \frac{I_{\text{FX}}(\theta, \phi) - I_{\text{BG}}(\theta, \phi)}{I_{\text{BG}}(\theta, \phi)} \quad (2-4)$$

を計算して除去した．そうして、ホログラム $\chi(\theta, \phi)$ を得た．

インバースモードの測定は、ノーマルモードによるホログラム（ノーマル成分）も測定してしまうため、式(4)によって得られた $\chi(\theta, \phi)$ からノーマル成分を除去した．ノーマル成分は、 $\chi(\theta, \phi)$ を 2 次元フーリエ変換した

$$X(u_\theta, v_\phi) = \sum_{k_\theta=0}^{N_\theta-1} \sum_{k_\phi=0}^{N_\phi-1} \chi(\theta, \phi) \exp \left[-2\pi i \left(\frac{u_\theta \theta}{N_\theta} + \frac{v_\phi \phi}{N_\phi} \right) \right] \quad (2-5)$$

において、 $u_\theta=0$ のときに大きい値 $X(0, v_\phi)$ を示す．そこで、 $X(u_\theta, v_\phi)$ に窓関数

$$W(u_\theta, v_\phi) = \begin{cases} 0 & (u_\theta = 0) \\ 1 & (u_\theta \neq 0) \end{cases} \quad (2-6)$$

をかけて、 $X(u_\theta, v_\phi)$ の $u_\theta=0$ における $X(0, v_\phi)$ を全て 0 にした．こうして、ノーマル成分を除去した．このときの、 $X(u_\theta, v_\phi)W(u_\theta, v_\phi)$ を

$$\chi(\theta, \phi) = \frac{1}{N_\theta N_\phi} \sum_{k_\theta=0}^{N_\theta-1} \sum_{k_\phi=0}^{N_\phi-1} X(u_\theta, v_\phi) W(u_\theta, v_\phi) \exp \left[2\pi i \left(\frac{u_\theta \theta}{N_\theta} + \frac{v_\phi \phi}{N_\phi} \right) \right] \quad (2-7)$$

によって逆フーリエ変換することによって、ノーマル成分の無いホログラム $\chi(\theta, \phi)$ を得た [27]．ここで、 N_θ, N_ϕ は θ と ϕ のサンプルサイズであり、それぞれ、

$$N_\theta = \frac{\theta_{\max}}{\Delta\theta} + 1 = \frac{75^\circ}{1^\circ} + 1 = 76 \quad (\because \theta = 0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, \dots, 75^\circ) \quad (2-8)$$

$$N_\phi = \frac{\phi_{\max}}{\Delta\phi} + 1 = \frac{359.75^\circ}{0.25^\circ} + 1 = 1440 \quad (\because \phi = 0^\circ, 0.25^\circ, 0.5^\circ, \dots, 359.75^\circ)$$

である． ϕ_{\max} が 359.75° になるのは、 $I_{\text{FX}}(\theta, 0^\circ) = I_{\text{FX}}(\theta, 360^\circ)$ であり、 $I(\theta, 360^\circ)$ のデータを除外したからである．また、 u_θ, v_ϕ は θ 成分の周波数と ϕ 成分の周波数である． u_θ, v_ϕ の計算範囲は、ナイキスト周波数

$$\begin{aligned} \max u_\theta &= \frac{N_\theta}{2} \Delta u_\theta = \frac{N_\theta}{2} \frac{1}{N_\theta \Delta\theta} = \frac{1}{2\Delta\theta} = \frac{1}{2 \cdot 1^\circ} = 0.5 \text{ deg}^{-1} \\ \max v_\phi &= \frac{N_\phi}{2} \Delta v_\phi = \frac{N_\phi}{2} \frac{1}{N_\phi \Delta\phi} = \frac{1}{2\Delta\phi} = \frac{1}{2 \cdot 0.25^\circ} = 2.0 \text{ deg}^{-1} \end{aligned} \quad (2-9)$$

より、

$$\begin{aligned} -0.5 \text{ deg}^{-1} &\leq u_\theta \leq 0.5 \text{ deg}^{-1} \\ 0 \text{ deg}^{-1} &\leq v_\phi \leq 2.0 \text{ deg}^{-1} \end{aligned} \quad (2-10)$$

である．ただし、 u_θ, v_ϕ はそれぞれ、

$$\begin{aligned} u_\theta &= k_\theta \Delta u_\theta - 0.5 \quad (k_\theta = 0, 1, 2, \dots, 75) \\ v_\phi &= k_\phi \Delta v_\phi \quad (k_\phi = 0, 1, 2, \dots, 720) \end{aligned} \quad (2-11)$$

である．

付録3：蛍光 X 線ホログラム中の定在波線の計算

ホログラムに定在波線が現れる角度 (θ, ϕ) を導出する.

入射 X 線の波数を k_i , 散乱 X 線の波数を k_s , 散乱ベクトルを \mathbf{K} とすると,

$$\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = \mathbf{K}.$$

ブラッグの条件を満たすとき

$$\mathbf{K} = \mathbf{G}$$

$$\therefore \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}. \quad (3-1)$$

\mathbf{G} は逆格子ベクトル

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \\ &= -\frac{2\pi h}{a}\mathbf{e}_x - \frac{2\pi k}{a}\mathbf{e}_y - \frac{2\pi l}{a}\mathbf{e}_z \\ &= \mathbf{G}_{hkl}. \end{aligned}$$

その大きさ $|\mathbf{G}_{hkl}|$ は, 立方晶系の場合 (hkl) 面に対する面間隔 d_{hkl} を用いて,

$$|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}.$$

式(3-1)の両辺を, 辺々どうして内積して計算すると,

$$-2\mathbf{G} \cdot \mathbf{k}_i = G^2. \quad (3-2)$$

式(3-2)より

$$2\left(\frac{2\pi h}{a}k_x + \frac{2\pi k}{a}k_y + \frac{2\pi l}{a}k_z\right) = \left(\frac{2\pi h}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi k}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi l}{a}\right)^2. \quad (3-3)$$

ただし, k_x, k_y, k_z 軸の基本単位ベクトル $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ と結晶軸 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の間の向き関係は,

$$\mathbf{e}_x \parallel -\mathbf{a}$$

$$\mathbf{e}_y \parallel -\mathbf{b}$$

$$\mathbf{e}_z \parallel -\mathbf{c}$$

とした.

(001)反射の場合,

付録

$$h = 0$$

$$k = 0$$

$$l = 1$$

より,

$$2 \left(\frac{2\pi}{a} k_z \right) = \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$$

$$\therefore k_z = \frac{\pi}{a}.$$

また,

$$k_x = k_i \sin \theta \cos \phi$$

$$k_y = k_i \sin \theta \sin \phi$$

$$k_z = k_i \cos \theta$$

を用いて,

$$k_i \cos \theta = \frac{\pi}{a}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta = \frac{\pi}{a}$$

$$2a \cos \theta = \lambda$$

と書ける.

ここで,

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \theta_B$$

なので,

$$2a \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta_B \right) = \lambda$$

$$2a \sin \theta_B = \lambda$$

これはいわゆる(001)反射のブラッグの条件である.

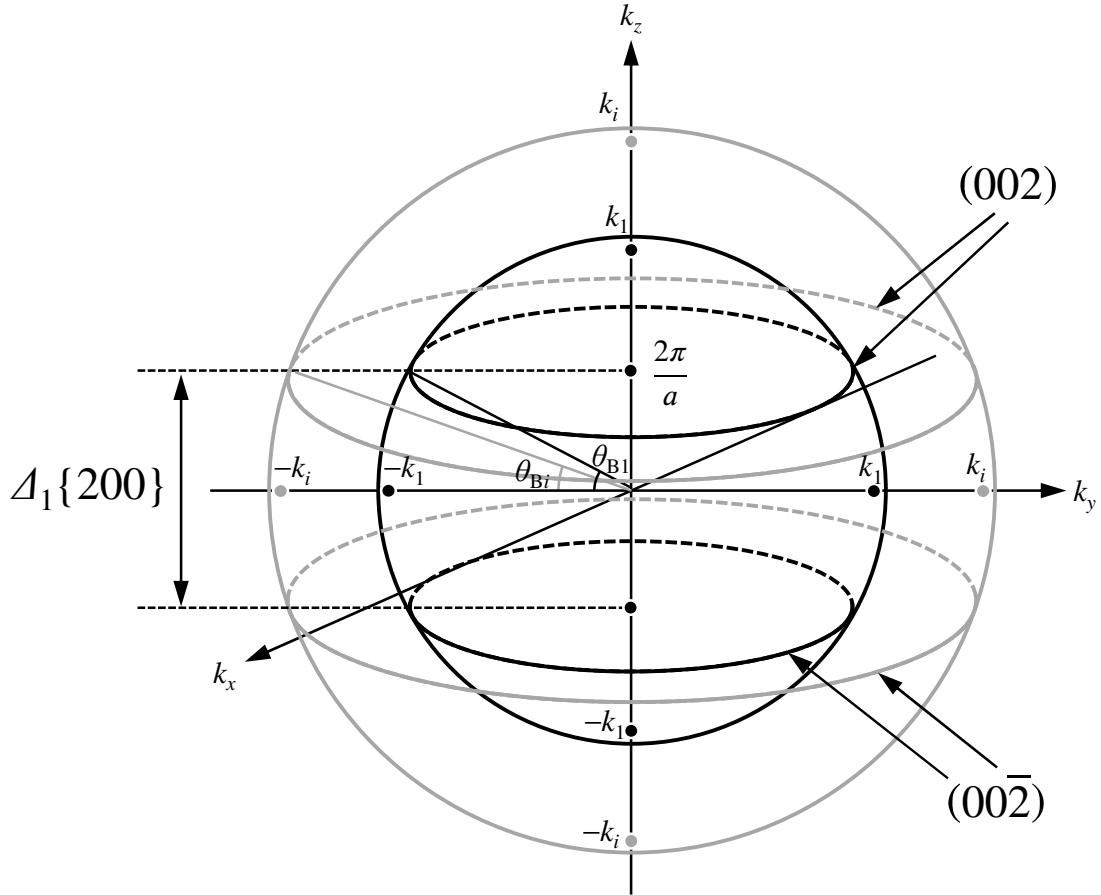
式(3-3)は θ, ϕ の関数で表わすと,

$$2k_i \left(\frac{2\pi h}{a} \sin \theta \cos \phi + \frac{2\pi k}{a} \sin \theta \sin \phi + \frac{2\pi l}{a} \cos \theta \right) = \left(\frac{2\pi h}{a} \right)^2 + \left(\frac{2\pi k}{a} \right)^2 + \left(\frac{2\pi l}{a} \right)^2.$$

この方程式を満たす θ, ϕ のとき, 強い回折が生じて, 定在波線が現れる.

以上の計算結果から, 定在波線が現れる角度 (θ, ϕ) は, 入射 X 線の波数 k_i , 結晶の格子定数 a , そして晶系によって決まることが分かる. すなわち, 定在波線のパターンはドーパントの置換サイトに依存しない.

次に、(002)反射と(00 $\bar{2}$)反射の場合のホログラム球と定在波線の関係を下図に示す。



k_i は入射 X 線の波数. k_1 は $E_1=7.00$ keV における波数の大きさ.

(002)反射による X 線定在波線と(00 $\bar{2}$)反射による X 線定在波線の間隔 $\Delta_1\{200\}$ は、
図より、

$$\Delta_1\{200\} = 2 \frac{2\pi}{a} = \frac{4\pi}{a}$$

で、入射 X 線のエネルギーに依存しない。

各エネルギーのホログラム球の半径を揃えて表示する場合、入射 X 線の波数を k_1/k_i 倍するので、球の半径を揃えたときの見かけ上の間隔 $\Delta_i\{200\}$ は、

付録

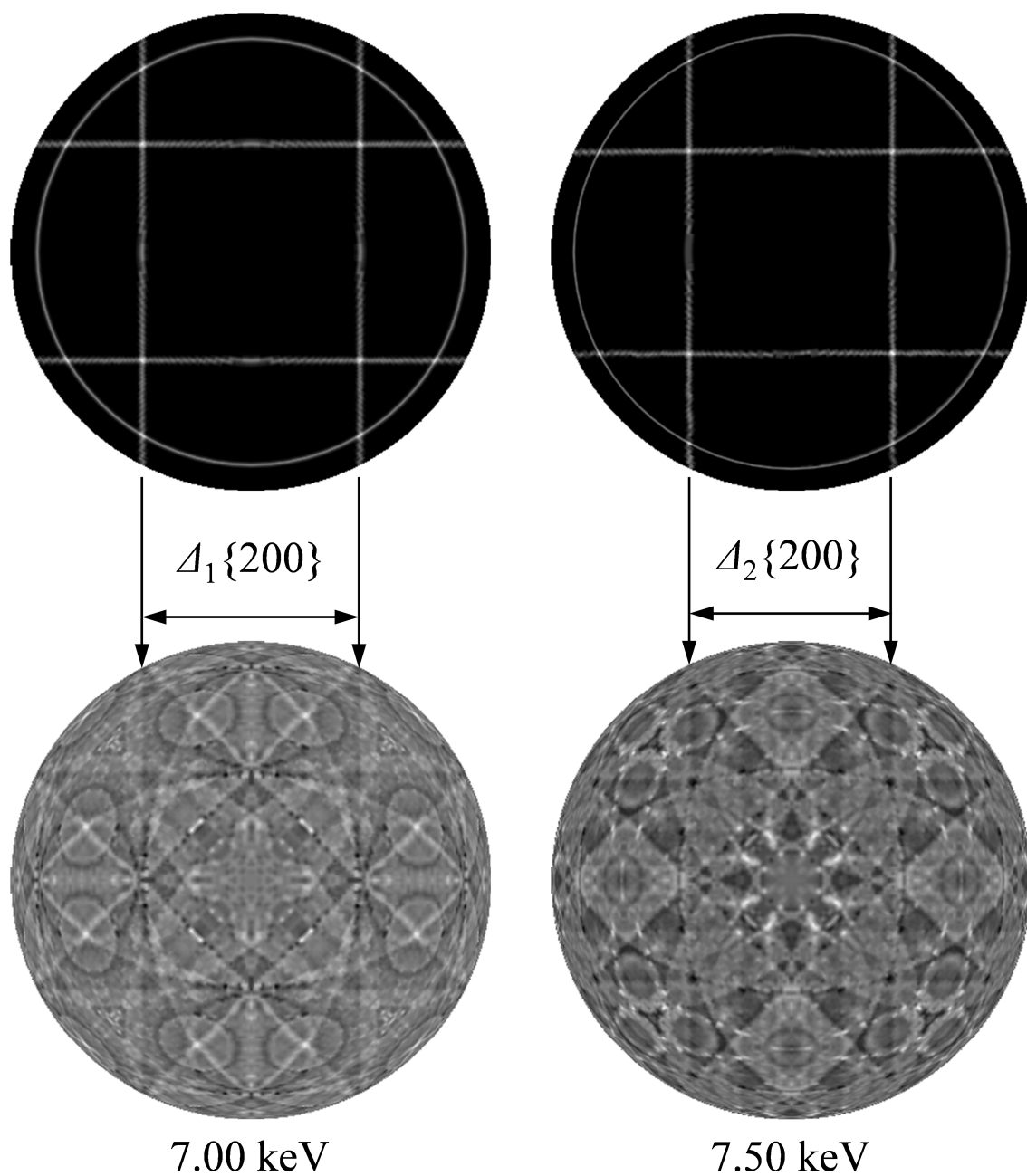
$$\Delta_i\{200\} = \frac{4\pi}{a} \frac{k_1}{k_i}.$$

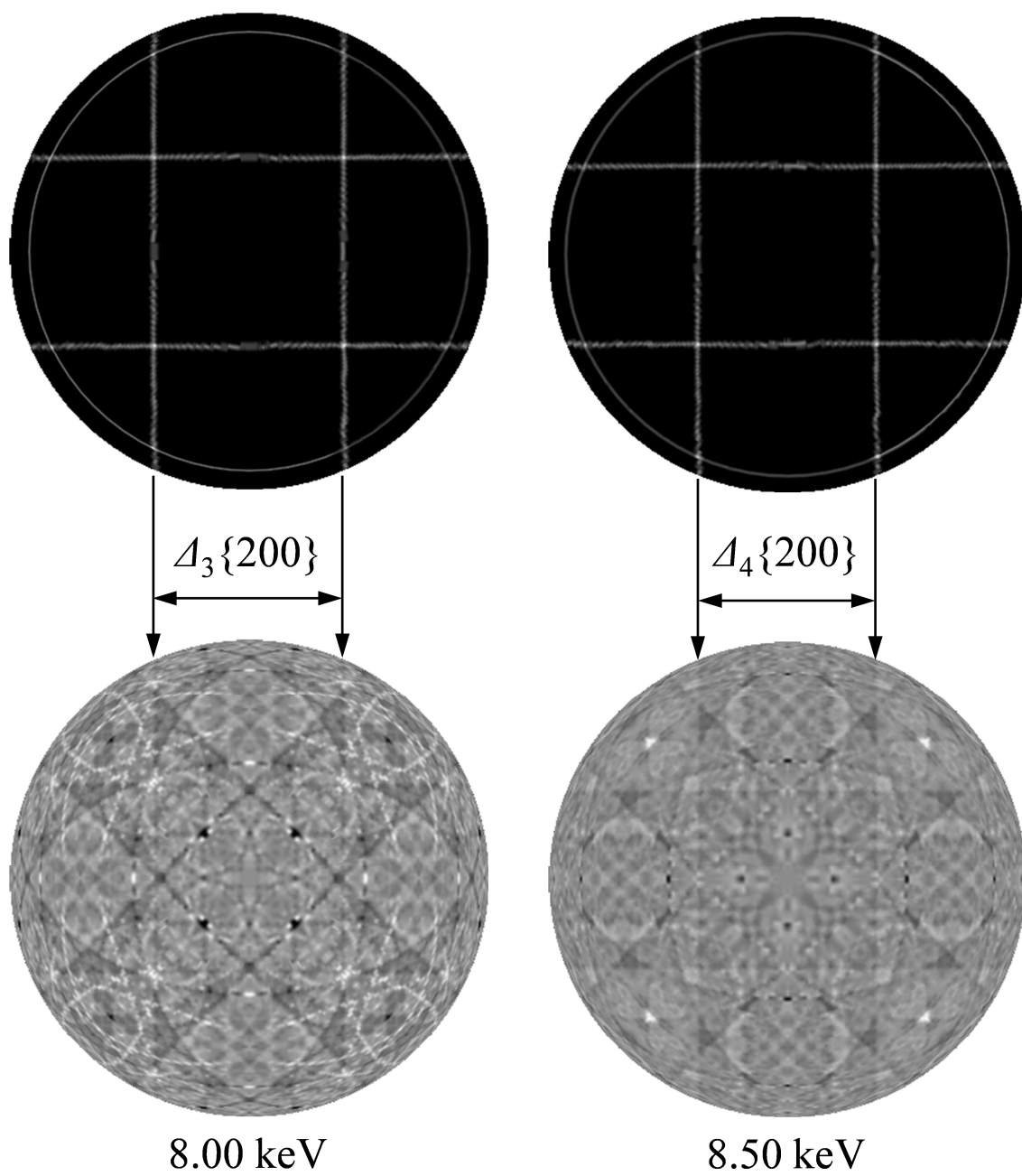
以下の表に n, E_i, k_i , 見かけ上の $\Delta_i\{200\}$ の値をまとめる.

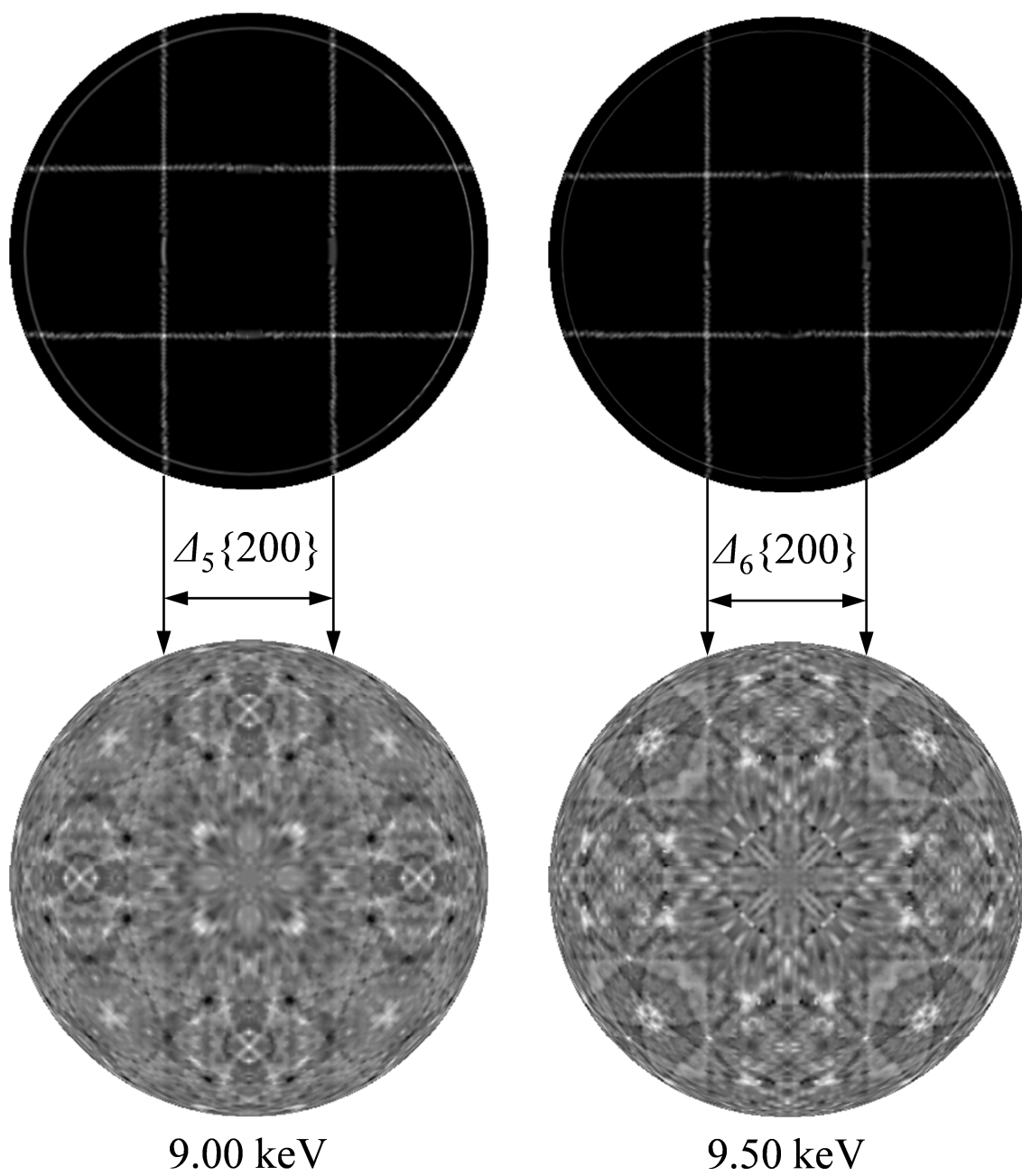
表. 見かけ上の $\Delta_i\{200\}$ の値

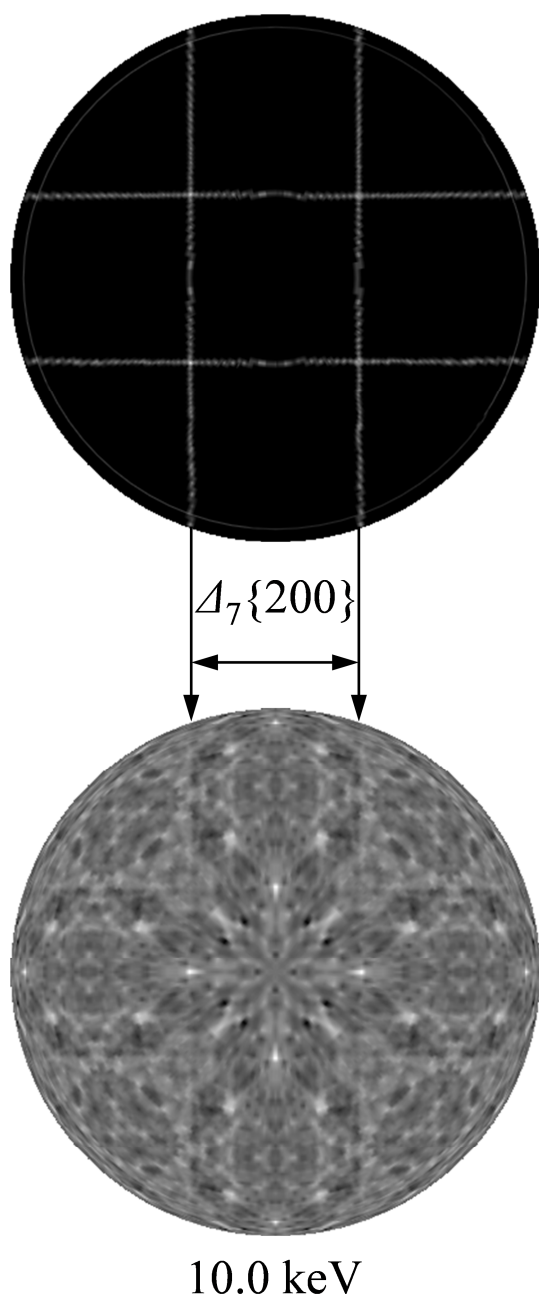
i	E_i/keV	$k_i/\text{\AA}^{-1}$	球の半径を揃えた時の見かけ上の $\Delta_i\{200\}/\text{\AA}^{-1}$
1	7	3.55	3.22
2	7.5	3.80	3.00
3	8	4.05	2.81
4	8.5	4.31	2.65
5	9	4.56	2.50
6	9.5	4.81	2.37
7	10	5.07	2.25

また，球の半径を揃えたときのホログラムと定在波線の位置関係の図を以下に並べる．

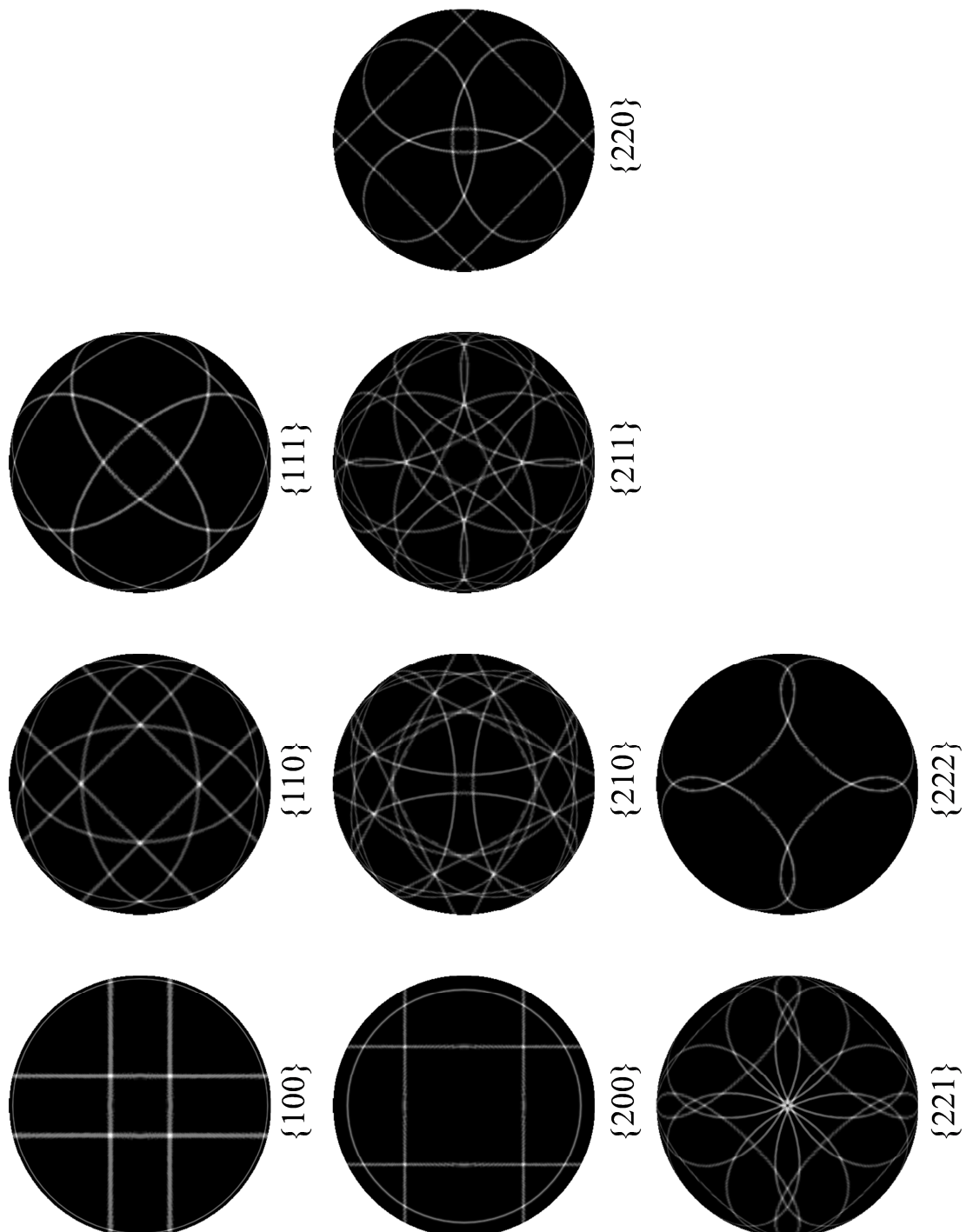


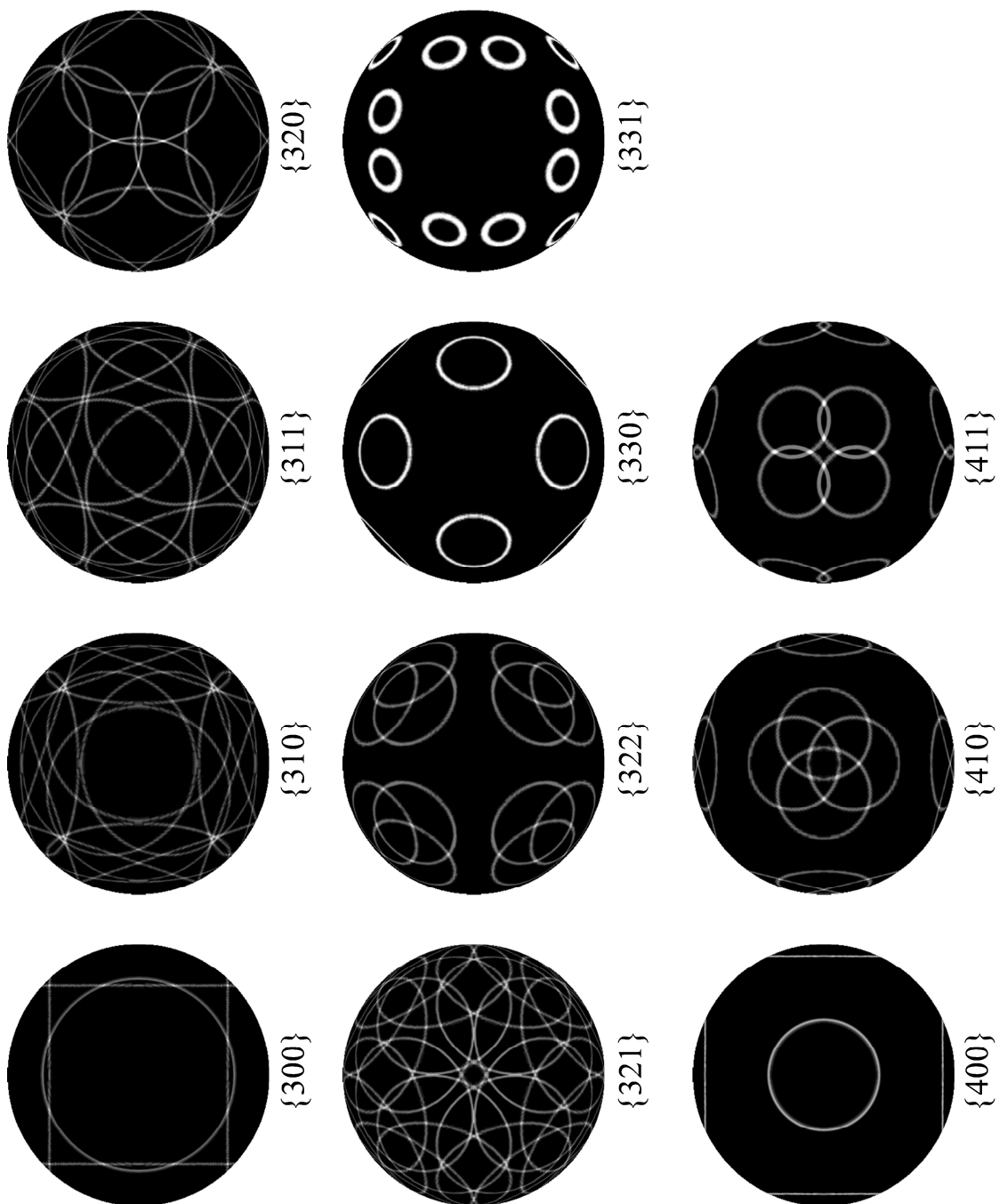






次に、式(3-3)から、7 keV で計算した様々な定在波線のパターンを以下にまとめる。





付録4：ホログラム振動のパワースペクトルのカットオフの導出

ホログラム振動のパワースペクトルのカットオフ l_{cutoff} を表す本文中の式(6)は、筆者が導出して文献 [22]（主論文(2)）において発表した。尾崎先生は、式(6)を「戎の式」と呼んで喜んで下さった。

はじめに、 j th 原子のホログラム振動 $\chi_j(k, \theta, \phi)$ の振動数を定義する。ホログラム振動

$$\chi_j(k) = -2 \frac{r_e}{r_j} f_j(k, \theta_j) \sin^2 \psi_j \cos(-kr_j \cos \theta_j + kr_j)$$

の位相

$$-kr_j \cos \theta_j + kr_j$$

を θ_j で微分すると、

$$\frac{d}{d\theta_j} (-kr_j \cos \theta_j + kr_j) = kr_j \sin \theta_j$$

となる。これは、瞬時角周波数 $\omega(\theta_j)$ で、ホログラム振動の振動数を $\nu(\theta_j)$ と書くと、

$$\omega(\theta_j) = 2\pi\nu(\theta_j) = kr_j \sin \theta_j$$

となる。これを $\nu(\theta_j)$ について解くと、

$$\nu(\theta_j) = \frac{kr_j}{2\pi} \sin \theta_j \quad (*)$$

となる。これが、ホログラム振動 $\chi_j(k, \theta, \phi)$ の振動数 $\nu(\theta_j)$ である。この式は、ホログラム振動の振動数が θ_j に対して変調することを表している。

以上から、ホログラム振動の最大の振動数 ν_j^{max} は、

$$\nu_j^{\text{max}} = \frac{kr_j}{2\pi}$$

である。

次に、ホログラム振動のパワースペクトルのカットオフ l_{cutoff} を導出する。

ホログラム振動 $\chi_j(k, \theta, \phi)$ を球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ で級数展開するためには、

$\chi_j(k, \theta, \phi)$ の最大の振動数 v_j^{\max} 以下の振動数の $Y_l^m(\theta, \phi)$ を用いればよい. すなわち, $Y_l^m(\theta, \phi)$ の振動数を n_l と書けば,

$$n_l \leq v_j^{\max}$$

を満たす振動数 n_l の $Y_l^m(\theta, \phi)$ を用いれば, $\chi_j(k, \theta, \phi)$ を級数展開できる.

ここで, $Y_l^m(\theta, \phi)$ の振動数 n_l は,

$$n_l = \frac{l}{2} \left[\text{[回/180deg]} \right] = \frac{\frac{l}{2}}{180} \left[\text{[回/deg]} \right] = \frac{l}{360} \left[\text{[回/deg]} \right],$$

また, $\chi_j(k, \theta, \phi)$ の最大の振動数 v_j^{\max} は,

$$v_j^{\max} = \frac{kr_j}{2\pi} \left[\text{[回/rad]} \right] = \frac{kr_j}{2\pi} \times \frac{\pi}{180} \left[\text{[回/deg]} \right] = \frac{kr_j}{360} \left[\text{[回/deg]} \right]$$

である.

よって, v_j^{\max} と等しい n_l のときの l を $l = l_{\text{cutoff}}$ と書けば,

$$\begin{aligned} n_{l_{\text{cutoff}}} &= v_j^{\max} \\ \frac{l_{\text{cutoff}}}{360} &= \frac{kr_j}{360} \end{aligned}$$

となり, l_{cutoff} は,

$$l_{\text{cutoff}} = kr_j$$

となる. これがホログラム振動 $\chi_j(k, \theta, \phi)$ のパワースペクトルのカットオフである.

ホログラム振動 $\chi_j(k, \theta, \phi)$ は, $l \leq l_{\text{cutoff}} = kr_j$ の $Y_l^m(\theta, \phi)$ で級数展開することができる.

カットオフ l_{cutoff} は, 入射 X 線の波数 k が大きいほど, また, j th 原子の La からの距離 r_j が大きいほど大きくなる.

半径 r_c の球状のクラスターモデルの場合, j th 原子の La からの最大の距離は $r_j = r_c$ である. よって, クラスターモデルのときのカットオフ l_{cutoff} は,

$$l_{\text{cutoff}} = kr_c \tag{6}$$

となる.

発表論文リスト

主論文 (2 編)

- (1) Local Structure Analysis of Lanthanum-Doped Strontium Titanate by Means of X-Ray Fluorescence Holography.

Y. Ebisu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, and T. Ozaki,

Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **40**, 355-358 (2015).

DOI <https://doi.org/10.14723/tmrsj.40.355>

- (2) Cluster Size Effect of X-Ray Fluorescence Hologram Simulation Using $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$.

Y. Ebisu, T. Matsushita, N. Happo, and T. Ozaki,

Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **44**, 75-78 (2019).

DOI <https://doi.org/10.14723/tmrsj.44.75>

関連論文 (4 編)

- (1) X-Ray Fluorescence Holographic Study on High-Temperature Superconductor $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$.
Y. Ideguchi, K. Kamimura, K. Kimura, S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, Y. Ebisu, T. Ozaki, J. R. Stellhorn, M. Suzuki, H. Okazaki, A. Yamashita, and Y. Takano,
Z. Phys. Chem., **230**, 489-498 (2016).
- (2) Impurity Position and Lattice Distortion in a Mn Doped Bi_2Te_3 Topological Insulator Investigated by X-Ray Fluorescence Holography and X-Ray Absorption Fine Structure.
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,
Phys. Rev. B, **96**, 214207-1-12 (2017).
- (3) Improvement of Graphite Crystal Analyzer for Light Elements on X-Ray Fluorescence Holography Measurement.
N. Happo, T. Hada, A. Kubota, Y. Ebisu, S. Hosokawa, K. Kimura, H. Tajiri, T. Matsushita, and K. Hayashi,
Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 058006-1-3 (2018).
- (4) Local Structural Analysis of In-Doped Bi_2Se_3 Topological Insulator Using X-Ray Fluorescence Holography.
K. Kimura, K. Hayashi, L. V. Yashina, N. Happo, T. Nishioka, Y. Yamamoto, Y. Ebisu, T. Ozaki, S. Hosokawa, T. Matsushita, and H. Tajiri,
Surf. Interface Anal., **51**, 51-55 (2019).