

博士學位論文

内容の要旨
および
審査結果の要旨
第14号

平成30年度
広島工業大学

は し が き

本編は、学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第8条による公表を目的として、
本学において博士の学位を授与した者の『論文内容の要旨および論文審査結果の要旨』
を収録したものである。

目 次

課程博士

【工学系研究科】

(学位記番号)	(学位の種類)	(氏名)	(論文題目)	(頁)
甲第17号	博士(工学)	戎 佳宏	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	... 1

氏名	戎 佳宏
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	甲第 17 号
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 16 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	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
論文審査委員	【主査】 教授 尾崎 徹 教授 小松 正雄 教授 日野 実 教授 山本 愛士

内容の要旨

立方晶系ペロブスカイト型構造を持つ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) の放射光を利用して $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の蛍光 X 線ホログラフィー実験を行うことにより、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、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研究している。

第 1 章の序論では、本研究に関連した、 SrTiO_3 結晶と $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ 結晶の物性研究が紹介されている。それらを動機として、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ことが述べられている。また、それを実現する実験方法として蛍光 X 線ホログラフィーを採用した経緯が述べられている。

第 2 章では、蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) の原理が述べられている。とくに、SPring-8 において La $L\gamma_1$ 線を利用したインバースモードの XFH 実験 (La $L\gamma_1$ XFH) をエネルギーが $E=7.00$ keV から 10.00 keV の 7 つの入射 X 線で行い、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が具体的に述べられている。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、が述べられている。

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 線ホログラムが示されている。また、それらをフーリエ変換することによって 3 次元的に再生した原子像が示さ

れている。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(La)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%長いことが示されている。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つたことが述べられている。

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つて、その La L_{γ_1} XFH のシミュレーションを行つたことが述べられている。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 $r_c=10 \text{ \AA}$ から 200 \AA まで 11 個作り、XRD で得た平均の格子定数を持たせている。

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られた蛍光 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が明瞭な r_c 変化を示すことが述べられている。それらを、 7.00 keV の入射 X 線で実測したホログラムとそのパワースペクトルと、それぞれ比較している。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、 $r_c=200 \text{ \AA}$ のクラスターモデルを使う必要があることが分かつた。これは、同時に、実験結果が La 原子から少なくとも 200 \AA 離れた原子の情報を含んでいることを示している。実際、 $r_c=200 \text{ \AA}$ 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られた蛍光 X 線ホログラムのエネルギー変化と 3 次元的な原子像は実験結果をよく再現していた。

第 6 章では、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La L_{γ_1} XFH の実験から得られた 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が考察されている。 SrTiO_3 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 原子と同時にドーブされた電子が 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ために誘電率が大きい値を持つ。その結果、ドーブされた電子を束縛するクーロン力が弱くなり、Ti-3d が伝導帯の底へ入つて、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、 R_{25} モードがソフト化して 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、と説明している。さらに、本研究の成果をもとにして、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ナノ結晶の構造と、その電子伝導性と構造相転移への影響を研究する方法が提案されている。

第 7 章には、本研究の成果がまとめられている。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 3 次元局所構造は、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温度の上昇の双方に強い影響を与えていることが結論されている。

審査結果の要旨

本申請者は、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ 結晶の La $L\gamma_1$ 線を用いた蛍光 X 線ホログラフィー (La $L\gamma_1$ XFH) 実験を SPring-8 において行い、La 原子のまわりの 3 次元局所構造を得た。その結果をもとにして、La 原子はペロブスカイト型構造の Sr サイトに置換されており、La-Sr(La) 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。この内容は、主論文 1 として公表されている。^{*} 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 $L\gamma_1$ 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を得た。それらを実験結果と比較して、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。この内容は、主論文 2 として公表される。^{**} La $L\gamma_1$ 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、結晶が金属的な電子伝導性と同時に高い構造相転移温度を持つことを物性物理学の立場から説明することに成功した。さらに、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ナノ結晶の構造と電子伝導性と構造相転移の関係を調べる方法を提案した。これらの考察は、本博士論文によって初めて報告されたオリジナルな内容である。

以上の研究成果は、日本 MRS の学術論文誌に筆頭著者としてまとめた主論文 1 と 2 によって公表し、国際学会においても 2 回発表している。さらに、他物質の蛍光 X 線ホログラフィーの共同研究者として学術論文誌に関連論文 4 編を公表している。したがって、本論文が博士学位論文として十分な内容と価値を有することを審査員が一致して認めた。

博士学位論文の公聴会は、2019 年 3 月 1 日 (金)、広島工業大学、NX-1010 号教室に大勢の教員の参加を得て開催された。講演は工夫されて分かり易かったことから、質疑応答が活発に行われた。同時に、最終試験として博士論文審査と学識確認のための試問が行われたが、いずれについても受け答えが明快であり、申請者が十分な学識を持つことが確認された。その後開催された論文審査委員会において、本博士論文は高く評価され、審査委員全員が一致して、本申請者は博士 (工学) の学位を授与される資格を有すると判定した。

*主論文 1 : [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 : [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 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ ’

博士学位論文内容の要旨および審査結果の要旨第14号

平成31年4月1日発行

発行 広島工業大学
大学院 工学系研究科

編集 広島工業大学 学務部
〒731-5193 広島市佐伯区三宅2丁目1-1
TEL 082-921-3121